Organorhenium-Komplexe: Synthese und Reaktivität gegenüber weißem Phosphor und *tert*-Butylphosphaalkin

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Guido Schmitt
aus Besch/Mosel

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. O. J. Scherer
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. Juli 2001

Kaiserslautern 2001

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern am 5. Juli 2001 als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

Prüfungskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H.-G. Kuball
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Preuss

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis Juli 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer am Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer, für den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas, für die Begeisterungsfähigkeit und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann danke ich für die spontane Übernahme der Erstberichterstattung.

Meinen Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
amu	atomic mass unit
AT	Austrittstemperatur
ber.	berechnet
^{t}Bu	*tert*-Butylrest
bzg.	bezogen auf
COSY	2D-correlated spectroscopy
Cp	^{5}-Cyclopentadienyl-Ligand
Cp*	^{5}-Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand
Cp''	^{5}-1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Ligand
^{4}Cp	^{5}-1,2,3,4-Tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl-Ligand
Cp^{R}	alkylsubstituierter ^{5}-Cyclopentadienyl-Ligand
DEPT	Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer
EI	Elektronenstoß-Ionisation
gef.	gefunden
IR	Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Me	Methylrest
L_n	zu spezifizierende Liganden
o. g.	oben genannten
PE	Petrolether
PSE	Periodensystem der Elemente
Ph	Phenylrest
^{i}Pr	*iso*-Propylrest
QT	Quellentemperatur
R	zu spezifizierender Rest
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
TDF	Deutero-Tetrahydrofuran (d_8-THF)
THF	Tetrahydrofuran als Solvens
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan

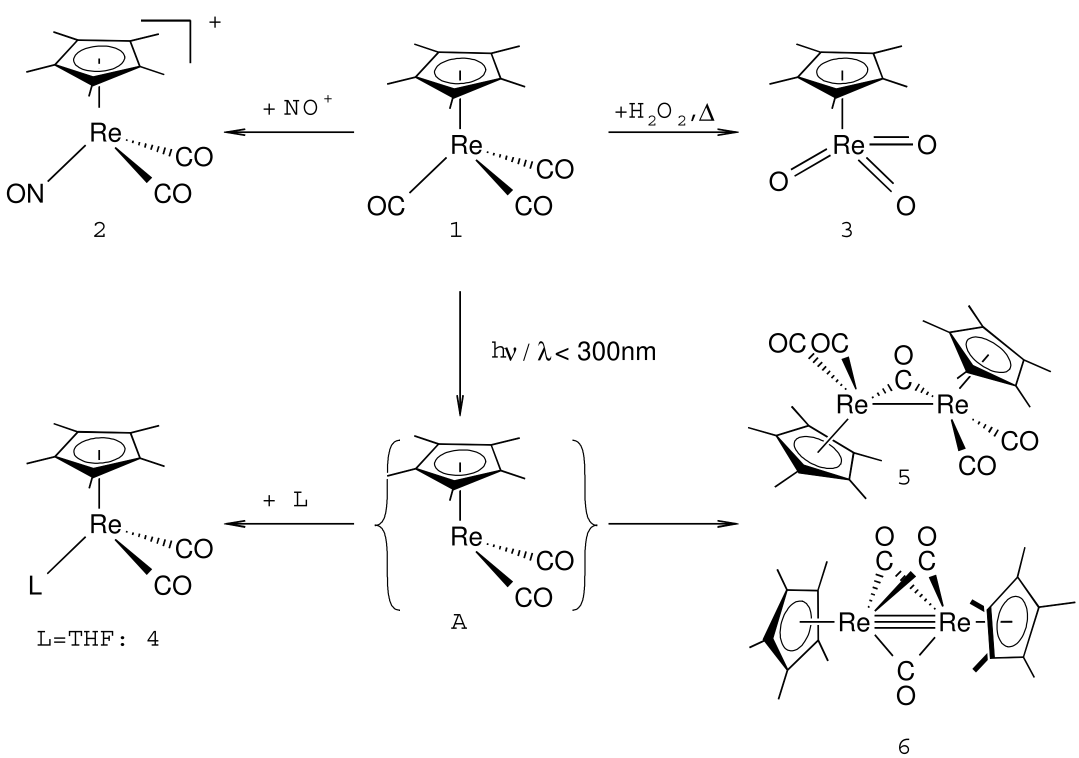
ÜM	Übergangs-Metall
VE	Valenzelektronen

1 Einleitung

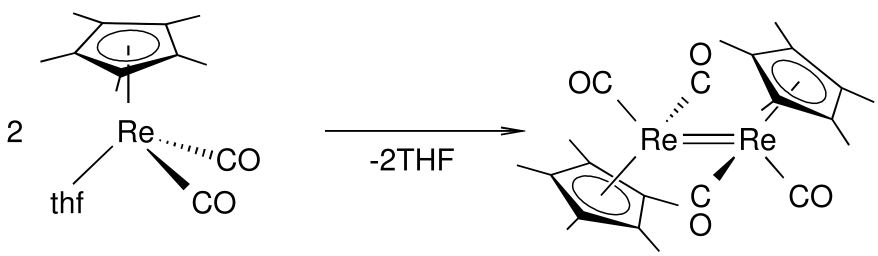
1.1 Cyclopentadienylkomplexe des Rheniums

Obwohl *Mendelejeff* bereits 1871 die Existenz des „Dwi-Mangans" (Rhenium) voraussagte, wurde es erst 1925 röntgenspektroskopisch nachgewiesen.[1] Drei Jahre später wurde es als letztes der natürlich vorkommenden Elemente in Substanz isoliert und charakterisiert.[1,2] Seit Beginn der fünfziger Jahre ist Rhenium Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in der metallorganischen Chemie.[3]

Die von *Gladysz* und Mitarbeitern optimierte Synthese des luft- und thermostabilen Tricarbonylpentamethylcyclopentadienylrheniums 1 in fast quantitativer Ausbeute[4] machte den Halbsandwichkomplex 1 zu einer wichtigen Ausgangsverbindung für die Untersuchung der metallorganischen Chemie des Rheniums. Die Abspaltung einer Carbonylgruppe kann sowohl thermisch (beispielsweise mit Nitrosyl-Kationen)[4] als auch photochemisch erfolgen, wobei zunächst das 16VE-Fragment {Cp*Re(CO)$_2$} A gebildet wird, welches in Donorlösungsmitteln abgefangen werden kann. In einer nachgeschalteten Dunkelreaktion läßt sich der Lösungsmittel-Ligand (meist Tetrahydrofuran) durch zahlreiche Zweielektronendonoren substituieren.[z. B.: 5,6,7,8,9]

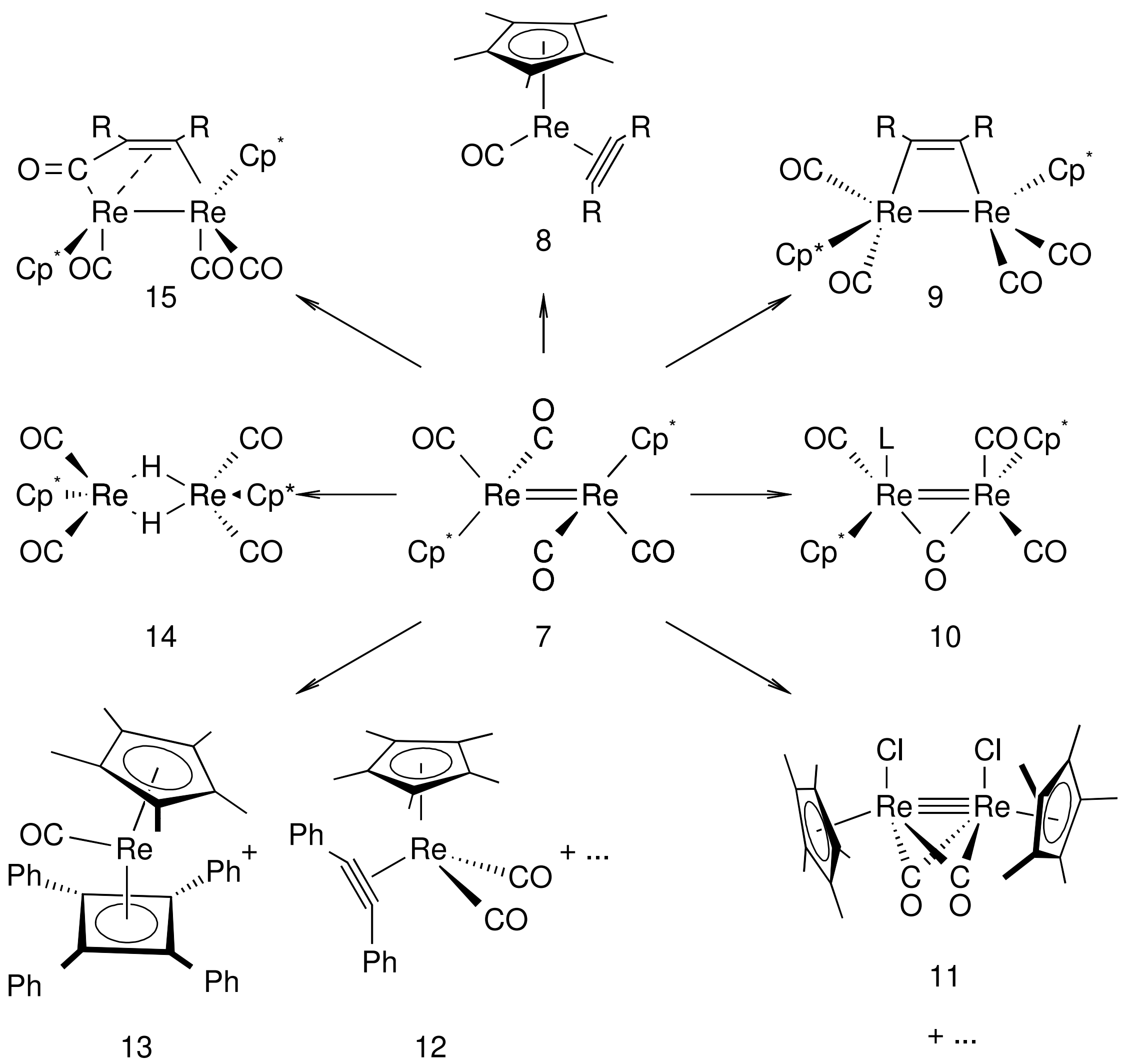


In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wird bei Bestrahlung des Halbsandwichkomplexes 1 die Bildung der Zweikernkomplexe 5 und 6 beobachtet.[10] Vollständige Decarbonylierung gelingt thermisch mit Wasserstoffperoxid und photochemisch im Luftstrom unter Bildung von [Cp*ReO_3] (3).[2,11] Dieser Trioxo-Komplex gehört zur Klasse der Rhenium-organischen Verbindungen in hohen Oxidationsstufen, die ein vielversprechendes katalytisches Potential vermuten lassen.[2]
Aus dem bei der Bestrahlung des Halbsandwichkomplexes 1 in THF als Hauptprodukt anfallenden und in Substanz isolierbaren [Cp*$(OC)_2$Re(thf)]-Komplex (4)[12] kann der Rhenium-Zweikernkomplex 7 mit formaler Doppelbindung generiert werden.[12,13] Die Bildung von 7 kann mit formaler Dimerisierung des 16VE-Fragmentes A erklärt werden.[14,15]



4 7

Die Rhenium-Rhenium-Doppelbindung zeichnet sich durch recht hohe thermische Stabilität einerseits und hohe kinetische Labilität andererseits aus.[14] Die extreme Reaktivität von 7 wird durch Additionsreaktionen an die Metallzentren bestimmt. Während die Doppelbindung spontan Wasserstoff unter Bildung des Dirheniumdihydrids 14 addiert,[14] addieren Nucleophile L (z.B. L = CO, PMe_3 und MeCN) an nur ein Metallzentrum.[12,16] Das Additionsverhalten von Alkinen an die Rhenium-Rhenium-Doppelbindung wurde von *Casey* und Mitarbeitern eingehend untersucht. Je nach Substituentenmuster an der C-C-Dreifachbindung werden Dimetallacyclopentenone, Dimetallacyclobutene oder Halbsandwichkomplexe mit side-on-Koordination erhalten.[16,17] Durch die Umsetzung von 7 mit Diphenylacetylen gelang *Ehses* aus unserer Arbeitsgruppe u. a. die Synthese von 13, dem ersten Cp^R-Rhenium-Carbonylkomplex mit einem Cyclobutadienderivat als 4π-Elektronen-Donor-Ligand.[13] Der sich bei der Zersetzung von 7 in Methylenchlorid/Hexan-Gemischen bildende Dichlorokomplex 11 ist als Beispiel eines recht seltenen zweikernigen Re(II)-Komplexes mit Cp^R- und CO-Liganden zu nennen.[18]



Auch wenn die genannten Beispiele nur einen kleinen Einblick in die Chemie der Rhenium-Rhenium-Doppelbindung geben, so demonstrieren sie doch eindrucksvoll deren Reaktionsvielfalt.

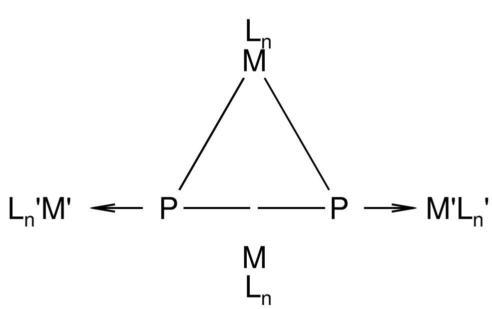
1.2 P_n-Komplexe des Rheniums

In den letzten zwanzig Jahren hat das Forschungsgebiet der koordinationschemischen Stabilisierung „nackter“ P_n - Liganden (allg. E_n mit E = P, As, Sb, Bi) eine rasante Entwicklung erfahren. Unter Komplexen mit „nackten“ P_n - Liganden versteht man solche, in denen substituentenfreie P-Atome direkt an das Übergangsmetallfragment gebunden sind. Bewährte Konzepte zum Verständnis der Struktur und Bindungsverhältnisse dieser Verbindungsklasse sind das Isolobalprinzip sowie die Schrägbeziehung Kohlenstoff ↔ Phosphor im PSE.

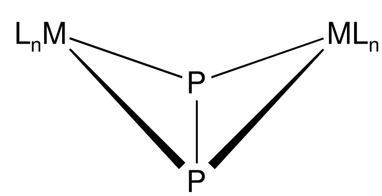
Während aus den Gruppen 3 bis 6 sowie 8, 9 und 10 zahlreiche Beispiele homometallischer Komplexe mit nackten P_n-Liganden charakterisiert sind, waren solche Koordinationsverbindungen mit Metallen der 7. Gruppe bis vor wenigen Jahren nicht bekannt. [19,20,21,22]

1.2.1 P_2-Komplexe des Rheniums[13,23]

Die Koordinationsmöglichkeiten von P_2-Liganden mit Übergangsmetallkomplex-Fragmenten (L_nM) sind sehr vielfältig. Mit 15VE-Fragmenten werden bevorzugt Tetrahedrane mit P_2M_2-Gerüst gebildet. Der side-on koordinierte Diphosphor-Ligand fungiert formal als vier-Elektronen-Donor, durch zusätzliche end-on-Koordination eines oder zweier 16VE-Fragmente kann der P_2-Ligand als Sechs- bzw. Acht-Elektronen-Donor wirken.[19,20,21]



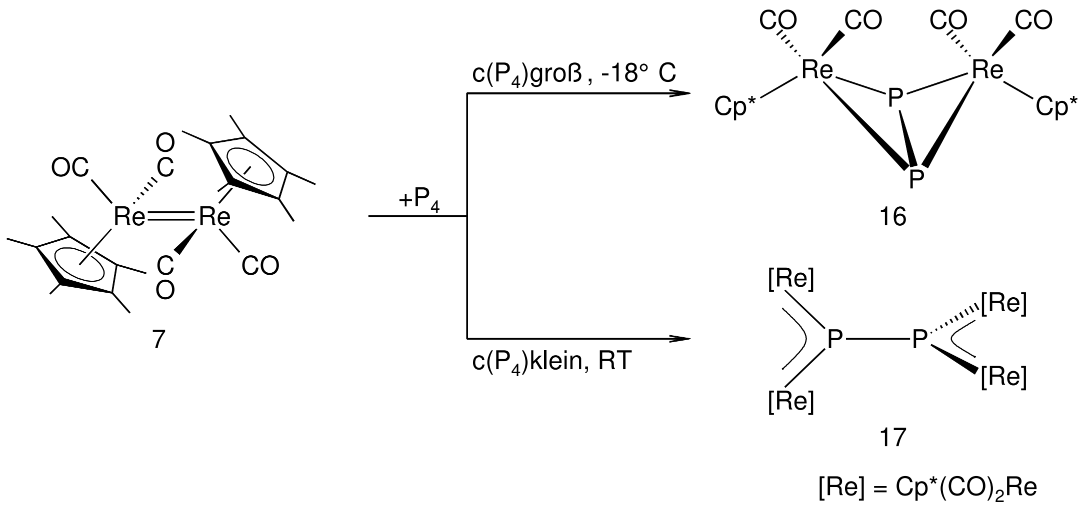
B



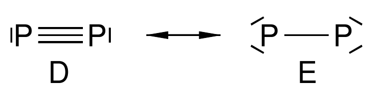
C

Weitaus seltener ist Strukturtyp C mit P_2M_2-Schmetterlingsgerüst. Durch Umsetzung von 7 mit weißem Phosphor gelang *Ehses* die Darstellung des ersten P_2M_2-Butterfly-

Komplexes, bei dem zwei 16VE-Übergangsmetallkomplexfragmente die Flügelspitzen besetzen. Bei allen anderen bekannten P_2M_2-Komplexen mit Schmetterlingsgerüst werden die Flügelspitzen mit 14VE-Fragmenten besetzt.[13] Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang *Ehses* darüber hinaus die Synthese des Diphosphinidens 17.[23]

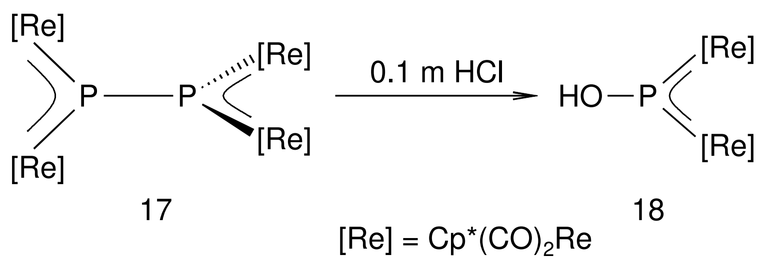


Während der P_2-Ligand in der Butterflystruktur von 16 side-on koordiniert ist (P_2 als formaler vier-Elektronen-Donor), wird beim Diphosphinidenkomplex 17 die ungewöhnliche Grenzstruktur E des P_2-Moleküls stabilisiert.

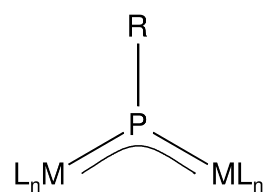


1.2.2 Phosphinidenkomplexe des Rheniums

Als Beispiel für die interessante Folgechemie der P_2-Komplexe des Rheniums sei die Bildung des Hydroxyphosphinidenkomplexes 18 durch saure Hydrolyse des komplexchemisch stabilisierten Diphosphinidens 17 genannt.[24]



Strukturell zeichnen sich binukleare Phosphiniden-Komplexe durch trigonal-planare Geometrie am Phosphoratom sowie durch kurze Metall-Phosphorabstände (Mehrfachbindungsanteile) aus. Die μ_2-RP Gruppierung ist Teil des ungesättigten Systems F, dessen Bindungsverhältnisse mit dem MO-Modell erklärt werden können (σ-Hinbindung durch die beiden lone-pairs des P-Atoms, π-Rückbindung durch Wechselwirkung der gefüllten Metall-d-Orbitale mit dem leeren p-Orbital des sp^2-hybridisierten Phosphoratoms).[25]

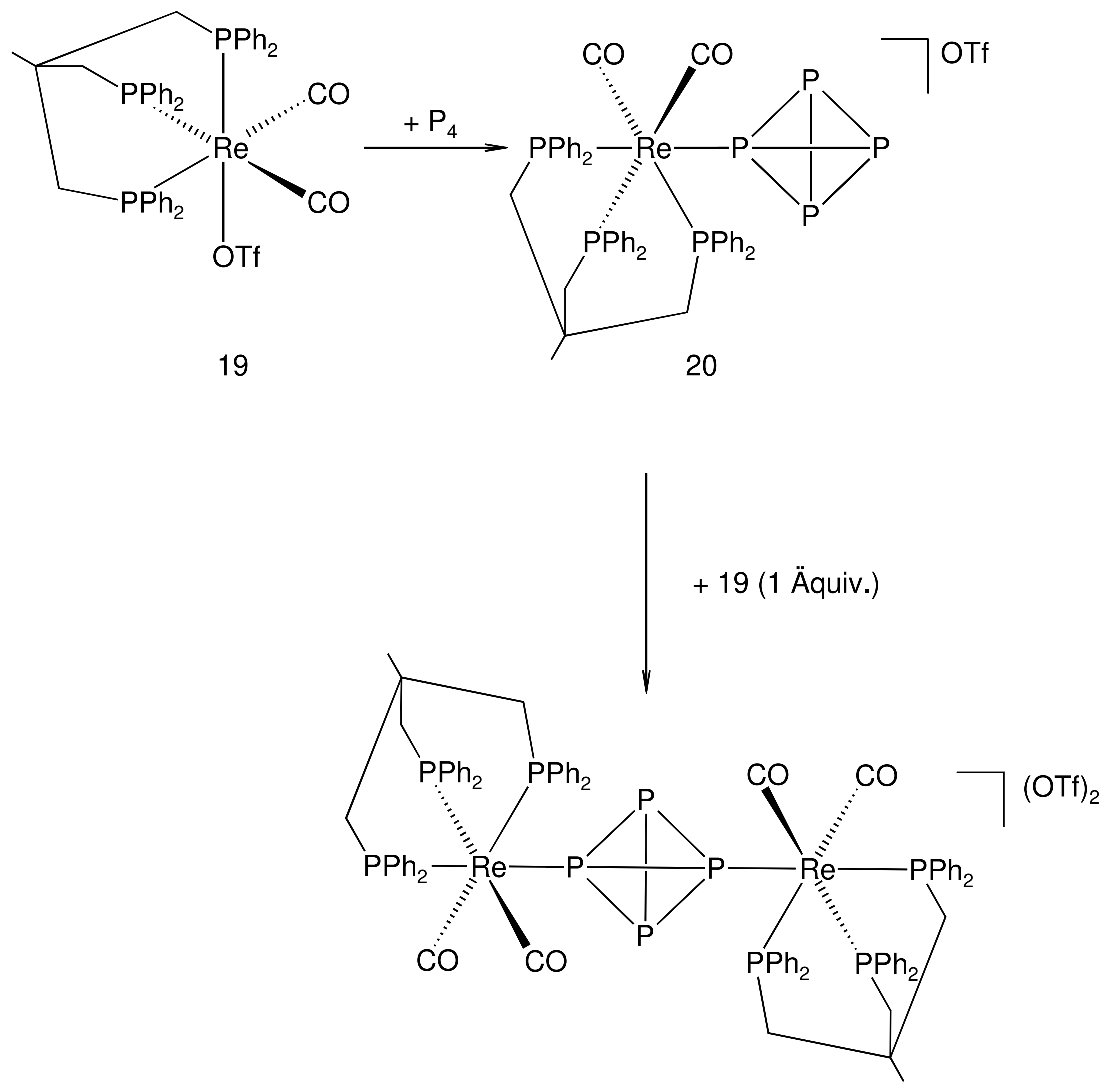


F

Häufig anzutreffende Übergangsmetallkomplexfragmente sind 16VE-Fragmente der mittleren und späteren Übergangsmetalle, aber auch Komplexfragmente der Elemente Uran und Zirkonium.[25]

1.2.3 Tetraphosphorkomplexe des Rheniums

Ein recht seltenes Beispiel für die komplexchemische Stabilisierung eines P_4-Tetraeders in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplex-Fragmenten wurde von *Peruzzini* beschrieben. Ihm gelang die Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung der ein- bzw. zweikernigen Tetraphosphor-Komplexe 20 und 21, in denen das P_4-Tetraeder als terminaler bzw. als verbrückender Ligand fungiert.[26]



19 20 21

2 Problemstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten zunächst neue Cyclopentadienyl-Rhenium-Carbonyl-Komplexe synthetisiert und dann auf ihre Reaktivität gegenüber weißem Phosphor geprüft werden.
Das Produktbild dieser Reaktionen sollte mittels spektroskopischer und strukturanalytischer Untersuchungen aufgeklärt werden.

In vorangegangenen Untersuchungen wurde der Rhenium-Zweikernkomplex 7 erstmals auf seine Reaktivität gegenüber dem *tert*-Butylphosphaalkin getestet.[27] Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war daher die Aufklärung des Produktbildes dieser Reaktion sowie die Untersuchung der Reaktivität anderer Rhenium-Komplexe gegenüber Phosphaalkinen.

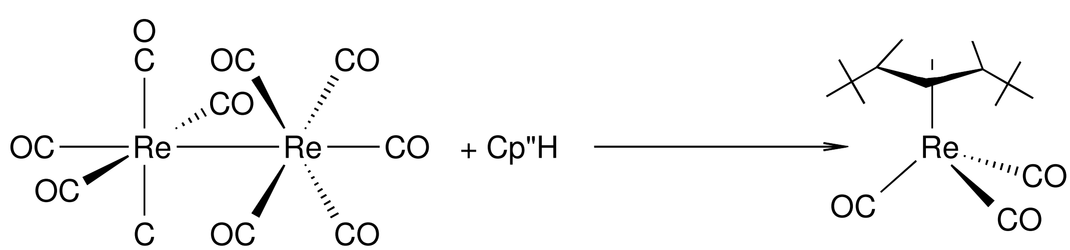
Im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes am ISSECC-CNR, Florenz, sollte die Reaktivität der neuen Komplexe des Typs [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] erstmals untersucht werden.

3 Synthese neuer Cyclopentadienyl-Rhenium-Carbonyl-Komplexe

Die komplexchemische Stabilisierung von nackten Phosphor-Liganden in der Koordinationssphäre von Cp^R-Übergangsmetall-Fragmenten ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in unserem Arbeitskreis.[19,20,21,22] Hierbei zeigt sich, daß durch die Variation des Cyclopentadienyl-Liganden sowohl die Reaktivität von Cp^R-Komplexen gegenüber weißem Phosphor oder anderen P_n-Quellen als auch das Produktbild solcher Umsetzungen maßgeblich beeinflußt und verändert werden kann.
Für die komplexchemische Stabilisierung von P_n-Liganden in der Koordinationssphäre von Cp^R-Rhenium-Fragmenten ist bislang nur der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand zum Einsatz gekommen. Die Synthese neuer Cp^RRe-Komplexe sowie die Untersuchung von deren Reaktivität gegenüber weißem Phosphor ist daher naheliegend.

3.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Rhenium-Tricarbonyl (22)

Eine Suspension aus $[Re_2(CO)_{10}]$ und einem dreifachen Überschuß an 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien wird auf 150 °C erhitzt. Innerhalb von fünf Stunden wird die Temperatur auf 220 °C erhöht und so lange gehalten, bis die Kohlenmonoxid-Entwicklung zum Stillstand gekommen ist. Der nach Abkühlung auf Raumtemperatur verbleibende kristalline Rückstand wird mehrmals mit kaltem Hexan gewaschen und liefert $[Cp''Re(CO)_3]$ (22) als weißes, mikrokristallines Pulver in fast quantitativer Ausbeute.



22

3.1.1 Charakterisierung von [Cp''Re(CO)$_3$] (22)

3.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Die Rhenium-Einkernverbindung 22 ist in unpolaren Solventien mäßig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und kann unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate bei Raumtemperatur ohne nachweisbare Zersetzung gelagert werden.

Im IR-Spektrum von [Cp''Re(CO)$_3$] (22) werden zwei intensive Carbonyl-Banden detektiert, die beim Wechsel von polaren zu unpolaren Solventien erwartungsgemäß zu höheren Wellenzahlen verschoben werden.

Lösungsmittel	$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]
Hexan	2022 (s), 1932 (vs)
Toluol	2017 (s), 1922 (vs)
Dichlormethan	2015 (s), 1918 (vs)

Tabelle 1: IR-Daten von [Cp''Re(CO)$_3$] (22) in verschiedenen Lösungsmitteln

3.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennt man ein Singulett bei δ = 1.00 ppm, welches den Protonen der beiden *tert*-Butylgruppen des Cyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden kann. Die Ringprotonen treten erwartungsgemäß bei tieferem Feld in Resonanz und zeigen das typische Aufspaltungsmuster.

δ [ppm]	Zuordnung
1.00 (s, 18H)	*tert*-Butylgruppen
4.61 (d, br, 2H)	Methinprotonen
5.09 (t, br, 1H)	Methinproton

Tabelle 2: ^{1}H-NMR-Daten von [Cp''Re(CO)$_3$] (22) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

Die $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR Daten sind nachfolgend zusammengefaßt. Alle Kohlenstoff-Atome zeigen die für sie typischen chemischen Verschiebungen und können mit Hilfe der Aufnahme eines DEPT(135)-Spektrums eindeutig zugeordnet werden. Im DEPT(135)-Spektrum zeigen primäre und tertiäre Kohlenstoffatome positive, sekundäre C-Atome negative Signale während quartäre C-Atome nicht detektiert werden.

δ [ppm]	Zuordnung
31.1	$\underline{C}(CH_3)_3$
32.0	$\underline{C}H_3$
80.9	$\underline{C}$-4/$\underline{C}$-5
82.0	$\underline{C}$-2
120.0	$\underline{C}$-1/$\underline{C}$-3
196.2	$\underline{C}O$

Tabelle 3: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Daten von [Cp"Re(CO)$_3$] (22) (C_6D_6, RT, 50.32 MHz)

3.1.1.3 Massenspektrometrie

Unter massenspektrometrischen Meßbedingungen ist das Molekül relativ stabil. Der Molekülionenpeak, bestätigt durch die Simulation des Isotopenmusters, stellt den Basispeak. Weitere ausgewählte charakteristische Fragmente zeigt Tabelle 4.

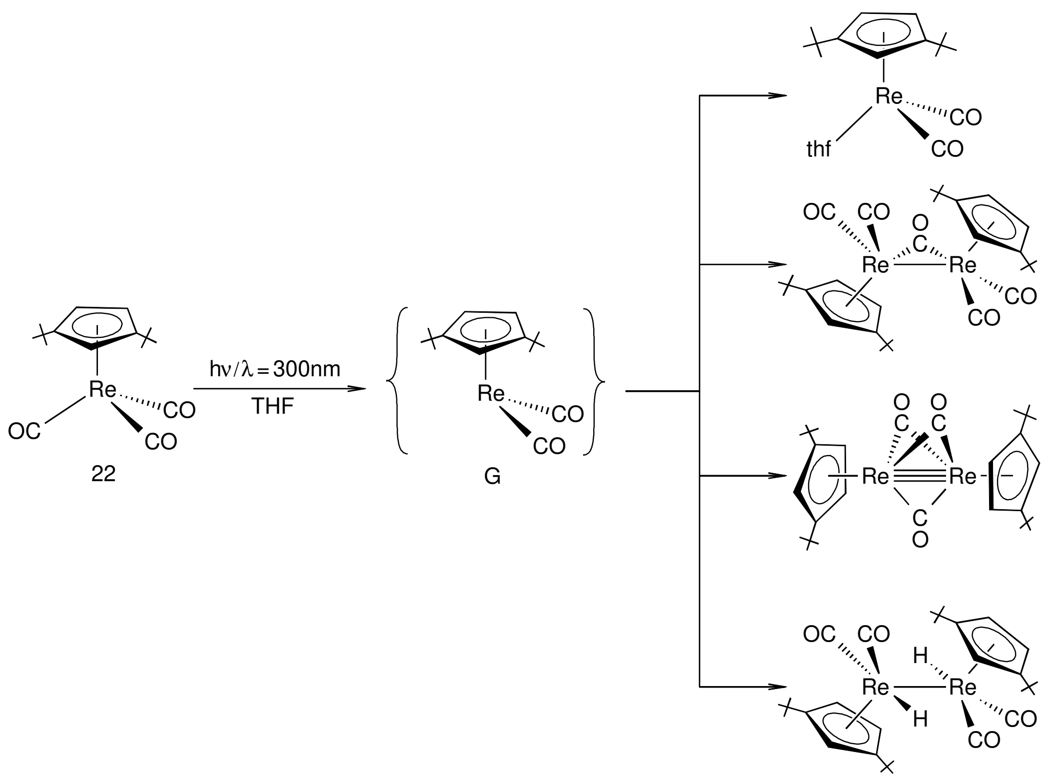
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+	448	100
M^+-CO	420	7.3
M^+-^tBu	391	17.8
$^tBu^+$	57	52.3

Tabelle 4: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [Cp"Re(CO)$_3$] (22) (EI-Pos., 70 eV, 1.0 mA)

3.1.2 Untersuchungen zur Reaktivität von [Cp''Re(CO)$_3$] (22)

3.1.2.1 Bestrahlung in THF

Nach 1 – 1.5 Stunden Bestrahlung einer Lösung von [Cp''Re(CO)$_3$] (22) in THF zeigt die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle, daß die Carbonyl-Banden von [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23) bei $\overline{\nu}$ = 1904 cm^{-1} und $\overline{\nu}$ = 1831 cm^{-1} ihre maximale Intensität erreicht haben. Durch Einengen der Reaktionslösung und Fällen mit Hexan bei –80 °C kann 23 in einer Ausbeute von etwa 50 % isoliert werden.



23

24

25

26

Aus den vereinigten Mutterlaugen der beschriebenen Photolyse können durch säulenchromatographische Aufarbeitung die Zweikernkomplexe 24, 25 und 26 in niedrigen Ausbeuten isoliert werden.

Neben der Stabilisierung des intermediär gebildeten 16VE-Fragmentes {Cp''Re(CO)$_2$} (G) durch das Lösungsmittel unter Bildung von [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23) als Hauptprodukt sind zahlreiche Nebenreaktionen von G denkbar, welche die Bildung der Zweikernkomplexe 24, 25 und 26 erklären.

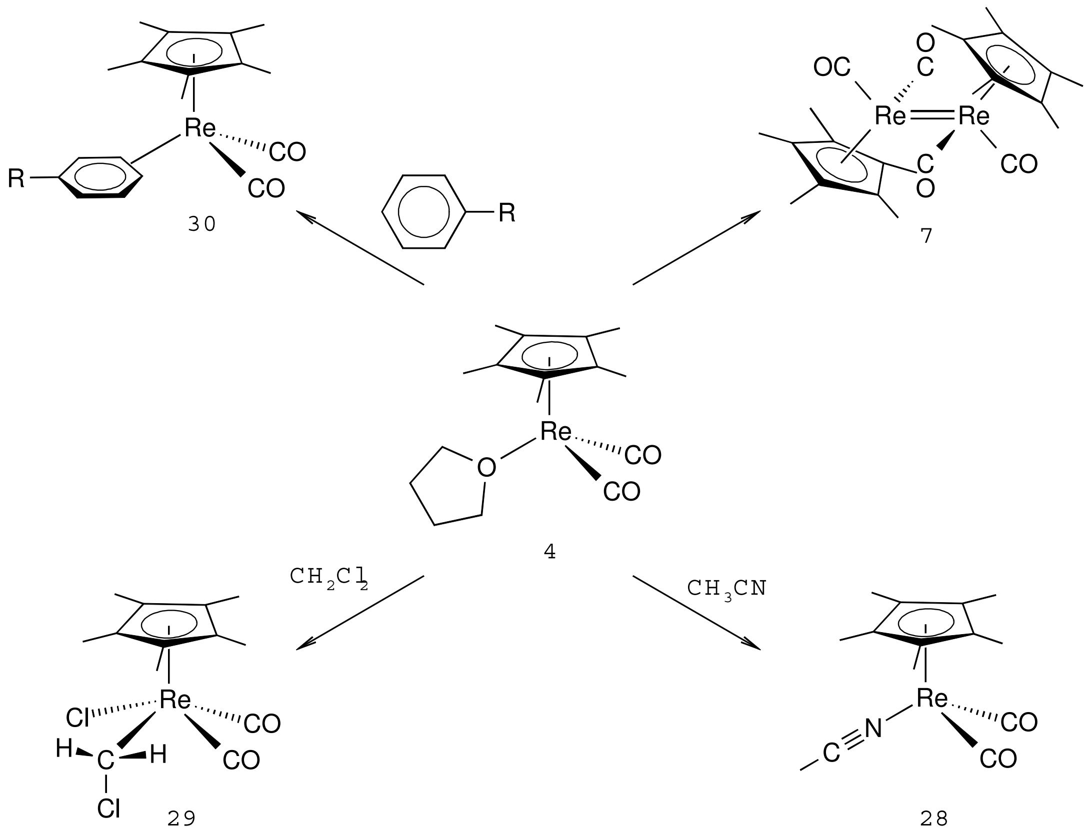
Während die Bildung von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24) als Produkt der Reaktion von {Cp''Re(CO)$_2$} (G) mit nicht umgesetztem [Cp''Re(CO)$_3$] (22) angesehen werden kann, könnte der Entstehung von [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25) die intermediäre Generierung von [{Cp''Re(CO)$_2$}$_2$] (Re=Re) (27) vorangehen. Spontane CO-Abspaltung würde dann die Bildung von 25 erklären. Hinweise für das Auftreten von [{Cp''Re(CO)$_2$}$_2$] (Re=Re) (27) werden jedoch nicht gefunden.

Unter der Annahme einer Insertion von {Cp''Re(CO)$_2$} (G) in eine C-H-Bindung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran kann [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) als Folgeprodukt einer solchen Insertionsreaktion verstanden werden.[28] Ungeklärt ist allerdings der Verbleib des Kohlenwasserstoff-Fragmentes.

3.1.2.1.1 Charakterisierung von [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23)

Die Charakterisierung des [Cp''Re(CO)$_2$(thf)]-Komplexes (23) gestaltet sich ähnlich schwierig wie die des Cp*-Analogons [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4), das zwar seit Beginn der achtziger Jahre als wichtiges und vielseitiges Edukt für die Untersuchung der metallorganischen Chemie des Rheniums genutzt wird, dessen Identität jedoch lange Zeit nur durch Folgereaktionen mit Phosphanen belegt war.[11] Erst 1991 gelang *Casey* die Isolierung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4).[12]

Während bereits die Lagerung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre[12] bzw. die Solvolyse in Hexan[13] zur Bildung von [{Cp*Re(CO)$_2$}$_2$] (Re=Re) (7) führt, wird in anderen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur ein dissoziativer Austausch des THF-Liganden beobachtet.[18,29]



Überträgt man das beschriebene Reaktionspotential von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) auf [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23), so ist es nicht verwunderlich, daß eine zweifelsfreie NMR-spektroskopische Charakterisierung für [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23) bislang nicht gelungen ist. IR-spektroskopisch beobachtet man analog zum Cp*-Derivat zwei intensive Carbonyl-Banden bei $\bar{\nu}$ = 1904 cm^{-1} und $\bar{\nu}$ = 1831 cm^{-1} (in Tetrahydrofuran), die bei Zugabe von Trichlorphosphan zugunsten neuer CO-Banden bei $\bar{\nu}$ = 2046 cm^{-1} und $\bar{\nu}$ = 1964 cm^{-1} verschwinden, so daß die Identität von [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23) gesichert sein sollte.

3.1.2.1.2 Charakterisierung von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24)

Das Infrarot-Spektrum von 24 in Lösung ist dem des von *Graham* charakterisierten [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (6)[10] ähnlich. In Analogie zum Cp*-Derivat werden bei 24 vier Carbonyl-Banden für die terminalen sowie eine für den verbrückenden CO-Liganden gefunden. Im Vergleich zu 6 sind bei dem Cp''-Derivat alle Carbonyl-Banden zu größeren Wellenzahlen verschoben.

	[{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24)	[{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (6)
$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}] (in Toluol)	1976 (m) 1940 (s) 1904 (s) 1884 (m) 1720 (m)	1965 (m) 1923 (s) 1892 (s) 1868 (m) 1706 (m)

Tabelle 5: IR-Daten von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24) und [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (6)

3.1.2.1.3 Charakterisierung von [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)

Das IR- Spektrum zeigt eine Carbonyl-Bande im für verbrückende CO-Liganden typischen Bereich bei $\bar{\nu}$ = 1758 cm^{-1} (in Cyclohexan).

Durch Kristallisation von [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25) aus einem Toluol-/Hexan-Lösungsmittelgemisch bei –74 °C konnten Einkristalle erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung zulassen. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Abbildung 1, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in den Tabellen 6 und 7 wiedergegeben. Alle Lageparameter, Temperaturfaktoren, Aufnahmebedingungen und Angaben zu dem vermessenen Kristall sowie die ermittelten Bindungslängen und –winkel sind im Anhang zu finden.

Der Molekülstrukturplot von [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25) zeigt einen zweikernigen Rhenium-Komplex mit zwei Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden sowie drei verbrückenden Carbonyl-Liganden.

Nach der 18VE-Regel entspricht der kurze Rhenium-Rhenium-Abstand von 2.4156(2) Å einer Re Re-Dreifachbindung. Diese Bindungslänge stimmt mit der von $[\{Cp^*Re\}_2(\mu\text{-}CO)_3]$ (5) (d(Re Re) = 2.411(1) Å)[10] fast exakt überein und liegt zwischen der Doppelbindung in $[\{Re(CO)_4\}_2(\mu\text{-}H)_2]$ (2.896(3) Å)[30] sowie der Vierfachbindung in $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (2.241(7) Å)[31].

Die beiden Cp''-Ringe stehen auf Lücke und die von ihnen gebildeten Ebenen sind mit einer Abweichung von 2.4° nahezu parallel.

Die Geometrieparameter der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome entsprechen den Erwartungen für symmetrisch verbrückende CO-Liganden, die Diederwinkel zwischen den von den Rhenium- und Kohlenstoffatomen der CO-Gruppen aufgespannten Ebenen sind nahezu identisch (ca. 120°). Bleiben die beiden Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Ligangen des Moleküls unberücksichtigt, ergibt sich für die Metallatome und die Carbonyl-Gruppen annähernd D_{3h}-Symmetrie.

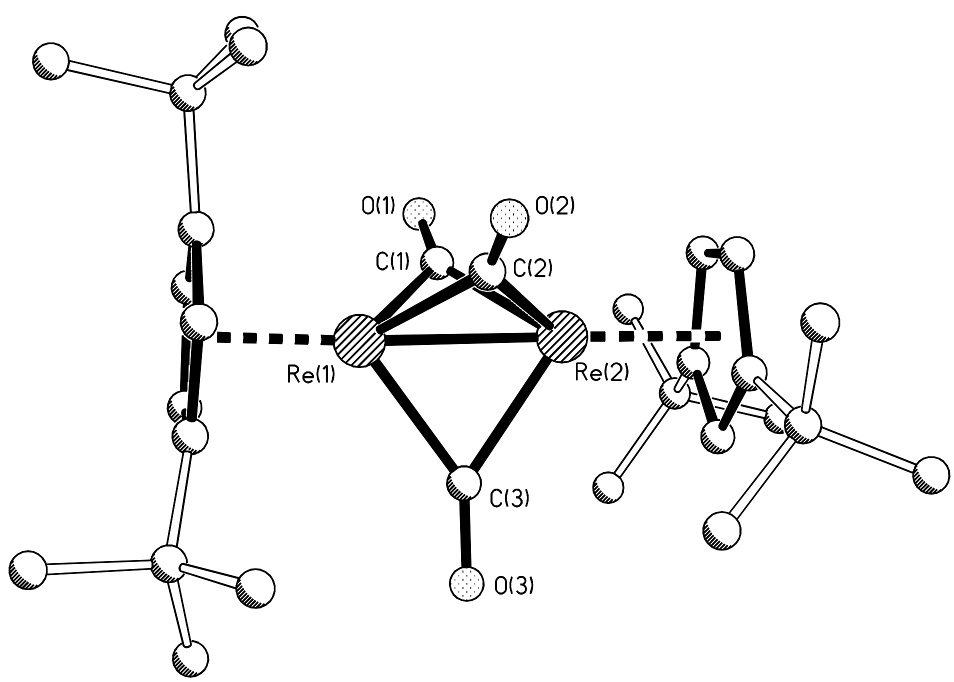


Abbildung 1: Molekülstruktur von $[\{Cp''Re\}_2(\mu\text{-}CO)_3]$ (25) im Einkristall

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Re1-Re2	2.4156(2)	Re1-C1-Re2	71.26(13)
Re1-C1	2.077(4)	Re1-C2-Re2	71.61(10)
Re1-C2	2.059(3)	Re1-C3-Re2	71.28(11)
Re1-C3	2.084(3)		
Re2-C1	2.070(4)		
Re2-C2	2.070(3)		
Re2-C3	2.061(3)		
Re1-Cp''$_{zentr.}$	1.931		
Re1-Cp''$_{zentr.}$	1.929		

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von [{Cp"Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)

Ebene	Atome
E1	Re1 – C1 – Re2
E2	Re1 – C2 – Re2
E3	Re1 – C3 – Re2
E4	C4 – C5 – C6 – C7 – C8 (Cp"Re1)
E5	C9 – C10 – C11 – C12 – C13 (Cp"Re2)

Ebenen	Winkel [°]
E1 / E2	120.9
E1 / E3	119.9
E2 / E3	119.3
E4 / E5	2.4

Tabelle 7: Definition der besten Ebenen und Angabe der interplanaren Winkel in [{Cp"Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)

3.1.2.1.4 Charakterisierung von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26)

3.1.2.1.4.1 Infrarot-Spektroskopie

IR-spektroskopisch werden nur zwei Carbonyl-Banden gefunden. Dies spricht für einen symmetrischen Aufbau des Rhenium-Zweikernkomplexes 26.

Lösungsmittel	$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]
Hexan	1950 (vs), 1892 (vs)
Toluol	1942 (vs), 1883 (vs)
Dichlormethan	1940 (vs), 1878 (vs)

Tabelle 8: IR-Daten von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) in verschiedenen Lösungsmitteln

3.1.2.1.4.2 NMR-Spektroskopie

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) zeigt ein Singulett bei = 1.28 ppm, das den Methylprotonen des Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden zugeordnet wird. Die Methinprotonen des Cp''-Liganden treten bei = 4.81 ppm als Dublett bzw. bei = 5.10 ppm als Triplett in Resonanz. Von hohem diagnostischem Wert ist das Hochfeldsignal bei = -6.82 ppm; dieses Singulett wird den Hydrid-Wasserstoffatomen zugeordnet.

δ [ppm]	Zuordnung
-6.82 (s, 2H)	LnM(μ-H)$_2$MLn
1.28 (s, 36H)	*tert*-Butylgruppen
4.81 (d, 4H, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz)	Methinprotonen
5.10 (t, 2H, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz)	Methinprotonen

Tabelle 9: ^{1}H-NMR-Daten von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

^{13}C-NMR-spektroskopisch treten alle Kohlenstoff-Atome in den für sie typischen Verschiebungsbereichen in Resonanz. Die eindeutige Zuordnung der Hochfeldsignale bei = 31.3 ppm sowie = 31.6 ppm gelingt durch Aufnahme eines DEPT(135)-Spektrums von 26.

δ [ppm]	Zuordnung
31.3	$\underline{C}(CH_3)_3$
31.6	$C(\underline{C}H_3)_3$
73.7	$\underline{C}$-2
82.3	$\underline{C}$-4 / $\underline{C}$-5
121.8	$\underline{C}$-1 / $\underline{C}$-3
204.4	$\underline{C}O$

Tabelle 10: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von $[\{Cp''(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}H)_2]$ (26) (C_6D_6, RT, 50.32 MHz)

3.1.2.1.4.3 Massenspektrometrie

Im Massenspektrum wird sowohl der Peak des Molekül-Ions als auch der des Produktes der symmetrischen Spaltung des Moleküls $(M/2)^+$ gefunden. Die Zusammensetzung von $[\{Cp''(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}H)_2]$ (26) wird durch die Simulation des Isotopenmusters bestätigt. Bei m/z = 809.5 amu wird der Basispeak detektiert, der mit der Abspaltung eines Carbonyl- sowie der beiden Hydrid-Liganden erklärt werden kann.

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+	839.5	4.6
M^+-CO-2H	809.5	100
M^+-3CO-2H	753.5	19.8
$(M/2)^+$	419.7	4.5
^tBu	57	15.8

Tabelle 11: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von $[\{Cp''(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}H)_2]$ (26) (EI-Pos., 35 eV, 0.3 mA)

3.1.2.1.4.4 Molekülstruktur

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von 26 in Petrolether werden grüne Einkristalle erhalten, die eine röntgenographische Untersuchung erlauben. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanlayse ist in Abbildung 2 wiedergegeben, ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Die Lageparameter, Temperaturfaktoren, Aufnahmebedingungen und Angaben zum vermessenen Einkristall sowie alle ermittelten Bindungslängen und –winkel können dem Anhang entnommen werden.

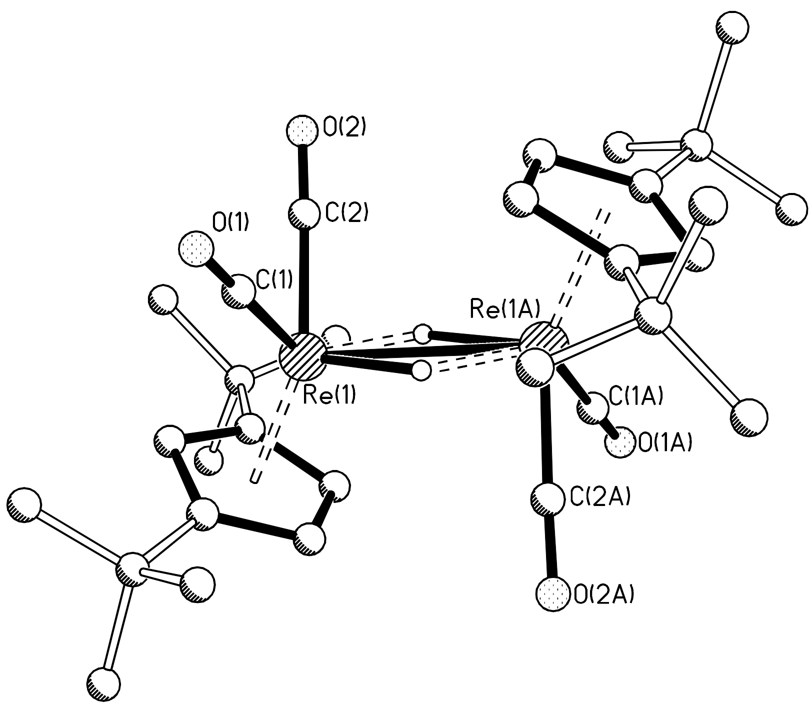
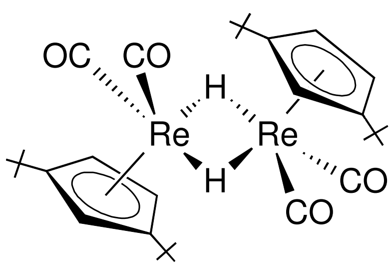


Abbildung 2: Molekülstruktur von [{Cp"(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) im Einkristall

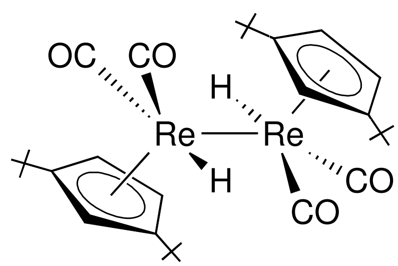
Man erkennt einen zweikernigen Rhenium-Komplex mit zwei trans-ständigen Cp"-, vier terminalen Carbonyl- sowie zwei Hydrid-Liganden. Die Rhenium-Wasserstoff-Abstände betragen 1.528 Å bzw. 1.888 Å. Der Rhenium-Rhenium-Abstand beträgt 3.1109(3) Å.

Im Unterschied hierzu findet *Casey* für [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (14) symmetrisch verbrückende Hydrid-Liganden (d(Re-H) = 1.840(2) Å) sowie einen etwas längeren Rhenium-Rhenium-Abstand von 3.143(1) Å. Die Bindungsverhältnisse in 14 werden als zwei Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beschrieben.[15]

Für [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) muß neben der Beschreibung der Bindungsverhältnisse mit zwei 3z2e$^-$-Bindungen (Typ A) auch die Möglichkeit zweier halbverbrückender Hydrid-Liganden (Typ B) diskutiert werden. Hierfür spricht der um ca. 3 pm kürzere Rhenium-Rhenium-Abstand sowie die stark variierenden Rhenium-Wasserstoff-Abstände von 1.58 Å und 1.888 Å. Ein Vergleich mit den durch Neutronenbeugung bestimmten Re-H-Bindungslängen in [{Re(H)$_2$(PEt$_2$Ph)$_2$}$_2$(μ-H)$_4$] stützt diese Vermutung. Hier liegen die Rhenium-Wasserstoff-Abstände bei durchschnittlich 1.67 Å für terminale und 1.88 Å für verbrückende Hydrid-Liganden.[32] An dieser Stelle muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß eine Diskussion der mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Re-H-Abstände nicht unproblematisch ist.



Typ A



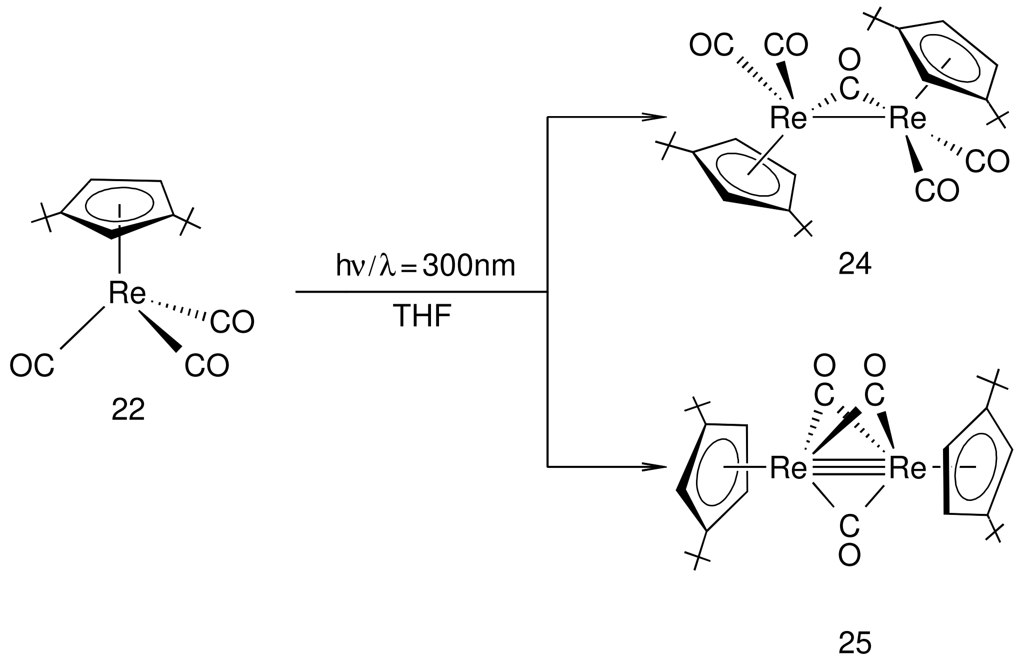
Typ B

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Re1-Re1A	3.1109(3)	C1-Re1-Re1A	94.06(13)
Re1-H1	1.528	C2-Re1-Re1A	94.29(12)
Re1-H1A	1.888	Re1-Re1A-H1	27.3
Re1-Cp''$_{zentr.}$	1.948	Re1-Re1A-H1A	21.8

Tabelle 12: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26)

3.1.2.2 Bestrahlung in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln

Die photochemische Decarbonylierung von [Cp"Re(CO)$_3$] (22) in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln (z. B. Hexan oder Cyclohexan) führt zur Bildung der Rhenium-Zweikern-komplexe [{Cp"(OC)$_2$Re}$_2$(µ-CO)] (24) und [{Cp"Re}$_2$(µ-CO)$_3$](25).

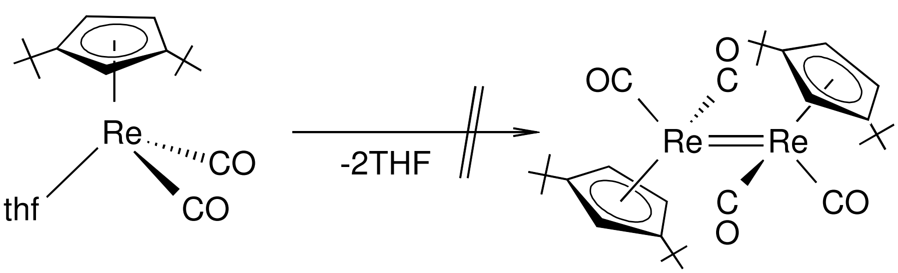


Wird für die Photolyse anstelle einer Quarzglasapparatur eine Duranglasapparatur verwendet, so ist IR-spektroskopisch selbst nach dreistündiger Bestrahlung kein Umsatz detektierbar. Die Versuche zur Decarbonylierung von [Cp"Re(CO)$_3$] (22) mit wasserhaltigem bzw. –freiem Triethylamin-N-oxid[33,34] scheitern ebenfalls.

3.1.2.3 Versuche zur Generierung von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$] (27)

Wie in der Einleitung bereits vorgestellt, erweist sich der Rhenium-Zweikernkomplex [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (Re=Re) (7) als ein ideales Ausgangsmaterial für Umsetzungen mit weißem Phosphor. Ausgehend von [{Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) kann Komplex 7, der eine formale Dopppelbindung besitzt, sowohl durch eine Festkörperreaktion[15] als auch durch Solvolyse in Hexan[13] generiert werden.

2



23 27

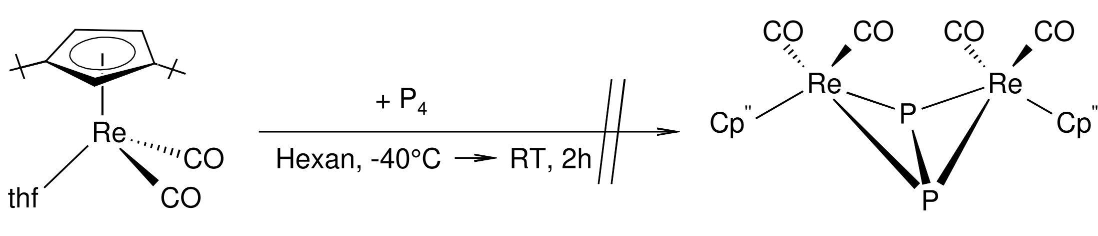
Beide Darstellungsmethoden erweisen sich als ungeeignet, das entsprechende Cp''-Derivat darzustellen. Die beschriebenen Zugangswege führen zur Bildung von [{Cp''Re(CO)$_3$] (22), [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24), [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25) und nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten.

3.1.3 Umsetzung von Cp''-Rhenium-Carbonylkomplexen mit weißem Phosphor

3.1.3.1 Umsetzung von [{Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23) mit weißem Phosphor

Setzt man anstelle von Komplex 7 mit Rhenium-Rhenium-Doppelbindung den Einkernkomplex [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) mit weißem Phosphor in Hexan um, so wird auch hier die spontane Bildung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$($^{2:2}$-P_2)] (16) mit P_2M_2-Butterflygerüst beobachtet. Ob der Bildung von 16 die intermediäre Generierung von 7 (Re=Re) vorausgeht oder ob eine direkte Reaktion des 16VE-Fragmentes {Cp*Re(CO)$_2$} A mit weißem Phosphor stattfindet, kann nicht endgültig beantwortet werden.[35]

Eine frisch hergestellte Lösung von [Cp''Re(CO)$_2$(thf)] (23) in THF wird im Ölpumpenvakuum vom Solvens befreit, der verbleibende Rückstand bei –40 °C in Hexan aufgenommen und unter Rühren mit einem leichten Überschuß an weißem Phosphor versetzt. Innerhalb von zwei Stunden wird der Ansatz auf Raumtemperatur aufgetaut. Man erkennt die Abscheidung eines rotbraunen Feststoffes.
Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt nur ein Signal bei = -520 ppm, das dem weißen Phosphor zugeordnet werden kann. Der rotbraune Rückstand zeigt keine Phosphorresonanzen.
Im Infrarot-Spektrum der Lösung kann die Bildung von 24 und 25 nachgewiesen werden, während der rotbraune Reaktionsrückstand drei breite Carbonyl-Banden ($\bar{\nu}$(CO) = 1981cm^{-1} (m), 1928 cm^{-1} (vs) sowie 1870 cm^{-1} (s) in THF) zeigt, die bislang nicht zugeordnet werden konnten.



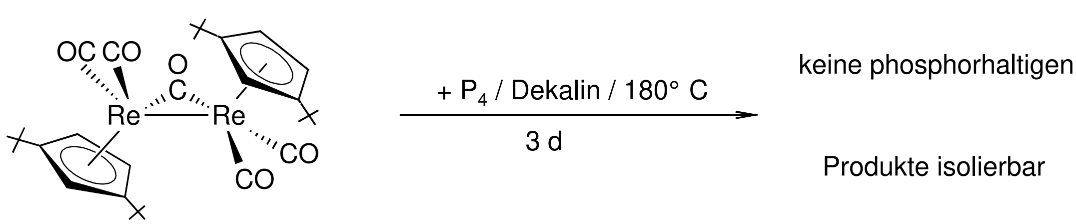
23 28

Wird anstelle des THF-Aduktes 23 [Cp''Re$(CO)_2(Et_2O)$], das einen labiler gebundenen Diethylether-Liganden besitzt, mit weißem Phosphor in Diethylether bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt, so können bereits nach 3.5 h die Carbonyl-Banden des Eduktes bei $\overline{\nu}$ = 1911 cm^{-1} (vs) und $\overline{\nu}$ = 1841 cm^{-1} (vs) IR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Das ^{31}P-NMR-Spektrum des nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Reaktionsrückstandes zeigt neben dem Signal des weißen Phosphors bei = -520 ppm keine weiteren Phosphorresonanzen. Auf eine säulenchromatographische Aufarbeitung wird daher verzichtet.

3.1.3.2 Umsetzung von [{Cp''$(OC)_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24) mit weißem Phosphor

Setzt man den Rhenium-Zweikernkomplex 24 mit weißem Phosphor um, so wird nach dreitägigem Rühren in siedendem Dekalin eine Umsetzung beobachtet, während diese in siedendem Toluol oder Xylol selbst nach zwei Wochen ausbleibt. Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt eine Vielzahl an Phosphorresonanzen im Bereich von = 130 ppm bis = -50 ppm. Wiederholungen des Experimentes zeigen, daß die Reproduzierbarkeit dieser Umsetzung nicht gegeben ist, auch wenn einzelne Signale bzw. Signalgruppen immer wieder mit wechselnden Intensitäten gefunden werden.

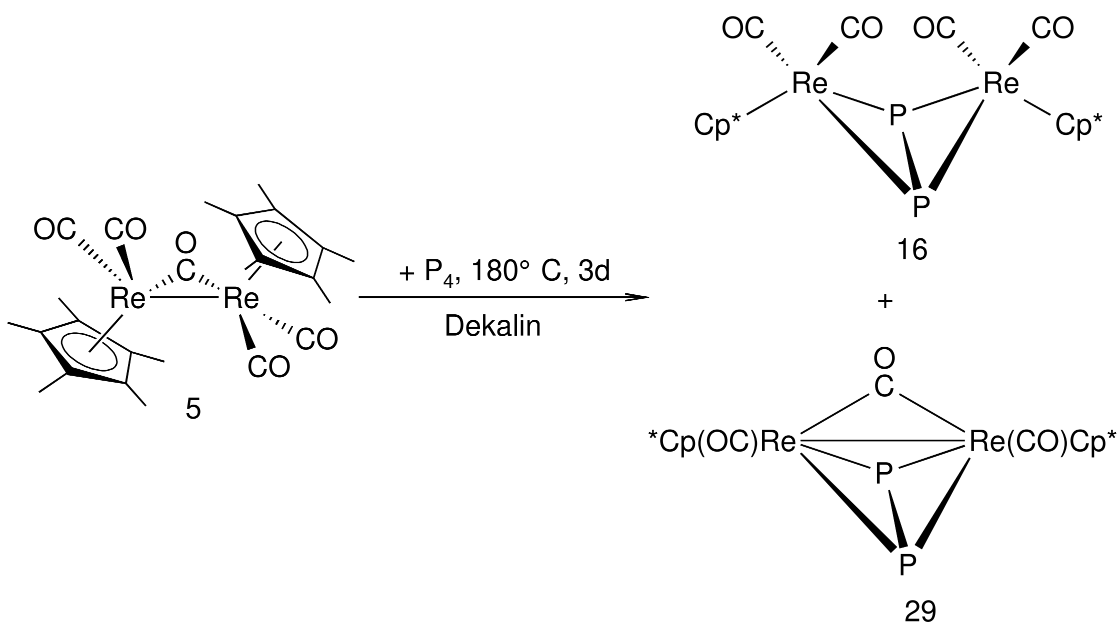
Durch säulenchromatographische Aufarbeitung an den gängigen Trägermaterialien (SiO_2, Al_2O_3 (bas./neutr.)) können keine phosphorhaltigen Produkte eluiert werden. Ein Großteil des Reaktionsansatzes (ca. 60 % bzg. auf die Masse des aufgetragenen Reaktionsgemisches) bleibt auf der Säule zurück, der selbst mit hochpolaren Eluenten, wie THF oder Methanol, keine Laufeigenschaften zeigt.



24

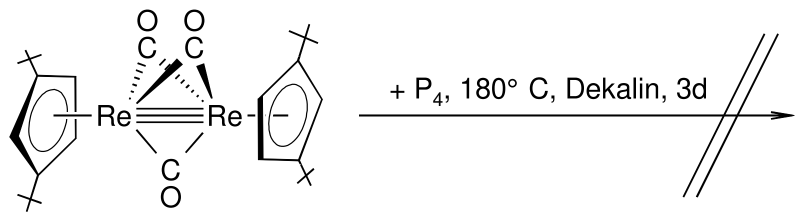
Einschub: Umsetzung von [{Cp*Re}(µ-CO)$_3$] (6) mit weißem Phosphor

Im Gegensatz hierzu wird, wie die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt, bei Umsetzung des Cp*-Derivates [{Cp*Re}(µ-CO)$_3$] (6) mit weißem Phosphor unter analogen Reaktionsbedingungen die Bildung von 16 mit P_2M_2-Butterfly-Gerüst als Hauptprodukt beobachtet. Desweiteren findet man ein Singulett bei = -132 ppm, welches bereits von *Ehses* bei der Photolyse von P_2M_2-beobachtet wurde.[29]
Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung im Vergleich zu 16 wird für diese Verbindung eine Tetrahedranstruktur mit verbrückendem Carbonyl-Liganden vorgeschlagen. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung kann 29 ^{31}P-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Aufarbeitungsversuche durch Kristallisation scheitern ebenfalls, so daß eine vollständige Charakterisierung bislang nicht möglich war.



3.1.3.3 Umsetzung von [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25) mit weißem Phosphor

Bei der Umsetzung dieses Rhenium-Zweikernkomplexes mit weißem Phosphor können nach dreitägigem Rühren in siedendem Dekalin die Carbonyl-Banden des Eduktes IR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Im ^{31}P-NMR-Spektrum des nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Reaktionsrückstandes können keine Phosphorresonanzen detektiert werden, so daß auf eine Aufarbeitung verzichtet wird.

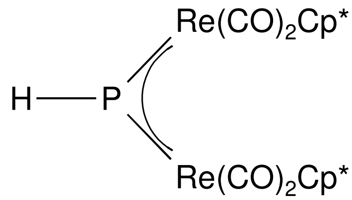


25

Wird die Reaktion in siedendem Toluol oder Xylol durchgeführt, so kann, wie die IR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen, selbst nach zehntägiger Thermolyse keine Umsetzung festgestellt werden. Während dieser Zeit nehmen die Carbonyl-Banden des Eduktes nur geringfügig ab, was auf eine recht hohe thermische Stabilität des Rhenium-Zweikernkomplexes 25 mit formaler Rhenium-Rhenium-Dreifachbindung schließen läßt.

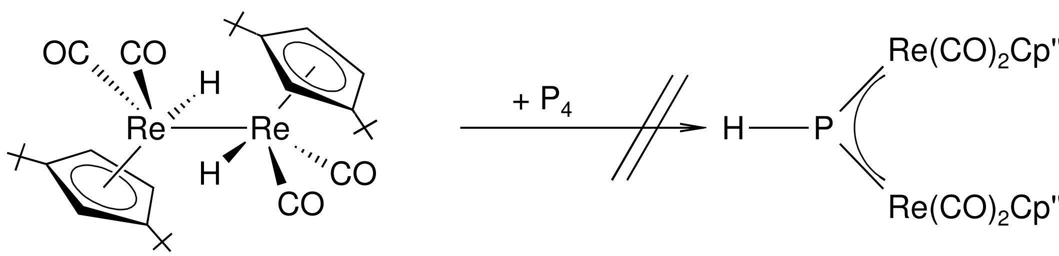
3.1.3.4 Umsetzung von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) mit weißem Phosphor

Primäres Ziel der Umsetzung des Hydrid-Komplexs 26 mit weißem Phosphor war die gezielte Synthese des Phosphiniden-Komplexes 31. Bei Umsetzungen von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (Re=Re) (7) mit P_4 wurde der zu 31 analoge Komplex 30 als Nebenprodukt NMR-spektroskopisch nachgwiesen.[13] Ungeklärt ist allerdings, ob 7 oder [{Cp*OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (14) als Syntheseäquivalent für [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (30) fungiert.[29]



30

Setzt man nun [{Cp"(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) mit äquimolaren Mengen weißen Phosphors in Toluol um, so kann nach siebentägigem Rühren bei Raumtemperatur weder IR- noch NMR-spektroskopisch eine Umsetzung nachgewiesen werden. Auch eine Temperaturerhöhung bis zur Siedehitze führt nicht zur Bildung von 31 oder anderen phosphorhaltigen Produkten. Nach fünftägigem Kochen unter Rückfluß wird die Reaktion abgebrochen und auf eine Aufarbeitung verzichtet.

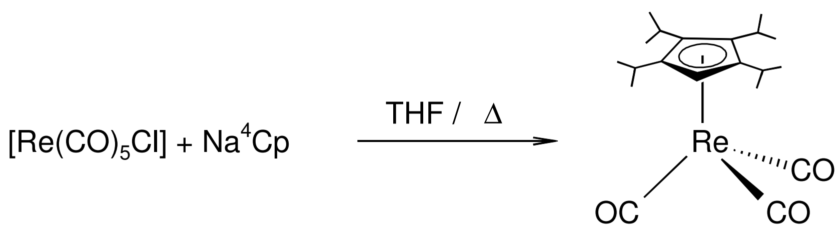


26 31

Wird die Reaktion in siedendem Xylol oder Dekalin durchgeführt, kann IR-spektroskopisch die Zersetzung des Eduktes beobachtet werden, ohne daß neue Carbonyl-Banden entstehen. Die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen jeweils nur das Signal des weißen Phosphors, andere Signale werden nicht gefunden.

3.2 Synthese von Tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl-Rhenium-Tricarbonyl (32)

Eine Suspension von Natrium-tetra-*iso*-propylcyclopentadienid und der äquimolaren Menge an [Re(CO)$_5$Cl] in THF werden 36 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach verschiedenen Aufarbeitungsschritten wird [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) in ca. 30 %iger Ausbeute als weißes, mikrokristallines Pulver erhalten.



32

3.2.1 Charakterisierung von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32)

3.2.1.1 Eigenschaften und Infrarot-Spektroskopie

Der Halbsandwich-Komplex 32 ist mäßig löslich in unpolaren Solventien wie Hexan, gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen und sehr gut in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran. Als Feststoff kann 32 unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate ohne nachweisbare Zersetzung gelagert und kurzzeitig an Luft gehandhabt werden.

IR-spektroskopisch werden für [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) erwartungsgemäß zwei Banden im für terminale Carbonyl-Liganden typischen Bereich gefunden.

Lösungsmittel	$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]
Hexan	2016 (vs), 1925 (vs)
Toluol	2011 (vs), 1916 (vs)
Dichlormethan	2009 (vs), 1911 (vs)

Tabelle 13: IR-Daten von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) in verschiedenen Lösungsmitteln

3.2.1.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) zeigt ein Singulett bei = 4.88 ppm, das dem Ringproton zugeordnet werden kann, ein Multiplett mit Signalschwerpunkt bei = 2.58 ppm sowie vier Dubletts bei hohem Feld. Diese Dubletts werden den vier paarweise diastereotopen Methylgruppen der Isopropylsubstituenten zugeordnet. Die Methinprotonen der Isopropylgruppen treten als Multiplett in Resonanz.

δ [ppm]	Zuordnung
0.98 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
1.09 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
1.17 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
1.25 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
2.58 (m, 4H)	$C\underline{H}(CH_3)_2$
4.88 (s, 1H)	Ringproton

Tabelle 14: ^{1}H-NMR-Daten von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

Bei der ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchung tritt das Kohlenstoff-Atom der Carbonyl-Liganden bei tiefstem Feld (= 197.2 ppm) in Resonanz. Bei höherem Feld werden dann zunächst die alkylsubstituierten Ring-Kohlenstoff-Atome gefunden (= 112.6 ppm sowie = 112.2 ppm), gefolgt von dem unsubstituierten Ring-C-Atom bei = 76.7 ppm. Die tertiären C-Atome der Isopropylgruppen relaxieren bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie die Methyl-Kohlenstoff-Atome dieser Gruppen, können jedoch durch die Aufnahme eines DEPT(90)-Spektrums eindeutig zugeordnet werden.

δ [ppm]	Zuordnung
25.28	CH((<u>C</u>H)$_3$)$_2$
25.44	CH((<u>C</u>H)$_3$)$_2$
25.73	CH((<u>C</u>H)$_3$)$_2$
25.80	<u>C</u>H((CH)$_3$)$_2$
25.82	<u>C</u>H((CH)$_3$)$_2$
26.03	CH((<u>C</u>H)$_3$)$_2$
76.67	<u>C</u>5
112.24	<u>C</u>1/2/3/4
112.61	<u>C</u>1/2/3/4
197.18	<u>C</u>O

Tabelle 15: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) (C_6D_6, RT, 50.32 MHz)

3.2.1.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum erscheint der massenhöchste Peak zugleich als Basispeak bei m/z = 504 amu, der durch Vergleich mit dem simulierten Isotopenmuster der Zusammensetzung $C_{20}H_{29}O_3Re$ als Molekülionenpeak identifiziert wird. Weitere Signale können u. a. der CO-Abspaltung und der Fragmentierung des ^{4}Cp-Liganden zugeordnet werden.

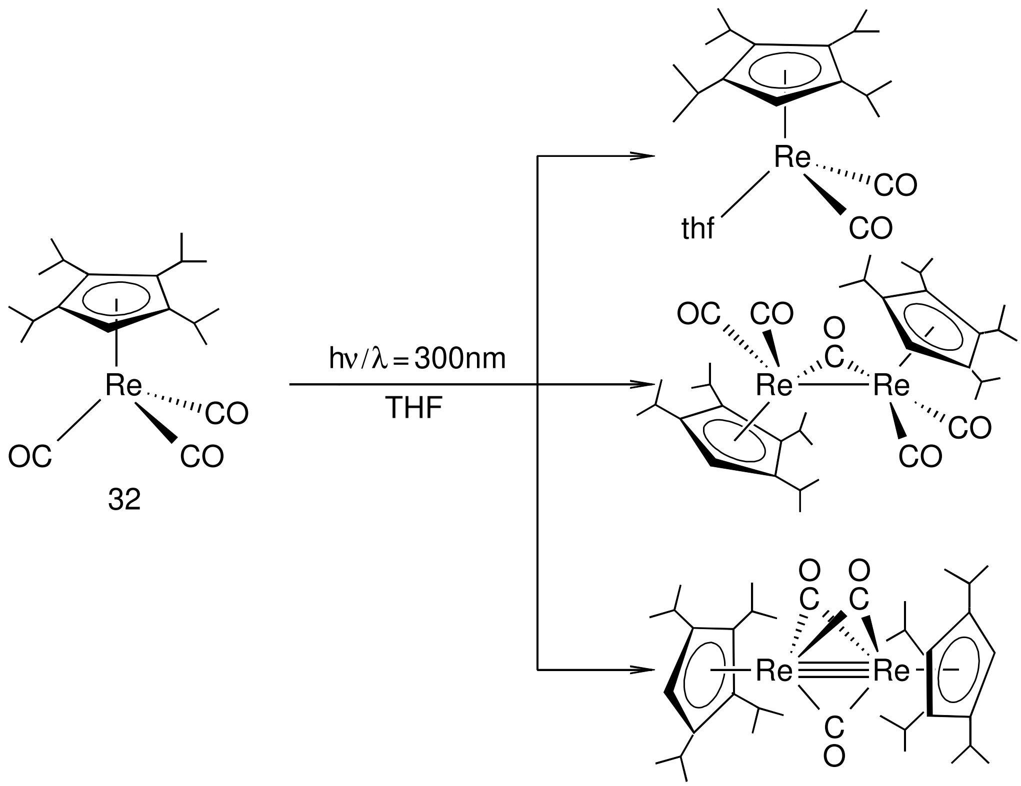
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+	504	100
M^+-Me	489	2.7
M^+-CO	476	12.1
M^+-2Me	474	39.5
M^+-^{i}Pr	461	6.3
$^4Cp^+$	233	4.1
$^iPr^+$	43	9.4

Tabelle 16: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) (EI-Pos., 35 eV, 0.3 mA)

3.2.2 Untersuchungen zur Reaktivität von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32)

3.2.2.1 Bestrahlung in THF

Analog zur Decarbonylierung der Rhenium-Tricarbonyl-Komplexe [Cp*Re(CO)$_3$] (1) und [Cp''Re(CO)$_3$] (22) gelingt die einfache CO-Abspaltung photochemisch in THF unter Bildung des Tetrahydrofuran-Komplexes [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) als Hauptprodukt.
Zur Reduzierung von Nebenreaktionen wird auch hier die 1 – 1.5 Stunden dauernde Bestrahlung in einer Quarzglasapparatur bei –40 °C durchgeführt, dann das Lösungsmittel bis auf wenige Milliliter im Ölpumpenvakuum entfernt und [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) durch Zugabe von Hexan bei –80 °C gefällt.



33

34

35

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der vereinigten Mutterlaugen aus mehreren [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33)-Bestrahlungsansätzen liefert auch hier u. a. die Zweikernkomplexe 34 und 35, die anhand ihrer Infrarot-spektroskopischen Daten identifiziert werden können. Darüber hinaus konnte von 35 eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

3.2.2.1.1 Charakterisierung von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33)

Der Lösungsmittel-Komplex 33 zeigt im Vergleich zu [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) und [Cp"Re(CO)$_2$(thf)] (23) eine überraschend hohe Stabilität. Während diese bereits bei Raumtemperatur sowohl in Substanz als auch in Lösung äußerst instabil sind (vgl. Kpt. 3.1.2.1.1), ist [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) selbst unter säulenchromatographischen Bedingungen relativ stabil. Von 33 konnten Einkristalle gezüchtet werden, die eine erstmalige röntgenstrukturanalytische Untersuchung dieser Verbindungsklasse erlauben.

3.2.2.1.1.1 Eigenschaften und Infrarot-Spektroskopie

In Substanz liegt [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) als gelbbrauner, mikrokristalliner Feststoff vor, der in unpolaren Solventien schlecht, in aromatischen und polaren Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich ist. Bei –20 °C kann 32 unter Inertgasatmosphäre mehrere Wochen ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden.
Im IR-Lösungsmittel-Spektrum werden in Tetrahydrofuran zwei sehr intensive Carbonyl-Banden bei $\bar{\nu}$ = 1898 cm^{-1} und $\bar{\nu}$ = 1826 cm^{-1} für die beiden terminalen CO-Liganden gefunden.

3.2.2.1.1.2 ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanz-Spektrum zeigt neben den Signalen des Tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl-Liganden zwei Signale bei = 3.73 ppm (O-C$\underline{H}_2$) und = 2.53 ppm (O-CH$_2$-C$\underline{H}_2$), die den Protonen des Tetrahydrofuran-Liganden zugeordnet werden.
In freiem THF werden Resonanzen bei = 3.75 ppm (O-C$\underline{H}_2$) bzw. = 1.85 pm (O-CH$_2$-C$\underline{H}_2$) registriert,[36] während diese für [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (1) bei = 3.78 ppm bzw. = 1.81 ppm (d$_8$-THF)[15] und für [{(OC)$_2$(thf)Re}$_2$(μ-Br)$_2$] bei = 4.47 ppm sowie = 2.15 ppm (CDCl$_3$)[37] gefunden werden.

δ [ppm]	Zuordnung
1.16 (d, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
1.18 (d, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
1.32 (d, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
1.40 (d, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz)	$CH(C\underline{H}_3)_2$
2.53	$O\text{-}CH_2\text{-}C\underline{H}_2$
2.82 (m, 4H)	$C\underline{H}(CH_3)_2$
3.73	$O\text{-}C\underline{H}_2$
5.34 (s, 1H)	Ringproton

Tabelle 17: ^{1}H-NMR-Daten von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

3.2.2.1.1.3 Molekülstruktur

Durch Umkristallisation von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) aus einem THF/Hexan-Lösungsmittelgemisch werden gelbe, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Abbildung 3 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung, ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Die vollständigen Daten (Lageparameter, Temperaturfaktoren, Aufnahmebedingungen und Angaben zu dem vermessenen Einkristall sowie alle ermittelten Bindungslängen und –winkel) sind im Anhang zu finden.

Der Molekülstrukturplot von 33 zeigt einen einkernigen Rhenium-Komplex mit einen ^{4}Cp-Liganden, zwei terminalen Carbonyl- und einem Tetrahydrofuran-Liganden.

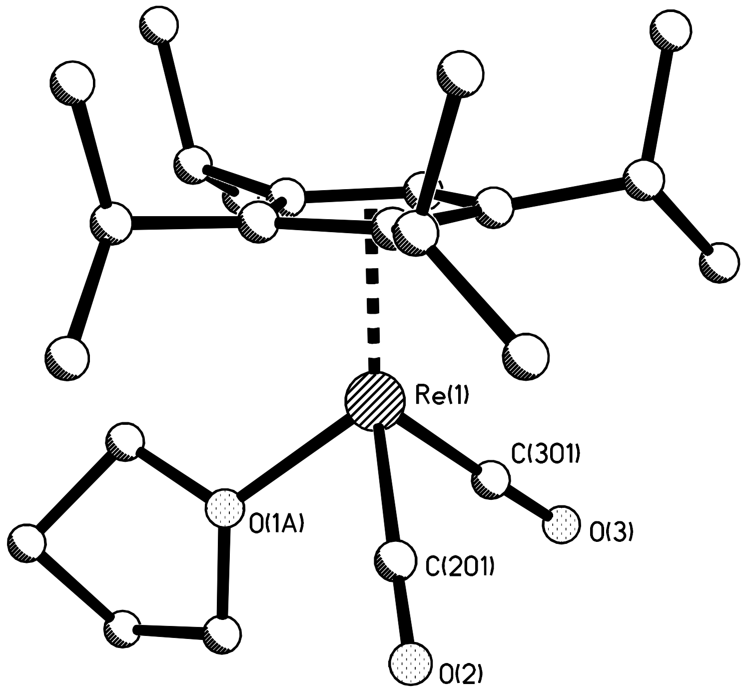


Abbildung 3: Molekülstruktur von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) im Einkristall

Wie die beiden Abbildungen zeigen, ist das Metallzentrum annähernd tetraedrisch koordiniert.

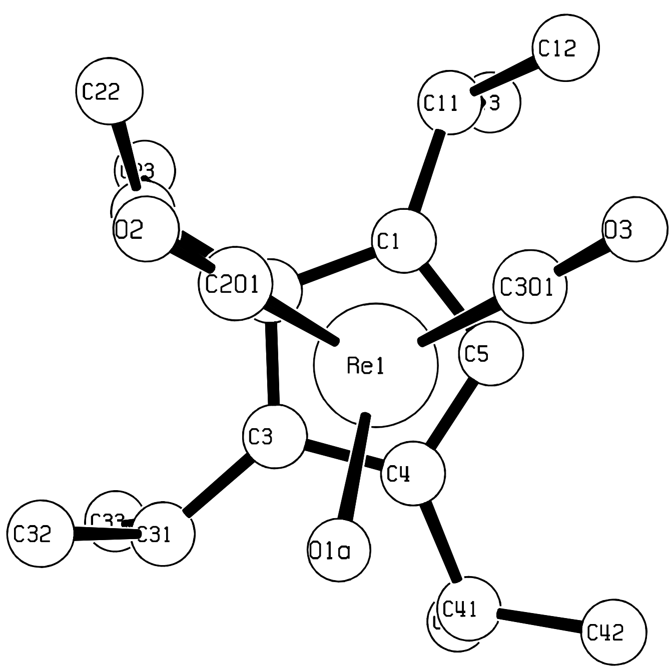


Abbildung 4: Projektionszeichnung der Molekülstruktur von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) in Richtung des zentrisch gebundenen ^{4}Cp-Liganden

Die Geometrieparameter der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome entsprechen den Erwartungen für terminale CO-Liganden, gleiches gilt für die Geometrie des ^{4}Cp-Liganden und dessen Abstand zum Rhenium-Atom.

Der Rhenium-Sauerstoff-Abstand liegt mit 2.01 bzw. 2.00 Å zwischen den Bindungslängen in [{Cp*Re}$_2$(μ-(CH$_2$)$_4$O)(μ-CO)$_2$] (d(Re-O=1.976(3) Å)[29] und anderen Rhenium-Tetrahydrofuran-Komplexen. In [{Re(CO)$_3$(thf)}$_2$(μ-Br)] beträgt der Re-O-Abstand 2.13 Å[38], in [Tp*Re(CO)$_2$(thf)] (Tp*: Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat) 2.03 Å[39].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Re1 – C201	1.906(8)	C201 – Re1 – C301	85.7(3)
Re1 –C301	1.873(8)	C201 – Re1 – O1A	79.1(5)
Re1 – O1A	2.012(12)	C301 – Re1 – O1A	94.2(6)
Re1 – O1B	2.000(9)	C201 – Re1 – O1B	89.1(4)
Re1 – C1	2.348(5)	C301 – Re1 – O1B	87.4(4)
Re1 – C2	2.340(6)	^{4}Cp$_{zentr.}$ – Re1 – C201	130.11
Re1 – C3	2.326(5)	^{4}Cp$_{zentr.}$ –Re1 – C301	126.57
Re1 – C4	2.311(5)	^{4}Cp$_{zentr.}$ – Re1 – O1A	126.49
Re1 – C5	2.300(6)	^{4}Cp$_{zentr.}$ – Re1 – O1B	124.54
Re1 – ^{4}Cp$_{zentr.}$	1.980		

Tabelle 18: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33)

3.2.2.1.2 Charakterisierung der Nebenprodukte [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (34) und [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35)

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der vereinigten Mutterlaugen mehrerer [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33)-Synthesen liefert die Zweikernkomplexe 34 und 35 als Mischfraktion, deren säulenchromatographische Trennung an den üblichen Trägermaterialien, wie Kieselgel oder Aluminiumoxid (bas./neutr.), nicht gelingt.

Durch Vergleich ihrer Infrarot-Lösungsmittel-Spektren mit denen der Cp*- bzw. Cp''-Analoga können die Zweikernkomplexe 34 und 35 identifiziert werden.

Bei Versuchen zur Trennung des Gemisches durch Kristallisation aus Toluol/Hexan-Lösungsmittelgemischen wurden von [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35) Kristalle erhalten, die neben der massenspektrometrischen Untersuchung auch die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse erlaubten.

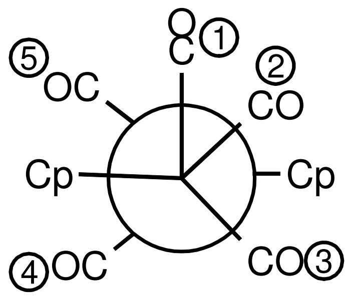
3.2.2.1.2.1 Infrarot-Spektroskopie von 34 und 35

In der nachfolgenden Tabelle sind die Carbonyl-Banden eines Gemisches von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (34) und [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35) in Toluol wiedergegeben. Die Zuordnung gelingt durch Vergleich der Bandenlagen und –formen mit den entsprechenden Cp*- und Cp''-Derivaten.

	[{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (34)	[{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5)	[{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24)
$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]	1940 (m) 1918 (s) 1889 (s) 1872 (m) 1726 (m)	1965 (m) 1923 (s) 1892 (s) 1868 (m) 1706 (m)	1976 (m) 1940 (s) 1904 (s) 1884 (m) 1720 (m)
	[{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35)	[{Cp*Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (6)	[{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)
$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]	1774	1748	1758

Tabelle 19: IR-spektoskopische Daten von [{Cp^R(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] und [{Cp^{R}Re}$_2$(μ-CO)$_3$] in Toluol

Die Röntgenstrukturanalysen von [{Cp*$(OC)_2$Re}$_2$(μ-CO)][40] und [{Cp$(OC)_2$Re}$_2$(μ-CO)][41] zeigen, daß jedes Rhenium-Atom eine vierbeinige Klavierstuhl-Geometrie besitzt, bei der das angrenzende Rhenium-Atom, die verbrückende CO-Gruppe sowie die beiden terminalen Carbonyl-Liganden die „Beine“ bilden.
Die zum verbrückenden CO-Liganden 1 transständigen Carbonyle werden als axial, die beiden anderen terminalen CO-Gruppen als äquatorial bezeichnet. In der folgenden Newman-Projektion bilden 3 und 4 die axialen, 2 und 5 die äquatorialen CO-Gruppen.[12]



Im IR-Spektrum von [{^{4}Cp$(OC)_2$Re}$_2$(μ-CO)] (34) werden wie für das Cp''- und Cp*-Derivat vier terminale und eine verbrückende Carbonyl-Bande beobachtet. In Analogie zum Cp*-Derivat kann die Bande mittlerer Intensität bei $\bar{\nu}$ = 1940 cm^{-1} und die hoher Intensität bei $\bar{\nu}$ = 1918 cm^{-1} der symmetrischen und asymmetrischen Schwingung der äquatorialen, die Banden bei $\bar{\nu}_{sym}$ = 1889 cm^{-1} (m) und $\bar{\nu}_{asym}$ = 1872 cm^{-1} (s) den axialen CO-Liganden zugeordnet werden. Die verbrückende CO-Gruppe wird in einem für solche Liganden typischen Wellenzahlenbereich bei $\bar{\nu}$ = 1778 cm^{-1} gefunden.

3.2.2.1.2.2 Massenspektrometrie von [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35)

Im EI-Massenspektrum stellt der Peak des Molekül-Ions, bestätigt durch Isotopensimulation der Zusammensetzung $C_{37}H_{58}O_3Re_2$, den Basispeak des Spektrums. Abgesehen von dem Signal bei m/z = 43 amu (63 %), das dem Isopropyl-Ion zugeordnet werden kann, liegt die Intensität aller anderen Peaks unter 5 %. Ausgewählte Fragmente sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+	922	100
M^+-CO-H	893	1.7
M^+-^{i}Pr	879	2.5
M^+-2CO	866	4.0
$^iPr^+$	43	62.8

Tabelle 20: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35) (EI-Pos., 35 eV, 1.0 mA)

3.2.2.1.2.3 Molekülstruktur von [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35)

Durch Abkühlung eines Gemisches von [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35) und [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(µ-CO)] (34) in einem Toluol/Hexan-Lösungsmittelgemisch auf –20 °C werden rote Einkristalle erhalten, die die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse erlauben.

Das Ergebnis der RSA ist in Abbildung 5 wiedergegeben, ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 21, die Definition der besten Ebenen und Angabe der interplanaren Winkel in Tabelle 22 zu finden.

Die Lageparameter, Temperaturfaktoren, Aufnahmebedingungen und Angaben zu dem untersuchten Kristall sowie alle ermittelten Bindungslängen und –winkel können dem Anhang entnommen werden.

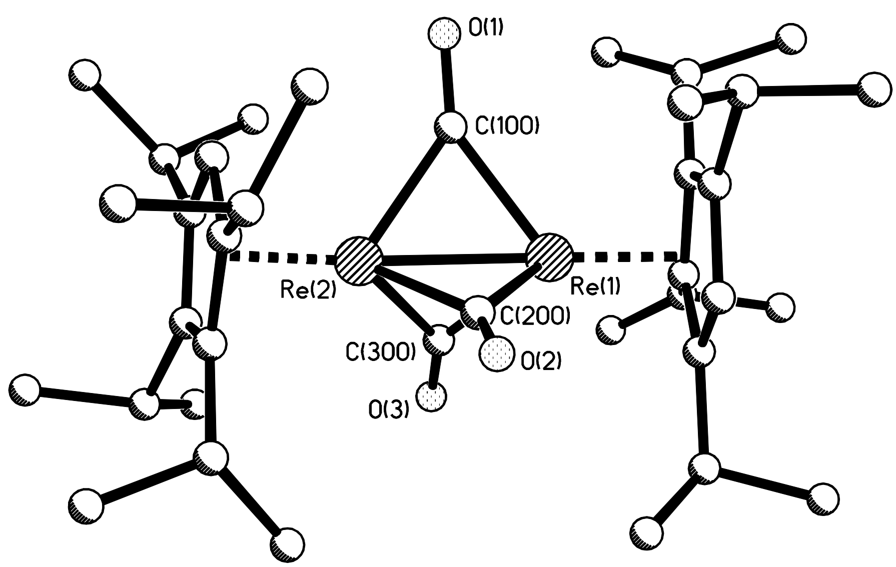


Abbildung 5: Molekülstruktur von [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35) im Einkristall

Der in der Abbildung 5 dargestellte Molekülstrukturplot von [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35) zeigt einen zweikernigen Rhenium-Komplex mit zwei Tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl- sowie drei verbrückenden Carbonyl-Liganden.

Der Rhenium-Rhenium-Abstand von 2.4209(5) Å entspricht nach der 18VE-Regel einer Re-Re-Dreifachbindung (vgl. Strukturdiskussion von [{Cp''Re}$_2$(µ-CO)$_3$] (25), Kpt. 3.1.2.1.3).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Re1-Re2	2.4209(5)	Re1-C100-Re2	71.5(2)
Re1-C100	2.063(7)	Re1-C200-Re2	72.1(2)
Re1-C200	2.064(7)	Re1-C300-Re2	70.6(2)
Re1-C300	2.088(6)		
Re2-C100	2.080(7)		
Re2-C200	2.052(7)		
Re2-C300	2.099(7)		
Re1-^{4}Cp$_{zentr.}$	1.939		
Re2-^{4}Cp$_{zentr.}$	1.942		

Tabelle 21: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35)

Ebene	Atome
E1	Re1 – C100 – Re2
E2	Re1 – C200 – Re2
E3	Re1 – C300 – Re2
E4	C1 – C2 – C3 – C4 – C5 (^{4}CpRe1)
E5	C6 – C7 – C8 – C9 – C10 (^{4}CpRe2)

Ebenen	Winkel [°]
E1 / E2	118.7
E1 / E3	122.2
E2 / E3	119.0
E4 / E5	12.2

Tabelle 22: Definition der besten Ebenen und Angabe der interplanaren Winkel in [{^{4}CpRe}$_2$(µ-CO)$_3$] (35)

Wie die folgende Abbildung zeigt, sind die beiden ^{4}Cp-Ringe gestaffelt angeordnet und die von ihnen gebildeten Ebenen weichen um 12.2° von der Parallelität ab. Diese Abweichung ist im Vergleich zum Cp"-Derivat um ca. 10° größer (vgl. Kpt. 3.1.2.1.3) und kann auf den Raumbedarf des sterisch anspruchsvollen ^{4}Cp-Liganden zurückgeführt werden.

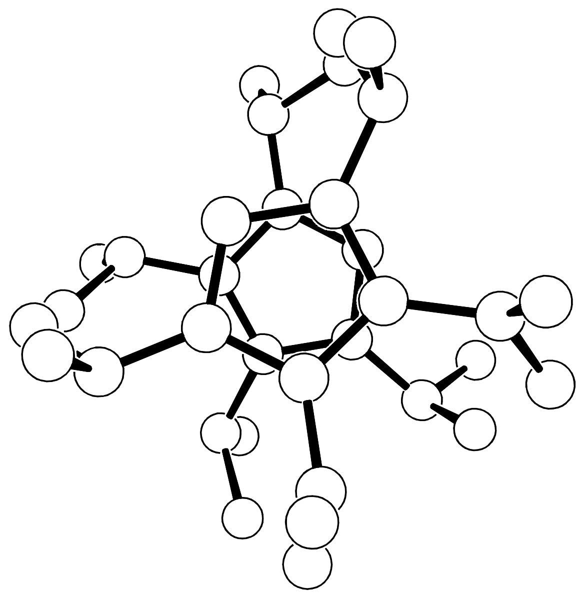
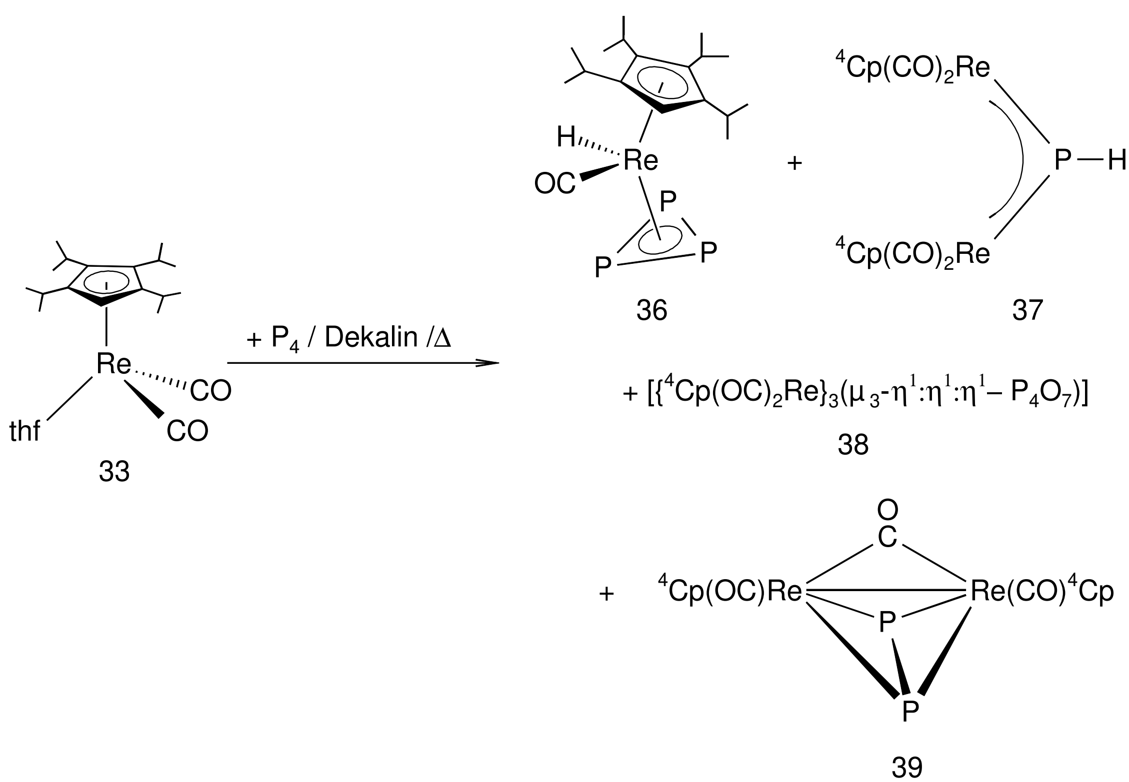


Abbildung 6: Projektionszeichnung der Liganden von [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35) entlang der Verbindungsachse der beiden Fünfringcentroiden

3.2.3 Umsetzung von ^{4}Cp-Rhenium-Carbonyl-Komplexen mit weißem Phosphor

3.2.3.1 Umsetzung von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) mit weißem Phosphor

Eine Lösung von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) in Tetrahydrofuran wird so lange bei –40 °C in einer Quarzglasapparatur bestrahlt, bis die Carbonyl-Banden des enstehenden [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) ihre maximale Intensität erreicht haben. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in Dekalin aufgenommen und mit einem doppelten Überschuß an weißem Phosphor versetzt. Nach dreitägigem Kochen unter Rückfluß wird die Reaktion abgebrochen, die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen keine weiteren nderungen bezüglich des Produktbildes. Auch ein längeres Rühren bei 190 °C hat keinen Einfluß auf die Anzahl und Intensitäten der im Phosphor-NMR-Spektrum detektierbaren Signale.



Durch säulenchromatographische Aufarbeitung können die phosphorhaltigen Komplexe 36-39 isoliert werden.

3.2.3.1.1 Charakterisierung von $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36)

3.2.3.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung kann $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36) neben $[^4CpRe(CO)_3]$ (32) als erste Fraktion eluiert werden, deren vollständige Trennung an den gängigen Trägermaterialien (SiO_2, Al_2O_3 (bas./neutr.)) nicht gelingt. Versuche, 36 durch fraktionierende Kristallisation oder Sublimation in analysenreiner Form zu erhalten, führen zur Zersetzung von $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36).
Während $[^4CpRe(CO)_3]$ (32) sowohl als Feststoff als auch in Lösung farblos ist, sind Lösungen und Feststoffe von $[^4CpRe(CO)_3]$ (32) / $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36)-Gemischen intensiv grün gefärbt.

Infrarot-spektroskopisch wird für $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36) eine einzige Bande im für terminale CO-Liganden typischen Bereich bei $\bar{\nu}$ = 1934 cm^{-1} (in Methylenchlorid) gefunden. Die beiden CO-Banden bei $\bar{\nu}$ = 2009 cm^{-1} und $\bar{\nu}$ = 1913 cm^{-1} können dem Rhenium-Einkernkomplex $[^4CpRe(CO)_3]$ (32) zweifelsfrei zugeordnet werden.

3.2.3.1.1.2 NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR-Spektroskopie

Im Protonenresonanz-Spektrum von $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36) erkennt man neben den Signalen von 32 bei = 5.01 ppm ein Singulett, das dem Ringproton des ^{4}Cp-Liganden zugeordnet werden kann. Bei höherem Feld folgen die Signale der Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen im Bereich von = 2.8 ppm bis = 2.4 ppm sowie deren Methyl-Protonen zwischen = 1.4 ppm und = 0.9 ppm, die mit den Ligand-Protonen von $[^4CpRe(CO)_3]$ (32) teilweise überlagern. Von hohem diagnostischem Wert ist das Hochfeldsignal bei = -14.6 ppm, das dem Hydrid-Liganden zugeordnet wird. Die Integration dieses Signals und der Resonanz des Ringprotons bestätigt das 1:1-Verhältnis von ^{4}Cp- zu Hydrid-Ligand in $[^4CpReH(CO)(\ ^3\text{-}P_3)]$ (36).

[ppm]	Zuordnung
5.01 (s, 1H)	Ringproton
2.8 – 2.4 (m (überlagert))	$C\underline{H}(CH_3)_2$
1.4 – 0.9 (4 d (teilweise überlagert))	$CH(C\underline{H}_3)_2$
-14.6 (schlecht aufgelöstes q, 1H)	$Re\underline{H}$

Tabelle 23: ^{1}H-NMR-Daten von [^{4}CpReH(CO)(^{3}-P_3)] (36) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

^{31}P-NMR-Spektroskopie

Bei Raumtemperatur wird im ^{31}P-NMR-Spektrum von [^{4}CpReH(CO)(^{3}-P_3)] (36) bei = -380 ppm ein Singulett detektiert. Ein Vergleich mit anderen komplexchemisch stabilisierten cyclo-P_3-Liganden zeigt, daß die gefundene chemische Verschiebung in einem für diesen Liganden typischen Bereich liegt.

Verbindung	[ppm]	Literatur
[Cp$(OC)_2$Mo(^{3}-P_3)]	-351.5 (s)	42,43,44
[triphosCo(^{3}-P_3)]	-276.2 (m)	45
[triphosRh(^{3}-P_3)]	-261.0 (q)	45
[triphosIr(^{3}-P_3)]	-312.9 (q)	45
[Cp"Ni(^{3}-P_3)]	-161.3 (s)	46
[Cp*$(OC)_2$W(^{3}-P_3)$\{Mn(CO)_2Cp\}_3$]	-154.5 (t), -234.0 (d)	47

Tabelle 24: ^{31}P-NMR-Daten ausgewählter komplexchemisch stabilisierter cyclo-P_3-Liganden

In der nachfolgenden Abbildung ist das Ergebnis der temperaturvariablen ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchung wiedergegeben. Durch sukzessive Abkühlung erfährt das Singulett eine stete Verbreiterung und ist bei einer Temperatur von 243 K nur noch als sehr breites Signal zu erahnen. Ab einer Temperatur von 213 K sind drei separate Signale erkennbar, die bei einer Temperatur von 173 K ein triplettartiges Aufspaltungsmuster zeigen und in einem Integrationsverhältnis von 1:1:1 stehen. Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Signale zeigt sich, daß es sich aufgrund der beobachteten Kopplungskonstanten und Intensitätsverhältnisse um dublettierte Dubletts handeln sollte, die zu Pseudo-Tripletts zusammenfallen.

Mit einer Koaleszenztemperatur von ca. 243 K und einem Linienabstand von 24520 Hz im Tieftemperaturgrenzspektrum kann die Rotationsbarriere mit Hilfe der Eyring-Gleichung[48] zu G_{Tc} = 37.1 kJ/mol berechnet werden. Sie ist damit um ca. 10 kJ/mol größer als die geschätzte Rotationsbarriere (28 kJ/mol) des Cyclopropenylium-Ringes im hypothetischen $[(OC)_3Fe(\ ^3\text{-}C_3R_3)]^-$[49] und um ca. 20 kJ/mol kleiner als im dreifach ÜM-koordinierten $[Cp^*(OC)_2W(\ ^3\text{-}P_3)\{Mn(CO)_2Cp\}_3]$[47].

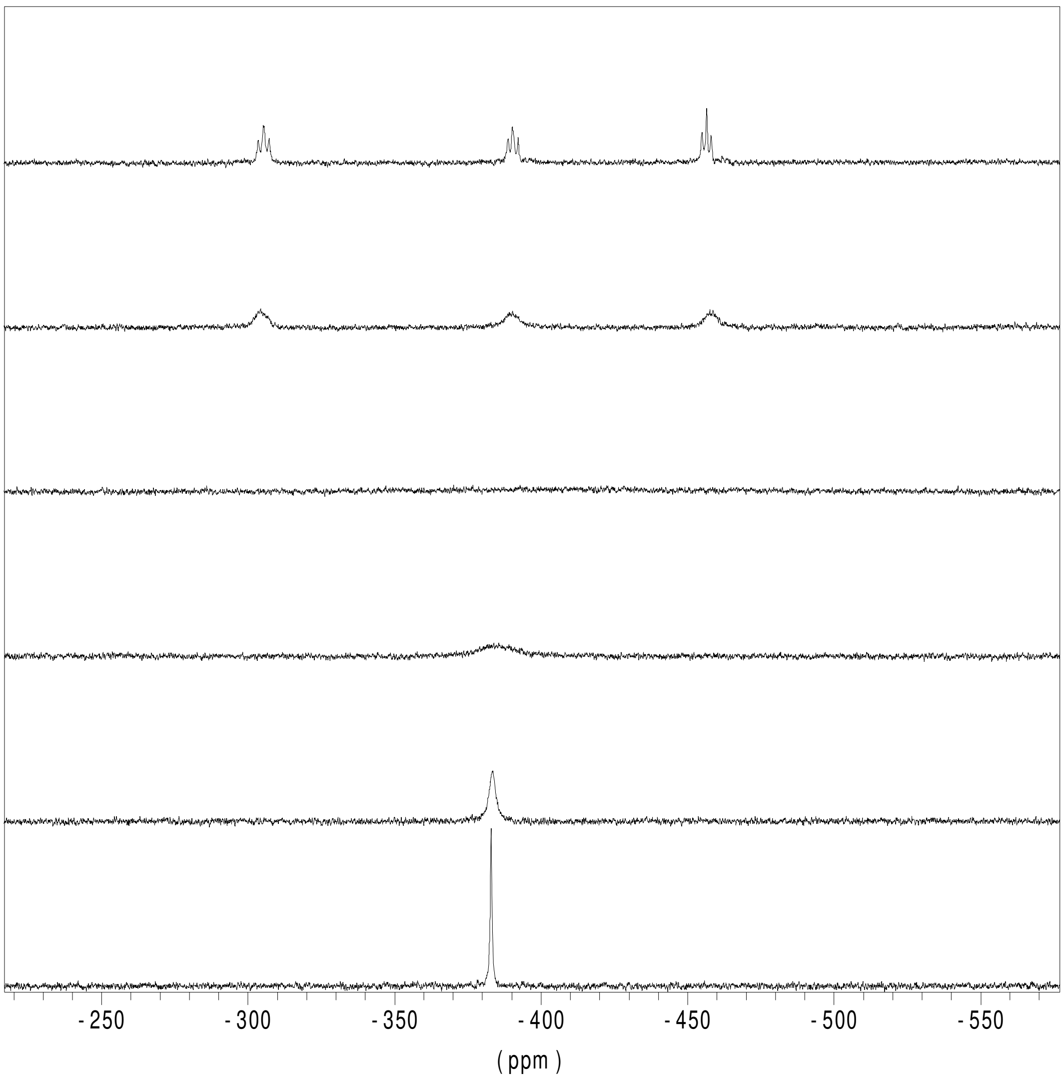


Abbildung 7: Temperaturvariables ^{31}P-NMR-Spektrum von 36 (TDF, von unten nach oben: 333 K, 303 K, 273 K, 243 K, 203 K, 173 K, 161.97 MHz)

Das Ergebnis der Tieftemperatur-^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchung stützt somit die Vermutung eines cyclo-P_3-Liganden in 36.

3.2.3.1.1.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von $[^{4}CpReH(CO)(\,^{3}\text{-}P_{3})]$ (36) wird der Peak des Molekül-Ions bei 541.5 amu mit einer Intensität von 91.7 % gefunden und durch Simulation des Isotopenmusters für die Zusammensetzung $C_{18}H_{29}OP_{3}Re$ bestätigt.

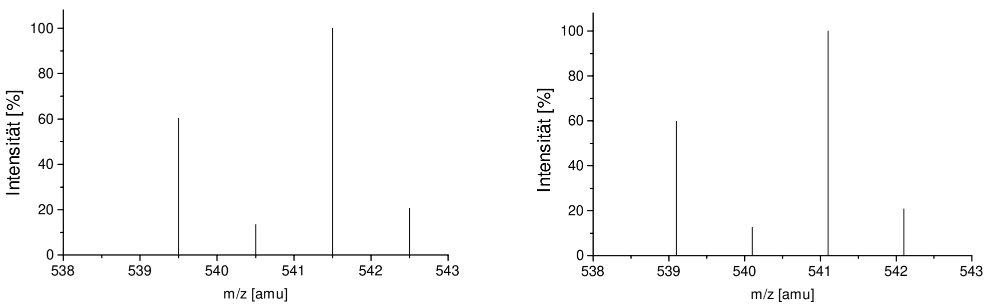


Abbildung 8: Erhaltenes (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster des Molekülions $[^{4}CpReH(CO)P_{3}]^{+}$

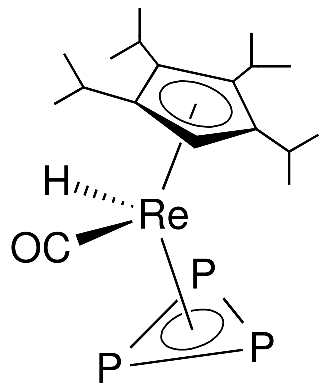
Der Basispeak des Spektrums wird bei 503.6 amu gefunden, der dem $[^{4}CpRe(CO)_{3}]^{+}$-Fragment zugeordnet wird. Weitere ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
$[^{4}CpRe(CO)HP_{3}]^{+}$	541.5	91.7
$[^{4}CpRe(CO)P_{2}]^{+}$	509.5	97.0
$M^{+}\text{-}^{i}Pr$	498.5	5.7
$^{i}Pr^{+}$	43.0	5.5

Tabelle 25: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von $[^{4}CpReH(CO)(\,^{3}\text{-}P_{3})]$ (36) (EI-Pos., 70 eV, 1 mA)

3.2.3.1.1.4 Strukturvorschlag

Anhand der analytischen Daten sollte es sich bei 36 um eine Rhenium-Einkernverbindung mit einem ^{4}Cp-Liganden, einem terminalen CO- und Hydrid-Liganden sowie einem P_3-Cyclus handeln.



Eine strukurelle Beschreibung von 36 als gewinkelter Sandwich-Komplex, ähnlich dem von *Ehses* röntgenstrukturanalytisch charakterisierten [Cp*Re(CO)(^{4}-C_4Ph_4)] (13),[13] ist naheliegend.

3.2.3.1.2 Charakterisierung von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (37)

3.2.3.1.2.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Bei der säulenchromatograpischen Aufarbeitung kann der Phosphinidenkomplex [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (37) als rote Fraktion eluiert werden, in der ^{31}P-NMR-spektroskopisch ausschließlich Komplex 37 gefunden wird. Das Protonenresonanz-spektrum zeigt jedoch weitere Verunreinigungen an, bei denen es sich um Zersetzungsprodukte des Phopsphiniden-Komplexes handelt, was sich bei wiederholten Messungen der gleichen Probe innerhalb einer Stunde im steten Anwachsen dieser Verunreinigungen äußert. Somit muß der Rhenium-Zweikernkomplex in Lösung als instabil eingestuft werden.

Im IR-Spektrum werden ausschließlich Absorptionen im für terminale Carbonyl-Liganden typischen Bereich gefunden und denen von [{Cp*(OC)$_2$Mn}$_2$(μ-PH)][50] sowie [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)][29] vergleichend gegenübergestellt.

	[{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] in CH_2Cl_2	[{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] in CH_2Cl_2	[{Cp*(OC)$_2$Mn}$_2$(μ-PH)] in KBr
$\overline{\nu}$	1975 (s)	1980 (s)	1961 (s)
(CO)	1927 (vs)	1930 (vs)	1943 (sh)
[cm^{-1}]	1897 (sh)	1914 (sh)	1918 (vs)
	1850 (s)	1850 (m)	1896 (s)

Tabelle 26: IR-Daten verschiedener Phosphiniden-Komplexe

3.2.3.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Da der Phosphiniden-Komplex 37 in Lösung instabil ist, konnten nicht alle im ^{1}H-NMR-Spektrum gefundenen Siganale zugeordnet werden.

Das Signal des Phosphiniden-Protons zeigt eine charakteristische Tieffeldlage und tritt bei = 15.53 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{PH}$ = 191 Hz in Resonanz. Für den Arsiniden-Komplex [{Cp*(OC)$_2$Mn}$_2$(μ-AsH)] wird die chemische Verschiebung des Iniden-Protons mit = 15.08 ppm,[50] für [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] mit = 14.80 ppm angegeben.[13]

Die gefundene $^1J_{PH}$-Kopplungskonstante zeigt eine geringe Abweichung zu der in [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] ($^1J_{PH}$ = 187 Hz)[13] und liegt in einem für Phosphane typischen Bereich.[51]

Experiment	[ppm]	Zuordnung
^{1}H-NMR (200.13 MHz)	15.53 (d, 1H, $^1J_{PH}$ = 191 Hz)	P-H
	5.21(s, 2H)	Ringprotonen der ^{4}Cp-Lig.
	2.63 – 2.95 (m, überlagert)	C<u>H</u>(CH$_3$)$_2$
	0.80 – 1.50 (m, überlagert)	CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$
^{31}P-NMR (81.01 MHz)	505 (d, $^1J_{PH}$ = 191 Hz)	<u>P</u>-H

Tabelle 27: ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Daten von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (37) (C_6D_6, RT)

[31]P-NMR-spektroskopisch tritt das komplementäre Dublett bei = 505 ppm in Resonanz und zeigt eine ähnliche chemische Verschiebung wie andere in der Koordinationssphäre des Rheniums stabilisierte Phosphinidene.[24]

3.2.3.1.2.3 Massenspektrometrie

Unter massenspektrometrischen Bedingungen (70 eV, 1 mA) ist das Molekül nicht stabil, so daß der Peak des Molekül-Ions mit einer Intensität < 1.5 % gefunden wird. Die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden führt zu dem Fragment $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}PH)]^+$, dessen Zusammensetzung durch Isotopensimulation abgesichert ist (vgl. Abb. 9).

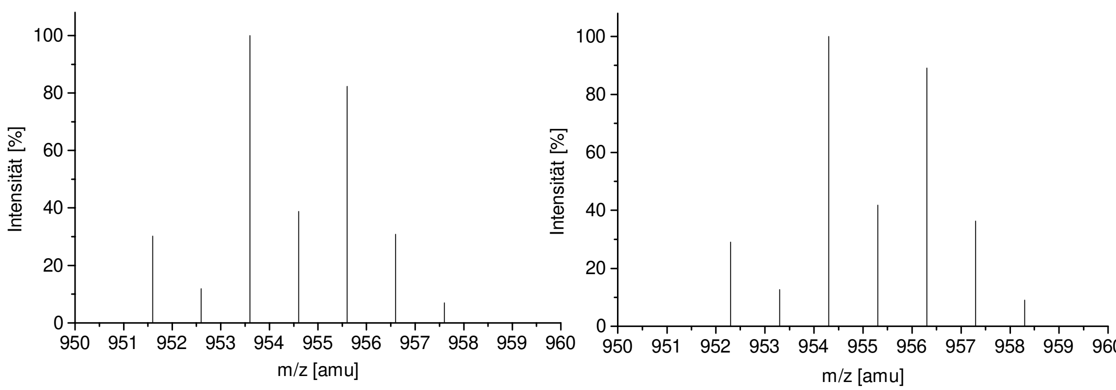


Abbildung 9: Gefundenes (links) und berechnetes (rechts) Isotopenmuster von $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}PH)]^+$-CO

Bei der gefundenen Abweichung zwischen dem erhaltenen und simulierten Isotopenmuster des Fragmentes $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}PH)]^+$-CO von 0.9 Masseneinheiten könnte es sich um Ungenauigkeiten bei der Eichung des Spektrometers handeln, die besonders bei hohen Massen beobachtet werden. Als denkbare Ursache für diese Abweichung kommt auch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms, bevorzugt die des Phosphiniden-Protons, in Frage. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Cp*-Analogons unter sehr viel milderen Bedingungen (CI-Pos., 0.2 mA) wird neben dem Peak des Molekül-Ions auch der des M^+-H-Fragmentes mit ähnlichen Intensitäten beobachtet.[29]

Weitere Fragmente sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

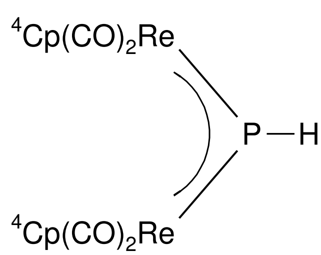
Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+-CO oder M^+-CO-H	553.6	56.6
M^+-^{i}Pr	940.5	100
$^iPr^+$	43.0	34.8
$(PH)^+$	32.0	5.9
$(CO)^+$	28.0	37.3

Tabelle 28: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (37) (EI-Pos., 70 eV, 1 mA)

Bemerkenswert erscheint hier, daß ein Signal bei 32 Masseneinheiten gefunden wird, welches einem $(PH)^+$-Fragment zugeordnet werden kann.

3.2.3.1.2.4 Strukturvorschlag

Die spektroskopischen Befunde weisen [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (37) eine symmetrische Molekülstruktur mit verbrückendem PH-Liganden zu, der durch eine $4e^-$3z-Bindung nach dem Bauprinzip der *Huttnerschen* Phosphiniden-Komplexe stabilisiert wird.[25] In diesen Komplexen mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom ist die verbrückende, ungesättigte PR-Einheit Teil eines -Systems.



37

In Komplex 37 ist das einfachste Phosphiniden, P-H, in der Koordinationssphäre des Rheniums stabilisiert. Während die röntgenographische Untersuchung solcher PH-Komplexe mit Metallen der 7. Gruppe bislang nicht gelungen ist, ist die Struktur des Arsiniden-Komplexes [{Cp*(OC)$_2$Mn}$_2$(μ-AsH)] bekannt.[52]

3.2.3.1.3 Charakterisierung von $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_3(\mu_3,\ ^{1:1:1}\text{-}P_4O_7)]$ (38)

3.2.3.1.3.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Produktgemisches aus der Umsetzung von $[^4CpRe(CO)_2(thf)]$ (33) mit weißem Phosphor wird mit reinem Dichlormethan eine orange-rote Fraktion eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_3(\mu_3,\ ^{1:1:1}\text{-}P_4O_7)]$ (38) als orange-roten, mikrokristallinen Feststoff liefert. Der Rhenium-Dreikernkomplex 38 ist in unpolaren Solventien schlecht, in Toluol mäßig und in Methylenchlorid sehr gut löslich.

Im IR-Spektrum von 38 werden vier Carbonyl-Banden in dem für terminale CO-Liganden typischen Bereich detektiert.

$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]			
1971 (s),	1929 (vs),	1910 (s),	1850 (vs)

Tabelle 29: IR-Daten von $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_3(\mu_3,\ ^{1:1:1}\text{-}P_4O_7)]$ (38) in CH_2Cl_2

3.2.3.1.3.2 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristallcharge, die zur Röntgenstruktur-analyse taugliche Einkristalle enthält, gestaltet sich wegen der geringen Substanzmenge als recht schwierig. So sind erst mit einer großen Anzahl von Scans (NS = 45000) Phosphorresonanzen bei = 82 ppm und = -45 ppm detektierbar. Beide Signale besitzen Multiplettcharakter, eine Integration ist aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich.

Ein Vergleich der für 38 erhaltenen ^{31}P-NMR-Daten mit denen des unkoordinierten P_4O_7 (= 137.7 ppm (d), = 11.4 ppm (q))[53] sowie anderen NMR-spektroskopisch charakterisierten Metall-Carbonyl-Komplexen von P_4O_7[54] zeigt, daß die für 38 erhaltenen Signale im Erwartungsbereich liegen.

3.2.3.1.3.3 Molekülstruktur

Durch Umkristallisation von $[\{^{4}Cp(OC)_2Re\}_3(\mu_3,\ ^{1:1:1}\text{-}P_4O_7)]$ (38) aus einem Toluol/ Hexan-Lösungsmittelgemisch bei –20 °C werden orangefarbene Einkristalle erhalten, die eine Röntgenstrukturanalyse erlauben. Die Abbildung zeigt das Ergebnis der RSA, ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 29 zusammengestellt.
Die vollständigen Daten der röntgenographischen Untersuchung (Lageparameter, alle ermittelten Bindungslängen und –winkel, Temperaturfaktoren, Aufnahmebedingungen sowie Angaben zu dem vermessenen Einkristall) können dem Anhang entnommen werden.

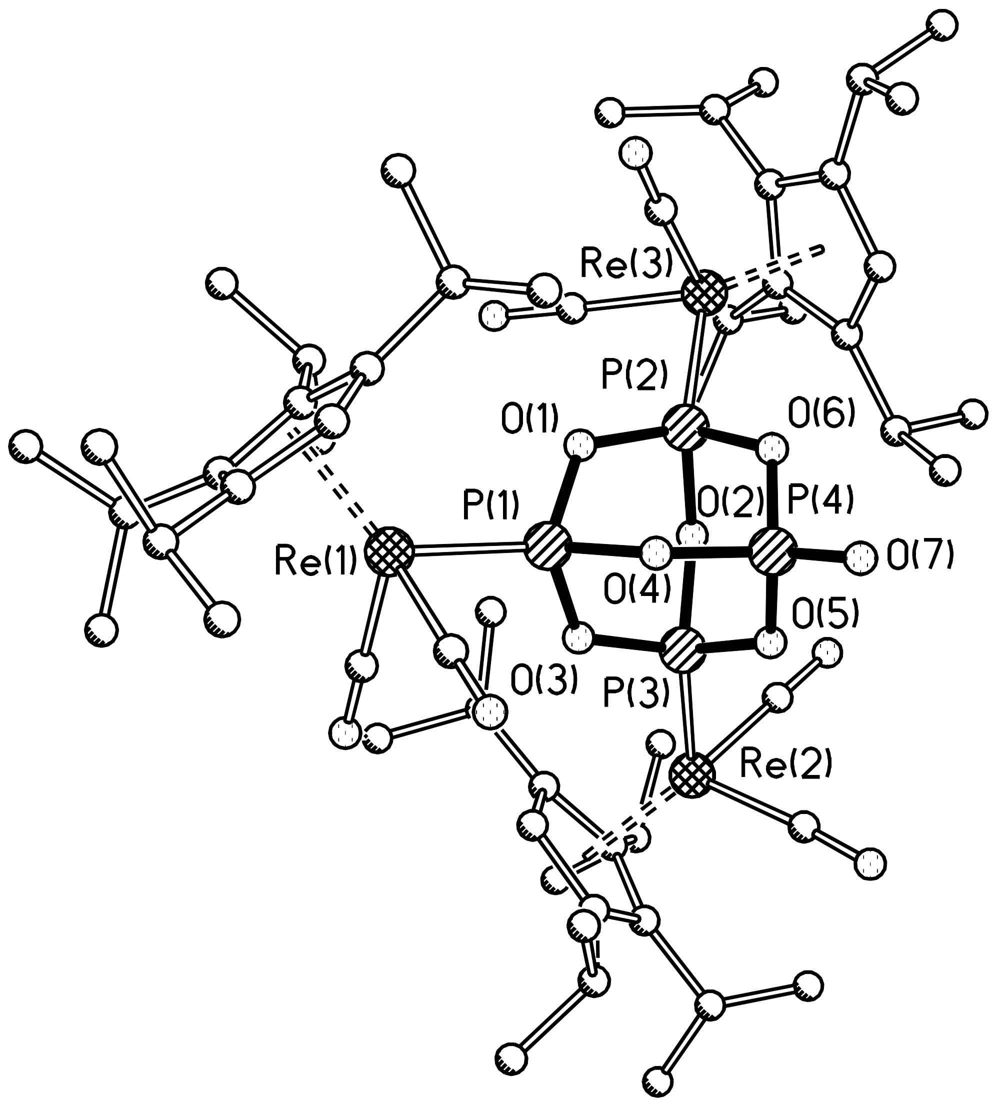


Abbildung 10: Molekülstrukturplot von $[\{^{4}Cp(OC)_2Re\}_3(\mu_3,\ ^{1:1:1}\text{-}P_4O_7)]$ (38) im Einkristall

Der Molekülstruktrukturplot von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_3$(μ_3, $^{1:1:1}$-P_4O_7)] (38) zeigt drei {^{4}CpRe(CO)$_2$}-Fragmente, die über einen P_4O_7-Liganden verbunden sind. Die Bindungsabstände und –winkel innerhalb der drei {^{4}CpRe(CO)$_2$}-Fragmente liegen im Erwartungsbereich, so daß auf deren Diskussion verzichtet wird.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Schweratomgerüst von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_3$(μ_3, $^{1:1:1}$-P_4O_7)] (38). Man erkennt ein adamantanartiges P_4O_6-Grundgerüst, an das ein Sauerstoffatom und drei terminale 16VE-Rheniumfragmente gebunden sind.

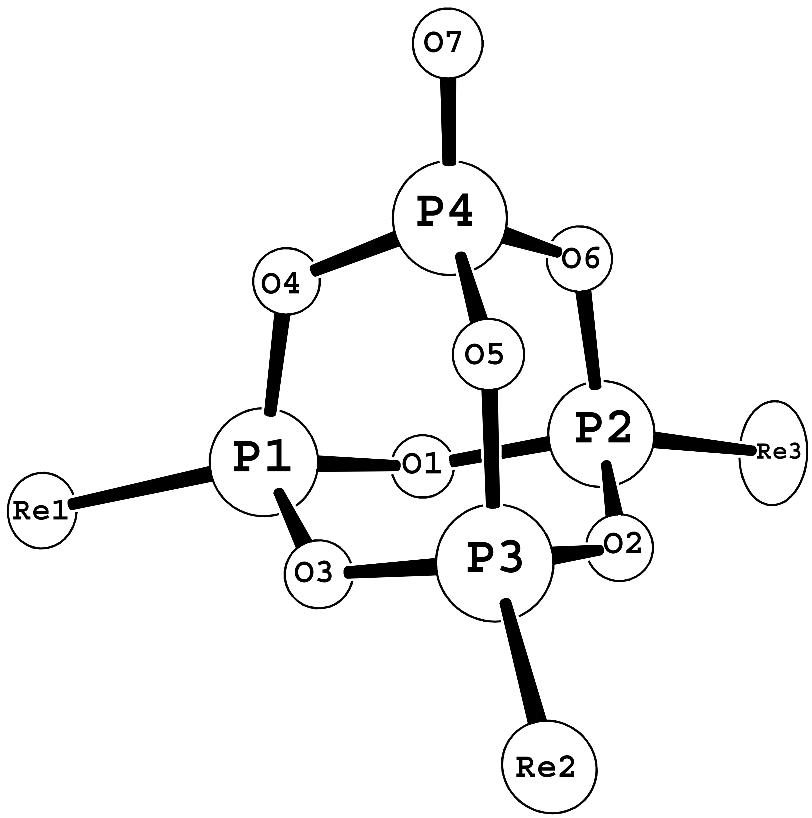


Abbildung 11: Schweratomgerüst von [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_3$(μ_3, $^{1:1:1}$-P_4O_7)] (38)

Im P_4O_7-Grundkörper lassen sich die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen in vier Gruppen unterteilen:

P – O-Bindung zu dem exocyclischen Sauerstoffatom (P4-O7),

verbrückende P – O-Bindungen, die von dem fünfwertigen P4-Atom ausgehen (P4-O4/O5/O6),

P – O-Bindungen, bei denen die Sauerstoffatome sowohl an das P4-Atom als auch an die Phosphoratome P1, P2, P3 gebunden sind (P1-O4, P2-O6, P3-O5),

P – O-Bindungen zwischen den Phosphoratomen P1, P2, P3.[55]

Die vom fünfwertigen Phosphoratom P4 ausgehenden Bindungen zu den verbrückenden Sauerstoffatomen O4, O5 und O6 betragen durchschnittlich 1.585 Å und sind damit deutlich länger als die Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung mit 1.437(3) Å. Die Bindungslänge zwischen P2 – O6, P1 – O4 und P3 – O5 beträgt im Mittel 1.660 Å und ist damit etwas größer als der durchschnittliche Abstand der P-O-Bindungen zwischen den P-Atomen P1, P2, P3 (1.633 Å).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
P1 – O1	1.634(3)	O1 – P1 – O3	100.12(15)
P1 – O3	1.636(3)	O1 – P1 – O4	98.69(15)
P1 – O4	1.663(3)	O1 – P1 – Re1	120.12(11)
P1 – Re1	2.2097(10)	O3 – P1 – O4	97.48(15)
P2 – O1	1.630(3)	O3 – P1 – Re1	118.82(11)
P2 – O2	1.627(3)	O4 – P1 –Re1	117.31(11)
P2 – O6	1.660(3)	O1 – P2 – O2	99.69(15)
P2 – Re3	2.2127(11)	O1 – P2 – O6	98.52(16)
P3 – O2	1.638(3)	O1 – P2 – Re3	120.41(11)
P3 – O3	1.630(3)	O2 – P2 – O6	98.59(16)
P3 – O5	1.657(3)	O2 – P2 – Re3	117.70(12)
P3 – Re2	2.2091(12)	O6 – P2 –Re3	117.78(12)
P4 – O4	1.580(3)	O2 – P3 – O3	99.41(15)
P4 – O5	1.587(3)	O2 – P3 – O5	98.11(16)
P4 – O6	1.588(3)	O2 – P3 – Re2	119.91(12)
P4 – O7	1.437(3)	O3 – P3 – O5	98.94(16)
Re1 – $^4Cp_{zentr.}$	1.970	O3 – P3 – Re2	118.16(12)
Re2 – $^4Cp_{zentr.}$	1.956	O5 – P3 –Re2	118.12(11)
Re3 – $^4Cp_{zentr.}$	2.0141	O4 – P4 – O5	103.78(16)
		O4 – P4 – O6	103.13(17)
		O5 – P4 – O6	103.69(14)
		O7 – P4 – O4	115.2(2)
		O7 – P4 – O5	114.49(19)
		O7 – P4 – O6	114.99(19)

Tabelle 30: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von $[\{^4Cp(OC)_2Re\}_3(\mu_3, {}^{1:1:1}\text{-}P_4O_7)]$ (38)

Ein Vergleich mit dem Grundkörper zeigt keine signifikanten Unterschiede (durchschnittliche Bindungslängen für die drei Arten von Phosphor-Sauerstoff-Bindungen: 159.4(8), 168.4(6), 164.6(9) Å).[53] Die Koordination je eines Rheniumfragmentes an die Phosphoratome P1, P2 und P3 führt darüber hinaus zu keiner nderung der Bindungswinkel innerhalb des P_4O_7-Gerüstes verglichen mit dem des freien Tetra-phosphorheptaoxids. Ein Vergleich der Bindungslängen und –winkel mit anderen komplexchemisch stabilisierten P_4O_7-Molekülen ist nicht möglich, da meines Wissens keine Komplexe dieser Art röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Ein Vergleich mit der pulver-diffraktometrisch bestimmten Struktur von $[\{Ni(CO)_3\}_4(\mu_4, {}^{1:1:1:1}\text{-}P_4O_6)]$[56,57] erscheint wenig sinnvoll, da die signifikanten Strukturänderungen fehlen, die durch das exocyclische Sauerstoffatom in P_4O_7 hervorgerufen werden.

Mit durchschnittlich 2.21 Å sind die Rhenium-Phosphor-Abstände kürzer als alle bislang beschriebenen (vgl. nachfolgende Tabelle).

Verbindung	d(Re-P) [Å]	Typ	Lit.
$[Re_2(CO)_9(PH_3)]$	2.28(2)	Phosphan	58
$[Cp^*Re(CO)_2(PPh_3)]$	2.341(10) / 2.367(9)	Phosphan	39
trans-$[(CH_3CN)_2(OC)(ON)Re(P(OMe)_3)_2]$	2.382(2)	Phosphit	59
$[\{Cp^*(OC)_2Re\}_2(\mu, {}^{2:2}\text{-}P_2)$	2.531(3)-2.566(2)	side-on	13
$[\{Cp^*(OC)_2Re\}_2(\mu\text{-}POH)]$	2.254(2) / 2.277(2)	μ-Phosphiniden	24
$[\{Cp^*(OC)_2Re\}_2\{(OC)_4W\}(P_2)]$	2.5151(11)/2.5205(12)	side-on	23
	2.3255(11)	end-on	
$[\{Cp^*(OC)_2Re\}_2\{OC)_8W_2\}(P)_2]$	2.245(2)	end-on	23

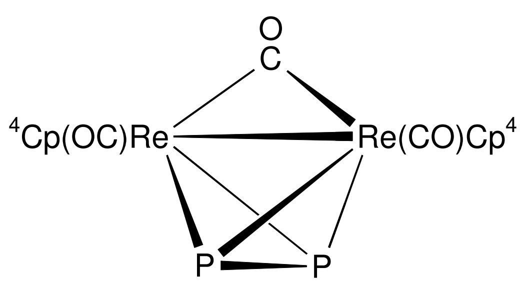
Tabelle 31: Beispiele für Rhenium-Phosphor-Bindungslängen

3.2.3.1.4 Charakterisierung von [{^{4}Cp(OC)Re}$_2$(μ, $^{2:2}$-P$_2$)(μ-CO)] (39)

In den ^{31}P-NMR-Spektren der Umsetzung von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) mit P_4 im Überschuß können neben den Signalen der zuvor beschriebenen Komplexe noch weitere Signale wechselnder Intensität detektiert werden, die nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht mehr gefunden werden. Wird das Rohproduktgemisch mit Hexan gewaschen, so zeigt der verbleibende Rückstand bei der Phosphor-NMR-spektroskopischen Untersuchung u. a. ein sehr intensives Singulett bei = -133 ppm. Beim Versuch der Reinigung durch Kristallisation findet Zersetzung statt.

Bei der Thermolyse von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5) mit weißem Phosphor in siedendem Dekalin (vgl. Kpt. 3.1.3.2) wird, wie auch bei der Photolyse von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ, $^{2:2}$-P$_2$)] (16),[29] ein Singulett bei = -130 ppm detektiert. Die ähnliche chemische Verschiebung relativ zum P_2M_2-Komplex 16 (= -111 ppm) sowie die unter Photolysebedingungen wahrscheinliche Abspaltung eines Carbonyl-Liganden, läßt die Bildung eines Dimetallatetrahedrans mit einer verbrückenden CO-Gruppe plausibel erscheinen.

Unter Berücksichtigung dieser Daten wird folgender Strukurvorschlag abgeleitet:



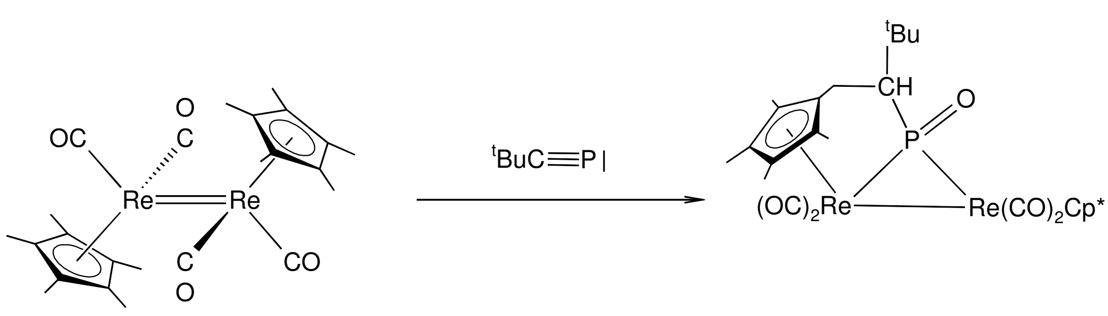
39

4 Umsetzung von Cp^R-Rhenium-Carbonyl-Komplexen mit Phosphaalkinen

Das vor 20 Jahren von *Becker* et al. erstmals synthetisierte Phosphaalkin ^{t}BuC P[60] ist zu einem wichtigen und vielseitigen Edukt in der Chemie niederkoordinierter Phosphor-Mehrfachbindungssysteme geworden.[61,62] Großes Interesse findet dabei auch die Untersuchung des Verhaltens von ^{3}, ^{1}-Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen.[63] Neben der end-on- und der sehr viel häufigeren side-on-Koordination des Phosphaalkins an das bzw. die Metall(e) werden Cyclisierungen und Cocyclisierungen des ^{t}BuC P in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen beobachtet.[63]

4.1 Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (Re=Re) (7) mit ^{t}BuC P

Wie in der Einleitung bereits vorgestellt, erweist sich der von *Casey* et al. entdeckte Rhenium-Zweikernkomplex 7 als ein ideales Edukt sowohl für Umsetzungen mit Alkinen als auch für die Synthese von Cp*-Rhenium-Mehrkernkomplexen mit unterschiedlich koordinierten P$_2$-Liganden.[15,12,13,23]
Die Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (Re=Re) (7) mit ^{t}BuC P in Toluol bei Raumtemperatur führt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung zu dem Rhenium-Zweikernkomplex 40.



7 40

Während der Zugabe des Phosphaalkins zu einer grünen Lösung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (Re=Re) (7) in Toluol erfolgt ein sofortiger Farbumschlag nach rotbraun. Der nach

Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibende Reaktionsrückstand zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum ein Singulett bei = 708 ppm als intensivstes Signal sowie eine Phosphorresonanz geringer Intensität bei = 341 ppm.
Durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes an neutralem Aluminiumoxid wird mit Petrolether zunächst eine Mischfraktion bestehend aus [Cp*Re(CO)$_3$] (1) und [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5) erhalten. Mit einem Lösungsmittelgemisch PE/THF = 25:2 wird eine tiefrote Mischfraktion eluiert, die im ^{31}P-NMR-Spektrum beide Signale der Reaktionskontrolle zeigt. Eine Trennung der beiden phosphorhaltigen Produkte gelingt weder durch Variation des Säulenmaterials und des Eluenten noch durch Kristallisation. Alle Aufarbeitungsversuche führen letztlich zur Bildung von 40.
Mit reinem Tetrahydrofuran als Eluent wird der Rhenium-Zweikernkomplex 40 als leuchtend gelbe Fraktion erhalten.

4.1.1 Charakterisierung von [Re(CO)$_2$C$_5$Me$_4$CH$_2${μ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40)

4.1.1.1 Eigenschaften und IR-Spektroskopie

Der zweikernige Rhenium-Komplex mit verbrückendem Phosphinidenoxid-Liganden ist in unpolaren Solventien wie Hexan mäßig, in Toluol und Methylenchlorid sehr gut löslich. Als Feststoff kann Verbindung 40 in einer Argonatmosphäre bei –20 °C mehrere Wochen ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden.

Die IR-Lösungsmittel-Spektren zeigen vier Banden im für terminale CO-Liganden typischen Bereich. Die P=O-Schwingung wird, in guter Übereinstimmung mit anderen Komplexen mit P=O-Strukturelement, bei Wellenzahlen um 1100 cm^{-1} gefunden.

Lösungsmittel	$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]	$\bar{\nu}$ (PO) [cm^{-1}]
Hexan	1975 (s), 1936 (vs), 1913 (s), 1877 (s)	1117 (w)
Toluol	1970 (s), 1930 (vs), 1904 (s), 1870 (s)	1108 (w)
Methylenchlorid	1971 (s), 1930 (vs), 1901 (s), 1870 (s)	1105 (w)

Tabelle 32: IR-Daten von $[Re(CO)_2C_5Me_4CH_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)\}Re(CO)_2Cp^*]$ (40) in verschiedenen Lösungsmitteln

4.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Im Hochfeldbereich des ^1H-NMR-Spektrums sind neben dem Singulett der Protonen des frei drehbaren Cp*-Liganden und des *tert*-Butyl-Liganden vier verschiedene Singuletts für jede Methylgruppe des modifizierten Cp-Liganden zu finden. Den Protonen der prochiralen CH_2-Gruppe werden die Signale bei = 3.51 ppm und = 2.95 ppm zugeordnet.

[ppm]	Zuordnung
1.96 (s, 15H)	Cp*
1.64 (s, 9H)	^tBu
1.57 (s, 3H)	$C_5(C\underline{H}_3)_4CH_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)$
1.88 (s, 3H)	"
1.90 (s, 3H)	"
2.16 (s, 3H)	"
2.38 (ddd, 1H, $^2J_{PH}$ = 47 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.4 / 6.7 Hz)	$C_5(CH_3)_4CH_2\{\mu\text{-}\underline{H}C(^tBu)P(O)$
2.95 (m, 1H)	$C_5(CH_3)_4C\underline{H}_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)$
3.51 („dd“, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.2 / 6.6 Hz)	$C_5(CH_3)_4C\underline{H}_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)$

Tabelle 33: ^1H-NMR-Daten von $[Re(CO)_2C_5Me_4CH_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)\}Re(CO)_2Cp^*]$ (40) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

Im ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt [Re(CO)$_2$C$_5$Me$_4$CH$_2${μ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40) ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von = 255 ppm und einer Kopplungskonstanten von $^2J_{PH}$ = 47 Hz.

[ppm]	Zuordnung
255 (d, $^2J_{PH}$ = 47 Hz)	{LnRe}$_2$(μ-<u>P</u>(O)(R))

Tabelle 34: ^{31}P-NMR-Daten von [Re(CO)$_2$C$_5$Me$_4$CH$_2${μ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40) (C$_6$D$_6$, RT, 81.01 MHz)

4.1.1.3 Massenspektrometrie

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekül-Ions, dessen Isotopenmuster mit dem des simulierten identisch ist, bei m/z = 870.1 amu. Desweiteren beobachtet man den sukzessiven Verlust der vier Carbonyl-Carbonyl-Liganden. Auffälliges Merkmal des Massenspektrums ist die geringe Intensität der Peaks für Massen größer 100 amu, was auf eine recht geringe Stabilität des Moleküls unter den gewählten massenspektrometrischen Meßbedingungen schließen läßt.

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+	870.1	< 4
M^+-CO	842.1	< 4
M^+-2CO	814.1	13.6
M^+-3CO	786.1	< 4
M^+-4CO	758.0	< 4
^{t}Bu$^+$	57.0	100

Tabelle 35: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [Re(CO)$_2$C$_5$Me$_4$CH$_2${μ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40) (EI-Pos., 70 eV, 1 mA)

4.1.1.4 Molekülstruktur

Durch Kristallisation aus einem Toluol/Hexan-Lösungsmittelgemisch bei –20 °C werden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten. Die Abbildung 12 zeigt den Molekülstrukturplot von 40, ausgewählte Bindungslängen und –abstände sind in Tabelle 36 zusammengefaßt.
Die vollständigen Daten der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung (Lageparameter, Aufnahmebedingungen, Angaben zum vermessen Einkristall, alle Bindungslängen und –winkel) sind im Anhang zu finden.

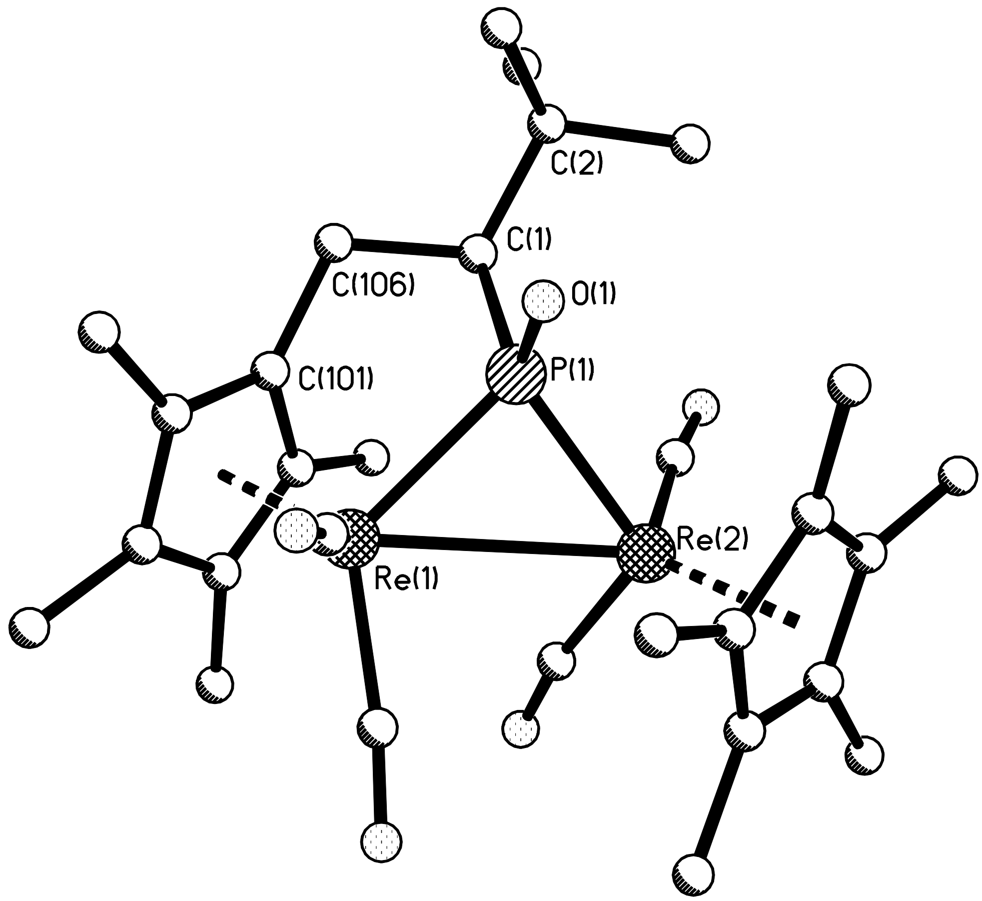


Abbildung 12: Molekülstruktur von [$Re(CO)_2C_5Me_4CH_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)\}Re(CO)_2Cp^*$] (40) im Einkristall

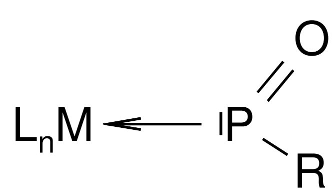
Der Molekülstrukturplot zeigt einen zweikernigen Rhenium-Komplex mit einem symmetrisch verbrückenden Phosphinidenoxid-Liganden. Mit d(Re-P) = 2.396/2.395 Å liegen die Rhenium-Phosphor-Abstände im Erwartungsbereich,[23] während die

P=O-Bindungslänge von 1.503(5) Å etwas länger ist als die in 41 (1.475 Å)[64] und 45 (1.499(3) Å)[65] mit terminalem Phosphinidenoxid-Liganden. Vergleicht man den gefundenen P=O-Abstand in 40 mit denen in mehrkernigen Übergangsmetall-Komplexen mit μ_3-PO-Liganden, so ist dieser Unterschied eher gering.[66,67,68,69] Die Rhenium-Rhenium-Bindung liegt mit 3.0925(5) Å im oberen Bereich einer Re-Re-Einfachbindung und wurde bereits diskutiert (vgl. Kpt. 3.1.2.1.4.4).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Re1-Re2	3.0925(5)	C1-P1-O1	109.1(3)
Re1-P1	2.3956(18)	O1-P1-Re1	121.2(2)
Re2-P2	2.3947(18)	O1-P1-Re2	120.8(2)
P1-O1	1.503(5)	Re1-P1-Re2	80.42(6)
P1-C1	1.884(8)	P1-Re1-Re2	49.78(4)
C1-C2	1.552(10)	P1-Re2-Re1	49.81(4)
C1-C106	1.533(10)	C2-C1-C106	113.9(6)
Re1-Cp*	1.94	P1-C1-C106	107.1(5)
Re2-Cp*	1.96	P1-C1-C2	118.1(5)

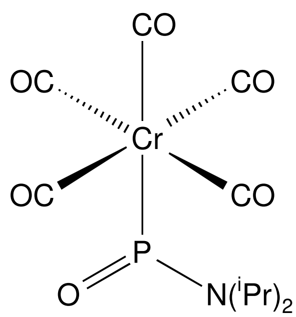
Tabelle 36: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von $[Re(CO)_2C_5Me_4CH_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)\}Re(CO)_2Cp^*]$ (40)

Verbindung 40 ist meines Wissens der erste röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Komplex mit einem verbrückenden Phosphinidenoxid(Oxophosphan)-Liganden, R-P=O, während bei allen bislang bekannten Komplexen der terminale P-Koordinationstyp H gefunden wird.



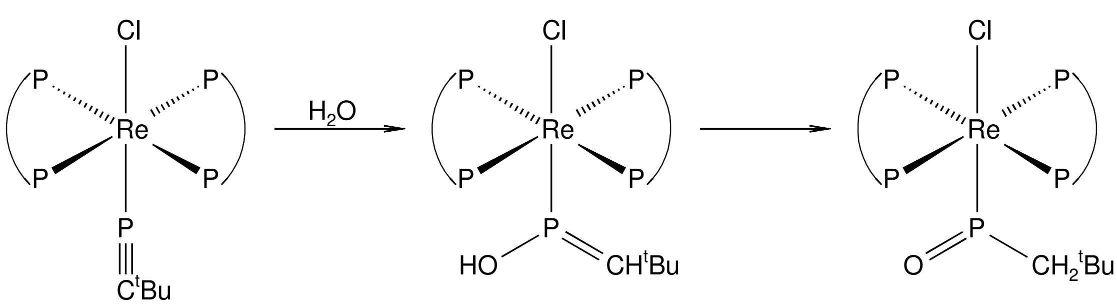
H

Desweiteren zeigen die literaturbekannten Beispiele, daß der R-P=O-Baustein immer in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexfragmenten erzeugt wird. So entsteht beispielsweise bei der Reaktion von [{R_2N-P=NR‘}{Cr(CO)$_5$}] mit Schwefeldioxid Komplex 41,[64] während 42 durch Umsetzung von Phenyloxiran mit einem durch Thermolyse erzeugten Phosphiniden-Komplex gebildet wird.[70]



41 42

Der vorgeschlagene Bildungsmechanismus des aus der Hydrolyse von [(dppe)$_2$(Cl)Re(PC^{t}Bu)] (43) hervorgehenden Rhenium-Komplexes mit terminalem R-P=O-Liganden zeigt im ersten Schritt eine Addition von Wasser an die aktivierte Dreifachbindung des terminalen Phosphaalkin-Liganden, der durch die Koordination für einen nucleophilen Angiff empfänglich wird. Der Addition schließt sich dann eine Verschiebung des Protons der Hydroxyl-Gruppe an.[65]



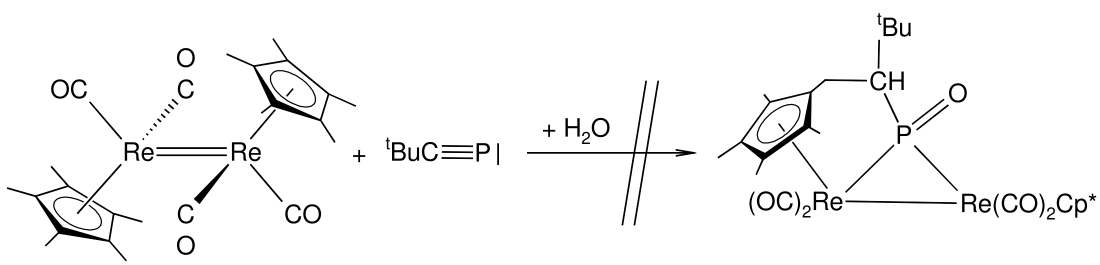
43 44 45

4.2 Gezielte Synthese des Phosphinidenoxid-Komplexes 40

Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Umsetzung von $[\{Cp^*(OC)_2Re\}_2]$ (7) mit dem *tert*-Butylphosphaalkin zeigt zwei Singuletts bei = 709 ppm sowie = 341 ppm, deren Identifizierung nicht gelungen ist. Die Bildung des Phosphinidenoxid-Komplexes 40 wird erst nach säulenchromatographischer Aufarbeitung beobachtet.
Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt, mit denen der Mechanismus der Bildung der P=O-Funktion in 40 geklärt werden soll.
Hierzu wird zunächst der Rhenium-Zweikernkomplex 7 mit der äquimolaren Menge an ^tBuCP in Toluol umgesetzt, 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann der Hydrolyse, Thermolyse oder der Oxidation unterworfen. Diese Vorgehensweise ergibt sich aus der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Edukte.

4.2.1 Hydrolyse des Reaktionsansatzes der Umsetzung von $[\{Cp^*(OC)_2Re\}_2]$ (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin

Der o. g. Ansatz wird mit der äquimolaren Menge H_2O versetzt. Weder nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch nach 5 Stunden Rühren unter Rückfluß kann die Bildung des Phosphinidenoxid-Komplexes 40 ^{31}P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



7 40

Auch die Umsetzung mit H_2O im Überschuß führt weder bei Raumtemperatur noch in der Siedehitze zur Bildung von 40. Seine Entstehung durch Hydrolyse der primären phosphorhaltigen Produkte kann damit ausgeschlossen werden.

4.2.2 Thermolyse des Reaktionsansatzes der Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin

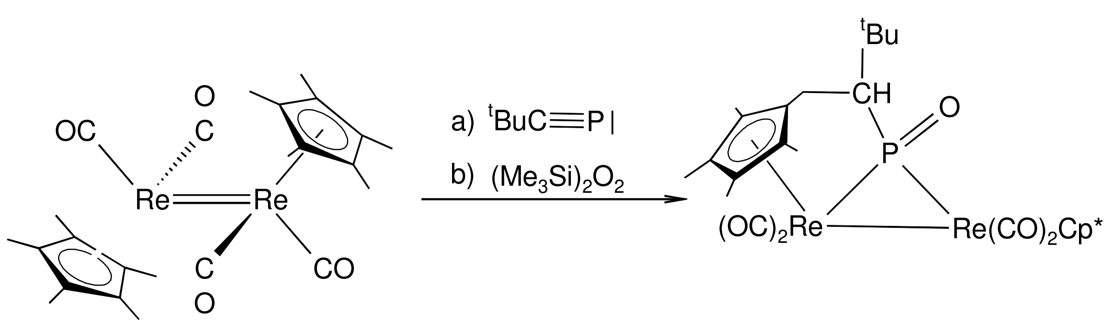
Die Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin in siedendem Toluol führt zu keinen nderungen im ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle. Wird das deutlich höher siedende Dekalin als Solvens verwendet, so zeigt die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 8 Stunden Rühren unter Rückfluß ein Singulett bei = 341 ppm als intensitätsstärkstes Signal, ein weitaus schwächeres Singulett bei = 709 ppm sowie eine sehr schwache, dublettierte Resonanz bei = 254 ppm, die Komplex 40 zugeordnet werden kann. Eine Erhöhung der Thermolysedauer auf eine Woche führt jedoch zu keiner Intensitätsänderung der Signale im ^{31}P-NMR-Spektrum zugunsten des Dubletts bei = 254 ppm.

Offensichtlich übt die Reaktionstemperatur keinen erkennbaren Einfluß auf die Bildung des Phosphinidenoxid-Komplexes 40 aus.

4.2.3 Oxidation des Reaktionsansatzes der Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin[71]

Auch die Oxidation des genannten Reaktionsansatzes mittels Sauerstoffeinleitung führt nicht zur Bildung von 40.

Erst beim Einsatz von Trimethylsilylperoxid als Oxidationsmittel zeigt die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ein breites Signal bei = 258 ppm. Weitere phosphorhaltige Produkte können nicht detektiert werden.



7 40

Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung an neutralem Aluminiumoxid liefert neben einer Mischfraktion bestehend aus [Cp*Re$(CO)_3$] (1) und [{Cp*$(OC)_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5) mit einem Petrolether/THF-Lösungsmittelgemisch (10/6) Verbindung 40 in knapp 40 %iger Ausbeute.

Abschließende Bemerkungen

Aufgrund der dargestellten Befunde läßt sich folgendes zusammenfassen:

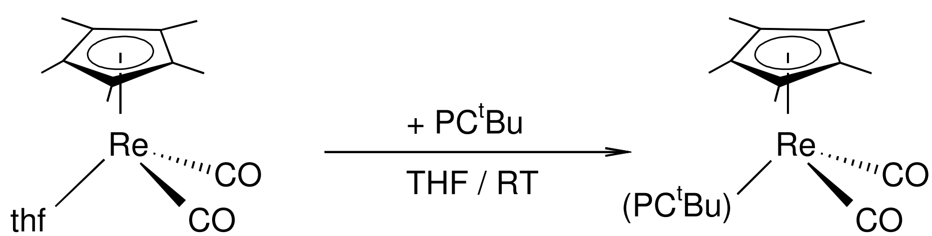
Auch unter drastischen Hydrolysebedingungen ist Komplex 40 nicht zugänglich und der von *Nixon* vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von [$(dppe)_2$(Cl)Re(P(O)($CH_2{}^t$Bu))] (45)[65] kann somit nicht auf dieses Problem übertragen werden.

Die Bildung des Phosphiniden-Komplexes 40 als Folgeprodukt der Oxidation mit Luftsauerstoff kann ausgeschlossen werden.

Die Entstehung des Rhenium-Zweikernkomplexes 40 während der säulenchromatographischen Aufarbeitung an verschiedenen Trägermaterialien (SiO_2, Al_2O_3 (bas./neutr.)) deutet darauf hin, daß weitere Prozesse (z. B. katalytische Effekte am Trägermaterial) berücksichtigt werden müssen, um dessen Bildung zu verstehen.
Da keine Hinweise auf die Identität der Zwischenstufen vorliegen, die im ^{31}P-NMR-Spektrum bei = 709 und 341 ppm in Resonanz treten, kann kein Mechanismus für die Bildung von 40 mit verbrückendem Phosphinidenoxid-Liganden vorgeschlagen werden.

4.3 Umsetzung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) mit ^{t}BuC P

Zu einer durch Bestrahlung von [Cp*Re(CO)$_3$] (1) in Tetrahydrofuran frisch hergestellten Lösung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) wird nach Reduzierung der Lösungsmittelmenge auf 50 % des Ausgangsvolumens die äquimolare Menge an *tert*-Butylphosphaalkin zugegeben. Nach fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur sind die Carbonyl-Banden des Eduktes 4 IR-spektroskopisch nicht mehr detektierbar. Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt neben dem schwachen Signal von nicht umgesetztem *tert*-Butylphosphaalkin ein intensitätsstarkes Singulett bei   = -92 ppm. Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstandes an Kieselgel liefert mit reinem Pentan eine hellgelbe Fraktion, die neben [Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)] (46) geringe Mengen an [Cp*Re(CO)$_3$] (1) enthält.



4 46

4.3.1 Eigenschaften und Infrarot-Spektroskopie

Die erste Säulenfraktion wird im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Reaktionsrückstand zur Umkristallisation in wenig Hexan (ca. 3 ml) aufgenommen. Kühlung auf –20 °C liefert [Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)] (46) als hellgelben, mikrokristallinen Festoff, der stets geringe Mengen an [Cp*Re(CO)$_3$] (1) enthält. Versuche, [Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)] (46) durch wiederholte säulenchromatographische Aufarbeitung oder fraktionierte Kristallisation in analysenreiner Form zu erhalten, scheitern und führen zur Zersetzung.

Im IR-Spektrum werden zwei Carbonyl-Banden im für terminale CO-Liganden typischen Bereich gefunden.

Lösungsmittel	$\bar{\nu}$ (CO) [cm^{-1}]
Hexan	1955 (vs), 1880 (vs)

Tabelle 37: IR-Daten von [$Cp^*Re(CO)_2(PC^tBu)$] (46)

4.3.2 NMR-Spektroskopie

Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts in einem für Methylprotonen typischen Bereich, deren Integration die Zusammensetzung von [$Cp^*Re(CO)_2(PC^tBu)$] (46) bestätigt.

[ppm]	Zuordnung
1.65 (s, 15H) 1.50 (s, 9H)	$C_5(C\underline{H}_3)_5$ $PCC(C\underline{H}_3)_3$

Tabelle 38: ^{1}H-NMR-Daten von [$Cp^*Re(CO)_2(PC^tBu)$] (46) (C_6D_6, RT, 200.13 MHz)

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum werden die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des Cp*-Liganden bei höchstem Feld detektiert, gefolgt von den primären und dem quartären C-Atom(en) der *tert*-Butylgruppe des Phosphaalkin-Liganden. Die chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome des Cp*-Liganden sowie die der beiden Carbonyl-Liganden zeigen nur geringfügige Unterschiede zum [$Cp^*Re(CO)_3$] (1). Bei tiefstem Feld tritt das Alkin-Kohlenstoffatom des ($P\underline{C}^tBu$)-Liganden in Resonanz und ist mit einer $^1J_{PC}$-Kopplung von 63.9 Hz zum Dublett aufgespalten.

[ppm]	Zuordnung
10.1	$C_5(\underline{C}H_3)_5$
34.5 (d, $^3J_{PC}$ = 6.7 Hz)	$C(\underline{C}H_3)_3$
42.2 (d, $^2J_{PC}$ = 3.8 Hz)	$\underline{C}(CH_3)_3$
99.8	$\underline{C}_5(CH_3)_5$
198.4	$\underline{C}O$
210.9 (d, $^1J_{PC}$ = 63.9 Hz)	$L_nM(P\underline{C}^tBu)$

Tabelle 39: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von $[Cp^*Re(CO)_2(PC^tBu)]$ (46) (C_6D_6, RT, 50.32 MHz)

^{31}P-NMR-spektroskopisch wird für $[Cp^*Re(CO)_2(PC^tBu)]$ (46) erwartungsgemäß ein Singulett detektiert.

[ppm]	Zuordnung
-92	$L_nM(\underline{P}C^tBu)$

Tabelle 40: ^{31}P-NMR-Daten von $[Cp^*Re(CO)_2(PC^tBu)]$ (46) (C_6D_6, RT, 80.01 MHz)

4.3.3 Massenspektrometrie

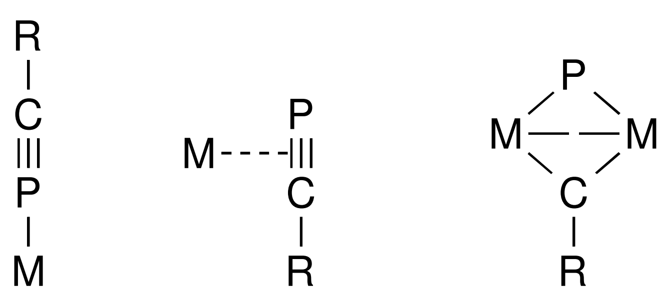
Im Massenspektrum erkennt man ein einfaches Fragmentierungsmuster. Der Peak des Molekül-Ions, bestätigt durch die Simulation des Isotopenmusters der Zusammensetzung $C_{17}H_{24}O_2PRe$, wird mit einer Intensität von 16 % registriert. Weitere intensitätsstarke Signale können der Decarbonylierung sowie der Abspaltung des Phosphaalkin-Liganden zugeordnet werden.

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
M^+	477.6	16.0
M^+-CO	449.6	48.2
M^+-^{t}Bu	419.6	91.8
M^+-(PC^{t}Bu)	377.6	19.6
(PC^{t}Bu)$^+$-H	98.9	22.9
(^{t}Bu)$^+$	57.0	8.9
(CO)$^+$	28.0	25.1

Tabelle 41: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)] (46) (EI-Pos., 35 eV, 0.3 mA)

4.3.4 Strukturvorschlag

Von den drei möglichen Koordinationsmöglichkeiten eines Phosphaalkin-Moleküls an Übergangsmetallfragmente sind die Typen J und K weitaus häufiger als I, bei dem das Phosphaalkin-Molekül end-on an das Metallfragment gebunden ist.[63]



I J K

Für das bei der beschriebenen Umsetzung entstehende Produkt kann ein dinuklearer Rhenium-Komplex aufgrund des im ^{1}H-NMR-Spektrum gefundenen Integrationsverhältnisses, der IR-spektroskopischen sowie der massenspektrometrischen Befunde ausgeschlossen werden.

In der folgenden Tabelle sind ausgewählte, charakteristische NMR-Daten von Komplexen des Typs I und J, des freien *tert*-Butylphosphaalkins und Verbindung 46 zusammengestellt.

Typ	Verbindung	$^{31}P^{a}$	$^{13}C^{a}$	Lit.
I	trans-[Mo(^{1}-PCAd)$_2$(Et$_2$P(CH$_2$)$_2$PEt$_2$)$_2$]	-16.9 ^{b}	-	72
I	trans-[FeH(^{1}-PC^{t}Bu)(dppe)$_2$][BPh$_4$]	-13.0 ^{c}	183.4 ($^1J_{PC}$ = 140 Hz)	73
J	[Cp$_2$Ti(PMe$_3$)(^{2}-PC^{t}Bu)]	122.7	299 ($^1J_{PC}$ = 83.4 Hz)	74
J	[Cp$_2$Zr(PMe$_3$)(^{2}-PC^{t}Bu)]	196.9	310.6 ($^1J_{PC}$ = 97.7 Hz)	
J	[(PPh$_3$)$_2$Pt (^{2}-PC^{t}Bu)]	57	-	75
J	[(PMe$_3$)$_3$(Cl)Rh(^{2}-PC^{t}Bu)]	-4.6	208.5 ($^1J_{PC}$ = 32 Hz)	76
	PC^{t}Bu	-69	185 ($^1J_{PC}$ = 38.5 Hz)	60
???	[Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)]	-98	210.9 ($^1J_{PC}$ = 63.9 Hz)	

Tabelle 42: NMR-spektroskopische Daten ausgewählter ÜM-Phosphaalkin-Komplexe (^{a} NMR-Daten in ppm, Zuordnung: ^{31}P($\underline{P}$C^{t}Bu), ^{13}C(P$\underline{C}^t$Bu), ^{b} d$_8$-Toluol, ^{c} CD$_2$Cl$_2$)

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen des P$\underline{C}^t$Bu-Kohlenstoffatoms im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt, daß dieses bei der side-on-Koordination im Vergleich zum freien *tert*-Butylphosphaalkin und Komplexen des Typs I einen Tieffeldshift erfährt, der bei den Komplexen der frühen Übergangsmetalle besonders ausgeprägt ist.

Die Zuordnung eines Koordinationstyps anhand der ^{31}P-NMR-spektroskopischen Daten ist schwierig, da die chemische Verschiebung maßgeblich von dem Übergangsmetall und weniger vom Koordinationstyp des Phosphors beeinflußt wird.

Anhand der spektroskopischen Daten sollte in [Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)] (46) analog zu [Cp*Re(CO)$_2$(^{2}-C$_2$Ph$_2$)] (12)[29] Koordinationstyp J verwirklicht sein. Damit wird die allgemeine Aussage von *Regitz* und *Binger* bestätigt, daß die end-on-Koordination über das nichtbindende Elektronenpaar am Phosphor nur dann eintritt, wenn sterische Gegebenheiten eine ^{2}-Bindung nicht gestatten.[77]

Die von *Danner*[78] für [Cp*Re$(CO)_2$(PC^{t}Bu)] (46) durchgeführten ab initio DFT Rechnungen, deren qualitativen Ergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden können, bestätigen diese Überlegungen:

Die side-on-Koordination des *tert*-Butylphosphaalkins in 46 ist gegenüber der end-on-Bindung thermodynamisch bevorzugt.

Die Berechnung der chemischen Verschiebung des Phosphorkernes zeigt für die beiden Koordinationsmodi nur geringe Unterschiede, so daß unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

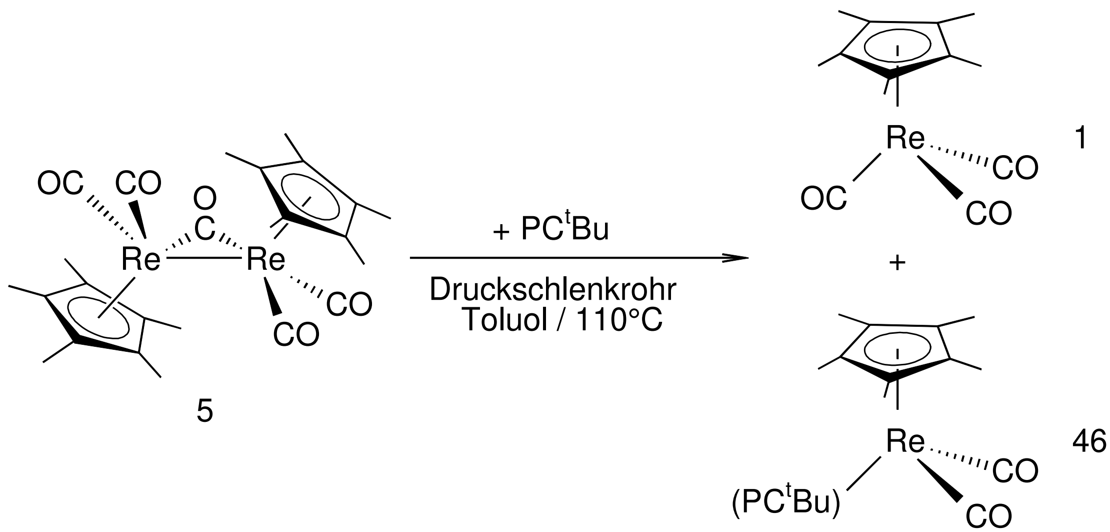
Die end-on-Koordination wäre nur mit gewinkeltem (PC^{t}Bu)-Liganden stabil; im Unterschied zu den röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Beispielen mit linearer Anordnung des Phosphaalkin-Liganden wäre diese für [Cp*Re$(CO)_2$(PC^{t}Bu)] (46) ein Übergangszustand.

Für Verbindung 46 wird somit ein Rhenium-Einkernkomplex mit einem Cp*-, zwei terminalen CO- und einem side-on koordinierten (PC^{t}Bu)-Liganden vorgeschlagen.

Abbildung 13: Molecular Modelling Plot für [Cp*Re$(CO)_2$(^{2}-PC^{t}Bu)] (46) als Strukturvorschlag

4.4 Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(-CO)] (5) mit ^{t}BuC P

Die Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(-CO)] (5) mit ^{t}BuC P in Toluol im Druckschlenkrohr bei 110 °C führt zur Bildung der Rhenium-Einkernkomplexe 1 und 46.



Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch analog der Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit ^{t}BuC P. Während die ^{1}H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle eine je fast 50 %ige Ausbeute für 1 und 46 anzeigt, beträgt diese für 46 nach der Aufarbeitung nur noch ca. 20 % (bzg. 5). Die Identifizierung der enstandenen Produkte gelingt anhand ihrer spektroskopischen Daten (vgl. vorangegangenes Kapitel).

5 Reaktivität von Systemen des Typs [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)]

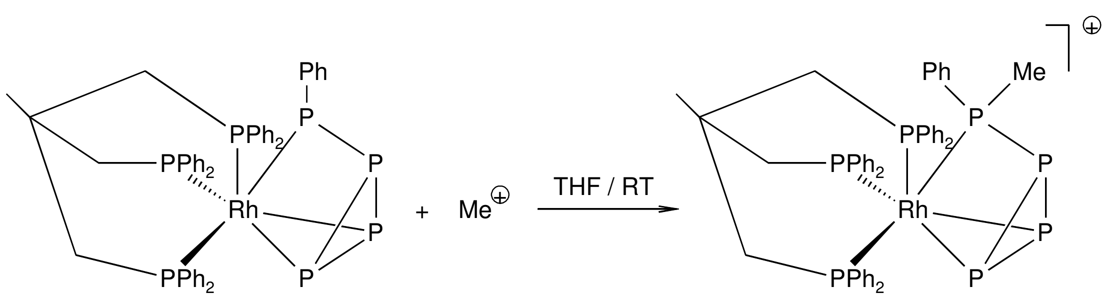
In dem von *Peruzzini* 1999 charakterisierten Komplex [(triphos)M($^{1:2}$-P_4H)] (M = Rh, Ir) ist das Wasserstofftetraphosphid-Ion, HP_4^-, in neuartiger Weise als ^{3}-Sechselektronendonor koordinationschemisch stabilisiert.[79] Wenig später gelang dann auch die komplexchemische Stabilisierung verschiedener Alkyl-/Aryl-Tetraphoshid-Ionen in der Koordinationssphäre des Rhodiums.[80]

Im Rahmen einer Kooperation und einem damit verbundenen Aufenthalt am ISSECC-CNR, Florenz, waren diese neuen Komplexe Gegenstand erster Reaktivitätsuntersuchungen, deren Ergebnisse im folgenden kurz zusammengefaßt werden.

5.1 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] mit Elektrophilen

5.1.1 Methylierung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47)

Zu einer lichtgeschützten Lösung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph] (47) in Tetrahydrofuran wird die äquimolare Menge des Methylierungsmittels (CF_3SO_3Me bzw. MeI) zugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der während der Reaktion anfallende gelbe Niederschlag wird abgefrittet und mit Petrolether gewaschen.

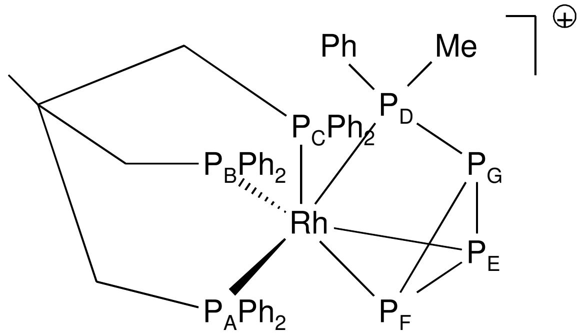


47 48

Der kationische Rhodium-Komplex 48 ist äußert luft- und hydrolyseempfindlich und zeigt bei Aufbewahrung unter Argonatmosphäre bei –76 °C bereits nach wenigen Tagen eine merkliche Zersetzung unter Bildung von [(triphos)Rh(^{3}-P_3)].[81,45]

5.1.1.1 ^{31}P-NMR-spektroskopische Charakterisierung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48)

Das ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum zeigt ein achtkerniges Spinsystem, dessen Interpretation mit Hilfe eines ^{31}P^{31}P-2D-NMR-Experimentes gelingt.



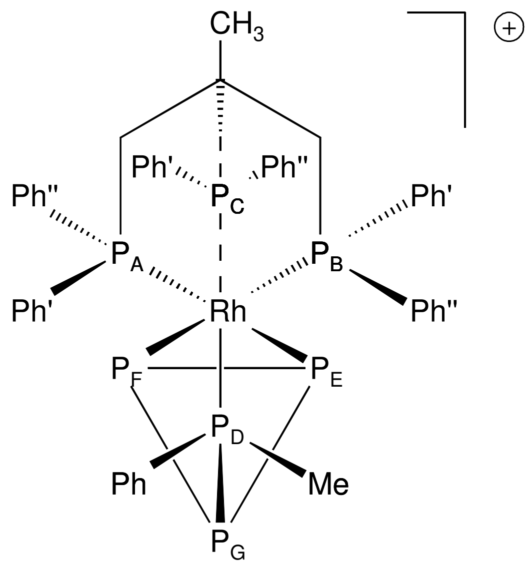
Während die Phosphoratome des Triphos-Liganden sowie das Phosphoratoms P_G zwischen 0 und 20 ppm in Resonanz treten (δ = 15.91 ppm (P_A), 2.56 ppm (P_B), 9.46 ppm (P_C), 17.39 ppm (P_G)), werden die Signale der Phosphoratome P_D, P_E und P_F bei höherem Feld gefunden (siehe Tabelle). Im Vergleich zum [triphosRh($\eta^{1:2}$-P_4Ph)] (47) erfährt das Phosphoratom P_D durch die Methylierung einen Tieffeldshift von etwa 55 ppm und tritt bei δ = -156.75 ppm in Resonanz.

Kern	δ [ppm]	W^a [Hz]	J^b [Hz]						
			P_A	P_B	P_C	P_G	P_E	P_F	Rh
P_A	15.91 (dddt)	5							117.1
P_B	2.56 (ddq)	7	13.0						104.5
P_C	9.46 (ddddd)	8	32.1	42.0					83.0
P_G	17.39 (dt)	10	0.0	0.0	0.0				0.0
P_E	-200.77	11	23.2	13.3	10.0	122.7			17.5
P_F	-174.04 (dddq)	7	16.0	18.9	2.0	119.3	329.4		32.0
P_D	-156.75 (dddd)	6	1.0	4.0	383	166.6	2.0	11.1	81.4

Tabelle 43: ^{31}P{^{1}H}-Daten von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) (CD_2Cl_2, 275 K, 202.46 MHz, ^{a}Halbwertsbreite. ^{b} Daten stammen aus der Spektrensimulation)

5.1.1.2 ^{1}H-NMR-spektroskopische Charakterisierung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48)

In der folgenden Tabelle sind ausgewählte ^{1}H-NMR-Daten wiedergegeben, deren Zuordnung durch mehrdimensionale NMR-Experimente gelingt.



Proton	δ [ppm]	J^a [Hz]	Proton		δ [ppm]	J^a [Hz]
P_ACH'	2.20 (dd)	$^2J_{HH}$ = 16.3, $^2J_{HP}$ = 3.2	PhP_D	*o*	8.01 (t)	$^3J_{HP}$=5.6
P_ACH''	3.11 (t)	$^2J_{HH}$=11.2, $^2J_{HP}$=12.9		*m*	7.65d (m)	
P_BCH'	1.86			*p*	6.98d (m)	
P_BCH''	2.88	$^2J_{HH}$=15.2	$Ph'P_A$	*o*	6.23 (dd)	$^3J_{HH}$=7.9, $^3J_{HP}$=11.1
P_CCH'	2.46 (dd)	$^2J_{HH}$=15.6, $^2J_{HP}$=5.2	$Ph''P_A$	*o*	8.50 (t)	8.7
P_CCH''	2.33	$^2J_{HP}$=14.2	$Ph'P_B$	*o*	8.21 (b)	
CH_3	1.65 (q)	$^4J_{HP}$=3.0	$Ph''P_B$	*o*	6.66 (t)	9.4
P_DCH_3	0.93 (bd)	$^4J_{HPD}$=7.7	$Ph'P_c$	*o*	6.06 (t)	9.7
			$P''P_C$	*o*	7.49 (t)	9.0

Tabelle 44: Ausgewählte ^{1}H-Daten von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) (500.132 MHz, 275 K, CD_2Cl_2; wenn keine Multiplizität des Signals angegeben wird, handelt es sich um ein unaufgelöstes Multiplett; ^{a}partielle Überlagerung mit anderen Signalen)

In der folgenden Abbildung ist ein Ausschnitt aus dem ^{1}H,^{1}H-NOESY-2D-NMR-Spektrum zu sehen, dessen Interpretation u. a. die Unterscheidung der fünf Phenylprotonen des P_D-gebundenen Phenylringes von den 30 Protonen der Phenylringe des Triphos-Liganden erlaubt.

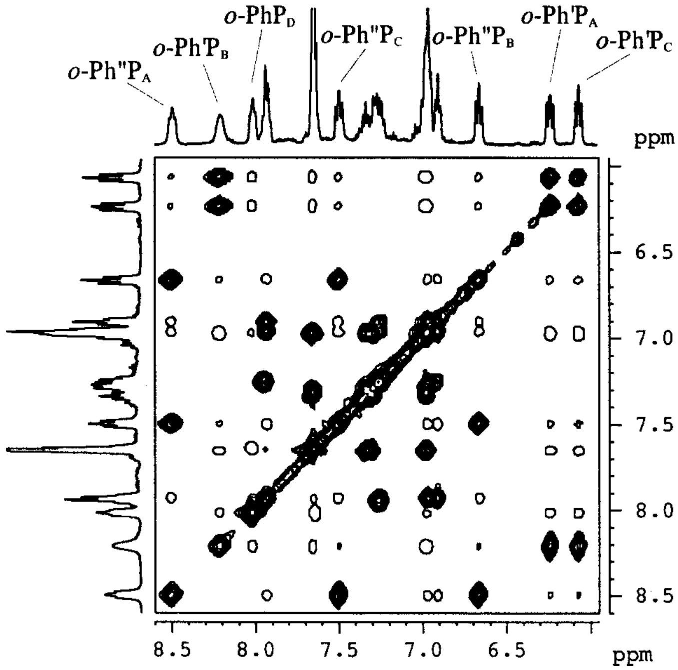


Abbildung 14: Auschnitt aus dem ^{1}H,^{1}H-NOESY-2D-NMR-Spektrum von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) (CD_2Cl_2, 275 K, 500.13 MHz, $_{mix}$ = 0.8 s; NOE cross-peaks sind als unausgefüllte, Austausch-Peaks als ausgefüllte Kreise dargestellt)

5.1.1.3 ^{13}C-NMR-spektroskopische Charakterisierung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48)

In Abbildung 15 sind Teile der selektiv entkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren wiedergegeben, die die Annahme der Methylierung des Phosphoratoms P_D eindeutig belegen.

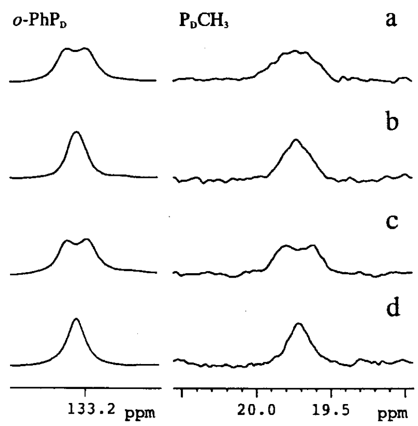


Abbildung 15: Ausschnitte aus den verschiedenen $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) (CD_2Cl_2, 275 K, 125.76 MHz, a: $^{13}C\{^1H\}$, b: $^{13}C\{^1H, ^{31}P_D\}$, c: $^{13}C\{^1H, ^{31}P_G\}$, d: $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$).

Kern	δ [ppm]	J [Hz]	Kern	[b]	δ [ppm]	J [Hz]
$P_A\underline{C}H_2$	35.97 (dd)	$^1J_{CP}$ = 20.4, $^3J_{CP}$ = 8.2	PhP_D	*o*	133.22 (d)	$^2J_{CP}$ = 6.8
$P_B\underline{C}H_2$	32.21 (dd)	$^1J_{CP}$ = 21.8, $^3J_{CP}$ = 14.3	$Ph'P_A$	*o*	132.45 (d)[a]	$^2J_{CP}$ = 11.6
$P_C\underline{C}H_2$	34.15 (dd)	$^1J_{CP}$ = 25.2, $^3J_{CP}$ = 12.9	$Ph''P_A$	*o*	133.68 (b)	
$CH_3\underline{C}$	36.28 (q)	$^2J_{PC}$ = 3.4	$Ph'P_B$	*o*	132.34 [a]	
$\underline{C}H_3C$	37.70(q)	$^3J_{PC}$ = 9.5	$Ph''P_B$	*o*	131.23 (d)	$^2J_{CP}$ = 8.9
$P_D\underline{C}H_3$	19.70	$^2J_{CP}$ = 21.1	$Ph'P_c$	*o*	132.73	
			$P''P_C$	*o*	134.28 (t)	$^2J_{CP}$ = 10.9

Tabelle 45: Ausgewählte $^{13}C\{^1H\}$-Daten von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) (CD_2Cl_2, 275K, 125.76 MHz,; wenn keine Multiplizität des Signals angegeben wird, handelt es sich um ein unaufgelöstes Multiplett; [a]partielle Überlagerung mit anderen Signalen, [b]o: ortho-Ph-C-Atom).

5.1.1.4 Massenspektrometrie von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48)

Unter massenspektrometrischen Bedingungen ist das Molekül nicht stabil, der Peak des Molekülions wird nicht gefunden. Das durch Abspaltung der PPhMe-Gruppe gebildete [(triphos)Rh(P_3)]$^+$-Fragment stellt den Basispeak des Spektrums. Das abgespaltene [PPhMe]$^+$-Fragment selbst wird mit einer Intensität von 27.9 % gefunden. Alle weiteren Fragmente hoher Intensität können organischen Fragmenten bzw. Rekombinationsprodukten zugeordnet werden und sind nachfolgend zusammengefaßt.

Fragment	m/z [amu]	rel. Intensität [%]
[(triphos)Rh(P_3)]$^+$	819.0	100
[P(Ph)$_3$]$^+$	261.8	8.2
[CH_2P(Ph)$_2$]$^+$	199.8	15.2
[P(Ph)(Me)]$^+$	27.9	27.9
[Ph]$^+$	16.4	16.4

Tabelle 46: Ausgewählte Fragmente aus dem Massenspektrum von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) (EI-Pos., 70 eV, 0.3 mA)

5.1.1.5 Molekülstruktur von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48)

Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von 48 in Methylenchlorid können gelb-orange Einkristalle erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse zulassen. Die Molekülstruktur von 48 ist in Abbildung 16 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 47 zu finden. Das vollständige Ergebnis der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung (Angaben zu dem vermessenen Kristall, Aufnahme- und Lageparameter, alle ermittelten Abstände und Winkel) kann dem Anhang entnommen werden.

Der Molekülstrukturplot zeigt einen (verzerrt) oktaedrischen Rhodium-Komplex mit einem $^{1:2}$ gebundenen {P_4(Ph)(Me)}- und einem Triphos-Liganden. Der Triphos-Ligand besetzt drei faciale Positionen des Oktaeders (die gefundenen P(triphos)-Rh-P(triphos)-Winkel weichen nur geringfügig von 90° ab). Der Winkel zwischen den von P1-Rh-P3 und P6-Rh-P8 aufgespannten Ebenen beträgt 6.4° und bestätigt, wie auch der P4-Rh-P5-Winkel von ca. 165°, die verzerrt oktaedrische Struktur von 48.

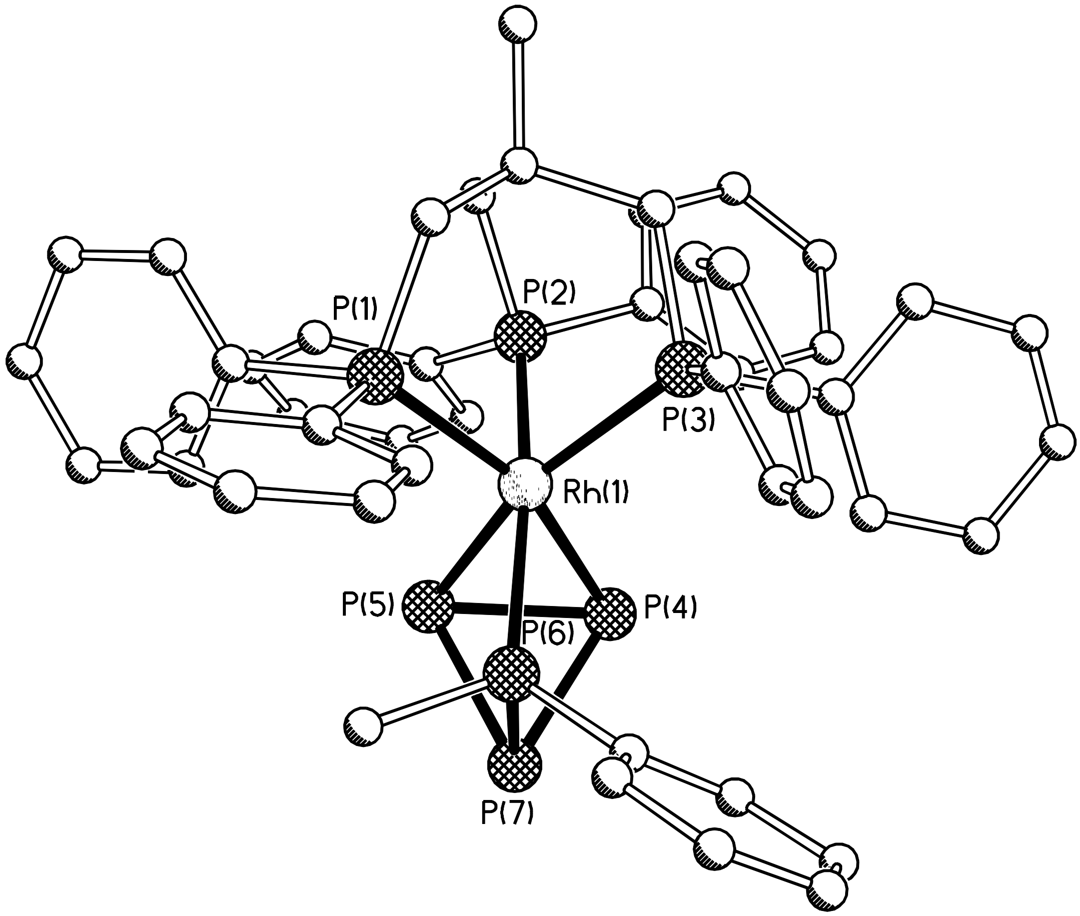


Abbildung 16: Molekülstruktur von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48) im Einkristall

Mit d(Rh-P(1/2/3) = 2.353(3)/2.364(2)/2.377(2) Å) liegen die Abstände des Metalls zu den P-Atomen des Triphos-Liganden im Erwartungsbereich.[82]

Während der Rh-P6-Abstand mit 2.369(6) Å ähnlich lang ist wie die zuvor genannten Rhodium-Phosphorabstände, sind die Rh-P4/P5-Abstände mit 2.4512(3)/2.442(3) Å wesentlich länger.

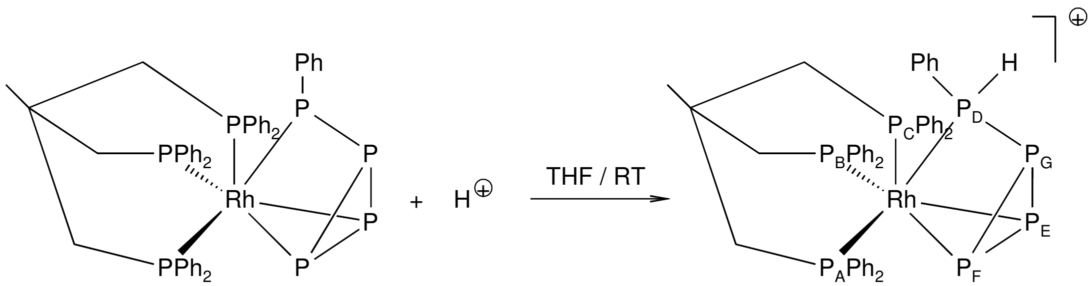
Mit 2.131(4) Å ist der Abstand zwischen den Phosphoratomen P4 und P5 sehr kurz, die Berechnung der Bindungsordnung nach *L. Peter*[83] ergibt einen Wert von 1.28.
Die übrigen Phosphor-Phosphor-Abstände liegen zwischen 2.17 und 2.24 Å und damit im Erwartungsbereich von P-P-Einfachbindungen.[20]

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Rh1-P1	2.353(3)	P1-Rh1-P2	88.65(9)
Rh1-P2	2.364(2)	P1-Rh1-P3	90.62(9)
Rh1-P3	2.377(2)	P2-Rh1-P3	86.16(8)
Rh1-P4	2.4512(3)	P1-Rh1-P4	160.08(10)
Rh1-P5	2.442(3)	P1-Rh1-P5	108.43(10)
Rh1-P6	2.369(2)	P3-Rh1-P4	109.17(10)
P4-P5	2.131(4)	P3-Rh1-P5	159.93(10)
P4-P7	2.238(4)	P2-Rh1-P6	165.46(9)
P5-P7	2.248(4)	P4-Rh1-P5	51.64(11)
P6-P7	2.170(4)		

Tabelle 47: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus der Molekülstruktur von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4PhMe)]OTf (48)

5.1.2 Protonierung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47)

Die Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) mit Trifluormethansulfonsäure unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Methylierung von 47 führt zur Bildung von 49.



47 49

Das ^{31}P-NMR-Spektrum des Protonierungsproduktes 49 ähnelt sehr stark dem des Methylierungsproduktes 48 und zeigt ein ABCDEFGX-Spinsystem. Da eine ähnlich umfassende NMR-spektroskopische Untersuchung, wie sie für 48 durchgeführt wurde, nicht möglich war, werden in der folgenden Tabelle die ^{31}P-NMR-Daten von 49 ohne Angabe der Signalaufspaltungen und Kopplungskonstanten zusammengefaßt.

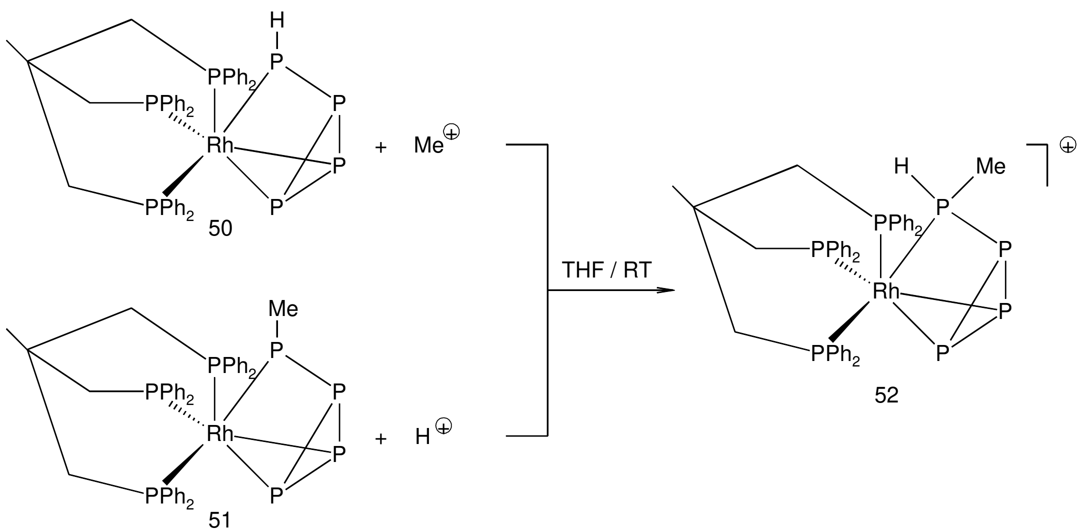
[ppm]	Zuordnung
19.7	P_G
15.2	P_A
11.7	P_C
4.9	P_B
-155.8	P_D
-190.6	P_E
-211.8	P_F

Tabelle 48: ^{31}P-NMR-Daten von [(triphos)Rh($^{1:2}P_4$(Ph)(Me))]$^+$OTf$^-$ (49) (TDF, RT, 81.01 MHz)

Ein Vergleich der für 49 im ^{31}P-NMR gefundenen Signale und Aufspaltungsmuster mit 48 läßt keinen Zweifel daran, daß Protonierung am Phosphoratom P_D stattgefunden hat und dieses dadurch einen signifikanten Tieffeldshift erfährt.

5.1.3 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4H/Me)] mit Elektrophilen

Die Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4H)] (50) mit äquimolaren Mengen Trifluormethansulfonsäuremethylester führt in Tetrahydrofuran unter Lichtausschluß zur Bildung von Komplex 52. Das „Kreuzexperiment“, d. h. die Protonierung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Me)] (51) mit CF_3SO_3H unter sonst gleichen Bedingungen führt ebenfalls zur Bildung von 52.[84]



Wie die eingesetzten Edukte 50 und 51 ist das entstehende Produkt 52 äußerst licht-, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlich. In Lösung kann bereits nach einer Stunde [(triphos)Rh(^{3}-P_3)] als eines der entstehenden Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Nach einem Tag beträgt das ^{31}P-NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis 52/[(triphos)Rh(^{3}-P_3)] ca. 1/1. Aufgrund der geringen Stabilität des Rhenium-Einkernkomplexes ist eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung bislang nicht gelungen.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum von 52 werden im typischen Bereich des Triphos-Liganden (ca. 25 – (-10) ppm)) eine Vielzahl überlagerter Signale gefunden, während bei höherem Feld drei separate Signale detektiert werden. Sowohl die Aufspaltungen als auch die chemischen Verschiebungen sprechen für die Bildung eines zum zweifelsfrei charakterisierten [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4(Ph)(Me)] (48) analogen Produktes.

Diese Annahme wird durch die Bildung nur eines Produktes bei obigem „Kreuzexperiment“ gestützt.

In der folgenden Tabelle sind signifikante ^{31}P-NMR-Daten von 52 wiedergegeben.

[ppm]	Zuordnung
-172 (ddd, 1P)	P_D
-188 (ddm, 1P)	P_F
-208 (ddm, 1P)	P_E

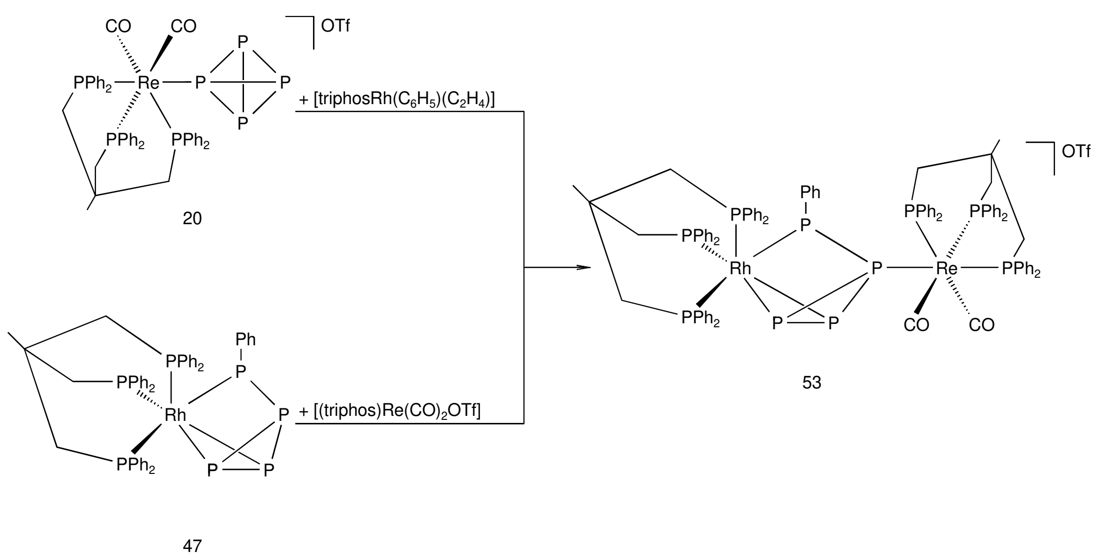
Tabelle 49: Signifikante ^{31}P-NMR-Daten von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4(Me)(H)] (52) (TDF, RT, 80.01 MHz)

5.2 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] mit ÜM-Komplex-Fragmenten

Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, daß ein elektrophiler Angriff von Me^+ oder H^+ am organylsubstituierten Phosphoratom des Liganden von Komplexen des Typs [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] stattfindet. Im folgenden soll das Reaktionsverhalten dieser Komplexe gegenüber ÜM-Fragmenten untersucht werden.

5.2.1 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) mit [(triphos)Re(CO)$_2$(OTf)] (19)

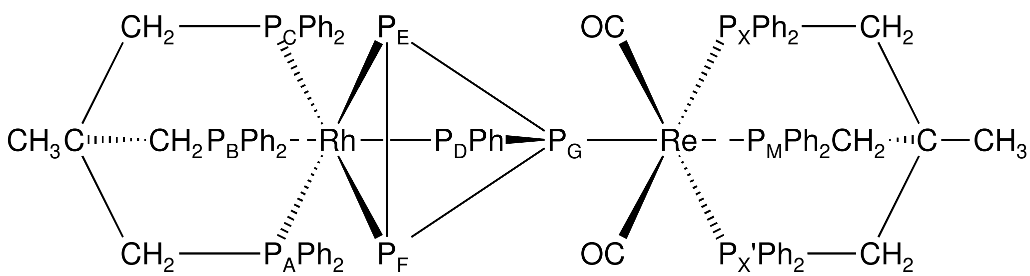
Die Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) mit äquimolaren Mengen an [(triphos)Rh(CO)$_2$(OTf)] (19)[85] führt zur Bildung des heterobimetallischen Komplexes 53, der auch Produkt des Kreuzexperimentes (Umsetzung von [(triphos)Re(^{1}-P_4)] (20) mit [(triphos)Rh(Ph)(C_2H_4)][82]) ist.



NMR-spektroskopisch wird zunächst ausschließlich die Bildung von 53 beobachtet. Nach wenigen Stunden in Lösung findet Zersetzung zu [(triphos)Rh(^{3}-P_3)] und anderen bislang nicht identifizierbaren Verbindungen statt.

5.2.1.1 Charakterisierung von 53

Durch Mehrkern- und mehrdimensionale NMR-Spektroskopie konnte der Zweikern-Komplex 53 eindeutig identifiziert werden. Die entscheidenden Hinweise liefert das $^{31}P\{^{1}H\}$- sowie das $^{31}P,^{31}P$-2D-COSY-NMR-Spektrum, das die Analyse des Netzes der verschiedenen P-P-Verknüpfungen ermöglicht.



	δ	J^{a} [Hz]									
	[ppm]	P_B	P_C	P_D	P_E	P_F	P_G	P_M	P_X	$P_{X'}$	Rh
P_A	16.7	12.4	33.8	17.5	5.2	33.7	5.2	0	0	0	120.2
P_B	3.4		53.5	56.2	4.9	33.3	5.2	0	0	0	78.0
P_C	-9.8			13.4	24.5	5	13.6	0	0	0	115.0
P_D	-59.8				24.7	26.3	216.8	0	0	0	14.1
P_E	-118.3					289.6	197.2	3.5	0	0	4.1
P_F	-159.3						174.9	3.5	0	0	4.1
P_G	-45.4							112.5	28.7	26.8	10.6
P_M	-9.1								23.5	23.5	0
P_X	-16.1										0
$P_{X'}$	-16.9										0

Tabelle 50: $^{31}P\{^{1}H\}$-Daten von 53 (TDF, RT, 80.01 MHz, ^{a} Daten stammen aus der Spektrensimulation)

Die in der Tabelle angegebenen Kopplungskonstanten stammen aus der Spektrensimulation des $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrums, das, wie die Abbildung 19 zeigt, mit dem gemessenen Spektrum sehr gut übereinstimmt.

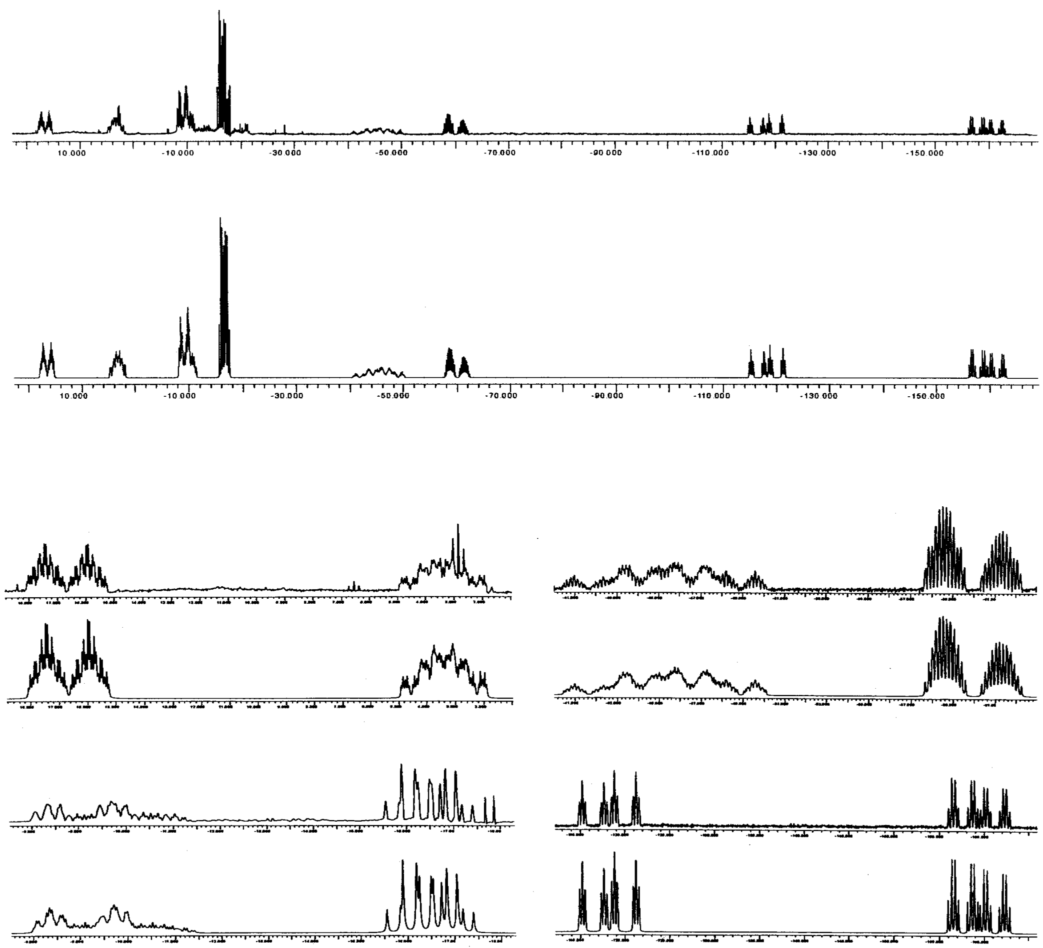
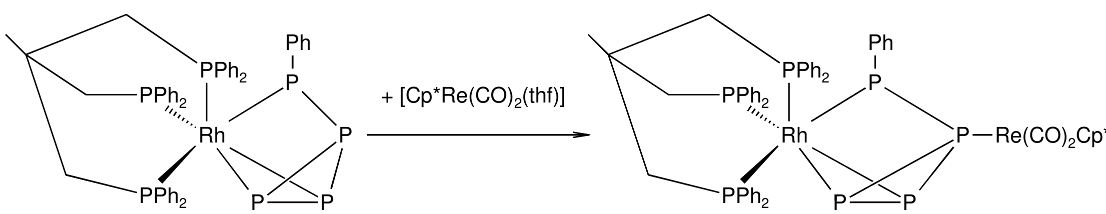


Abbildung 17: gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{31}P-NMR-Spektrum von (53) (TDF, RT, 80.01 MHz).

Vergleicht man das für 53 erhaltene ^{31}P-NMR-Spektrum mit dem des Eduktes 47, so zeigt sich, daß das Signal des Phosphoratoms P_G durch die Koordination des (triphos)Re(CO)$_2$-Fragmentes und der daraus resultierenden Kopplungen eine stärkere Aufspaltung erfährt, während die „Signalformen“ der P-Atome P_A – P_F im wesentlichen unverändert bleiben.

5.2.2 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) mit [Cp*Re$(CO)_2$(thf)] (4)

Zu einer lichtgeschützten Lösung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) in Tetrahydrofuran wird die äquimolare Menge einer frisch hergestellten Lösung von [Cp*Re$(CO)_2$(thf)] (4) gegeben und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Waschen des verbleibenden Rückstandes mit Toluol erhält man den Zweikernkomplex 54 als orangegelben Feststoff.



47 54

Verbindung 54 ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan unlöslich, in aromatischen Kohlenwasserstoffen schlecht und in polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran mäßig bis gut löslich. Während der Zweikernkomplex 54 in Lösung bereits nach wenigen Stunden Zersetzung zeigt, ist er als Feststoff unter Argonatmosphäre und Lagerung bei –20 °C mehrere Tage stabil.

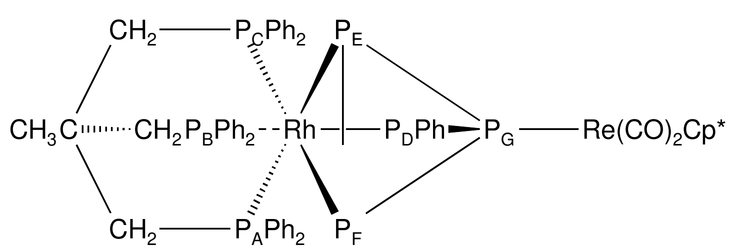
5.2.2.1 Charakterisierung von 54

Die Identifizierung des Heterobimetall-Komplexes 54 gelingt durch ein- und mehrdimensionale NMR-Spektroskopie. Während die Bindungsverhältnisse des Phosphorgerüstes anhand des ^{31}P,^{31}P-2D-COSY-NMR-Spektrums geklärt werden können, belegt das ^{1}H-NMR-Spektrum die Koordination eines Cp*Re$(CO)_2$-Fragmentes an die Ausgangsverbindung 47.

[ppm]	Zuordnung
5.7 – 8.3 (m)	Phenyl-Protonen
2.38 (m, 4H)	$CH_3C(C\underline{H}_2)_3(PPh_2)_3RhL_n$
2.20 (m, 2H)	$CH_3C(C\underline{H}_2)_3(PPh_2)_3RhL_n$
2.11 (s, 15H)	Cp^*ReL_n
1.49 (q, 3H)	$C\underline{H}_3C(CH_2)_3(PPh_2)_3RhL_n$

Tabelle 51: ^{1}H-NMR-Daten von 54 (CD_2Cl_2, RT, 200.01 MHz)

In [(triphos)Rh($^{1:3}P_4Ph$){Re(CO)$_2$(triphos)]OTF (53) konnte die Koordination des (triphos)Re(CO)$_2$-Fragmentes an das Phosphoratom P_G u. a. durch die gefundenen Kopplungen mit den P-Atomen des Triphos-Liganden belegt werden. Bei dem hier eingesetzten Rhenium-Fragment fehlt diese Sonde, so daß der Beleg für die Koordination des {Cp*Re(CO)$_2$}-Fragmentes an das Phosphoratom P_G auf einen Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Aufspaltungsmuster mit 53 sowie dem eingesetzten Edukt 47 beschränkt bleibt. In der folgenden Tabelle sind die chemischen Verschiebungen von 54, 53 und 47 vergleichend gegenübergestellt.



Kern	[(triphos)Rh(P_4Ph)] (47)[a]	[(triphos)Rh(P_4(Ph) (Re(CO)$_2$(triphos))] (53)[b]	[(triphos)Rh(P_4(Ph) (Re(CO)$_2$Cp*)] (54)[c]
P_A	m, 14.5	m, 16.7	m, 16.5
P_B	m, -9.23	m, -9.8	m, -7.4
P_C	m, -4.2	m, 3.4	m, 3.0
P_D	m, -209.5	m, -59.8	m, -61.0
P_E	m, -177.1	m, -118.3	m, -145.7
P_F	m, -200.8	m, -159.3	m, -148.0
P_G	m, 19.6	m, -45.4	m, -1.5

Tabelle 52: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten von 47, 53, 54 ([a] TDF, RT, 81.01 MHz, [b] TDF, RT, 202.45 MHz, [c] CD_2Cl_2, 81.01 MHz)

Die folgende Abbildung zeigt das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 54. Vergleicht man die Signalaufspaltungsmuster mit denen des Eduktes, so erkennt man, daß diese durch die Koordination des Rhenium-Fragmentes nur geringfügig verändert werden. Signifikante Unterschiede findet man lediglich in den chemischen Verschiebungen der Phosphoratome P_D und P_G.

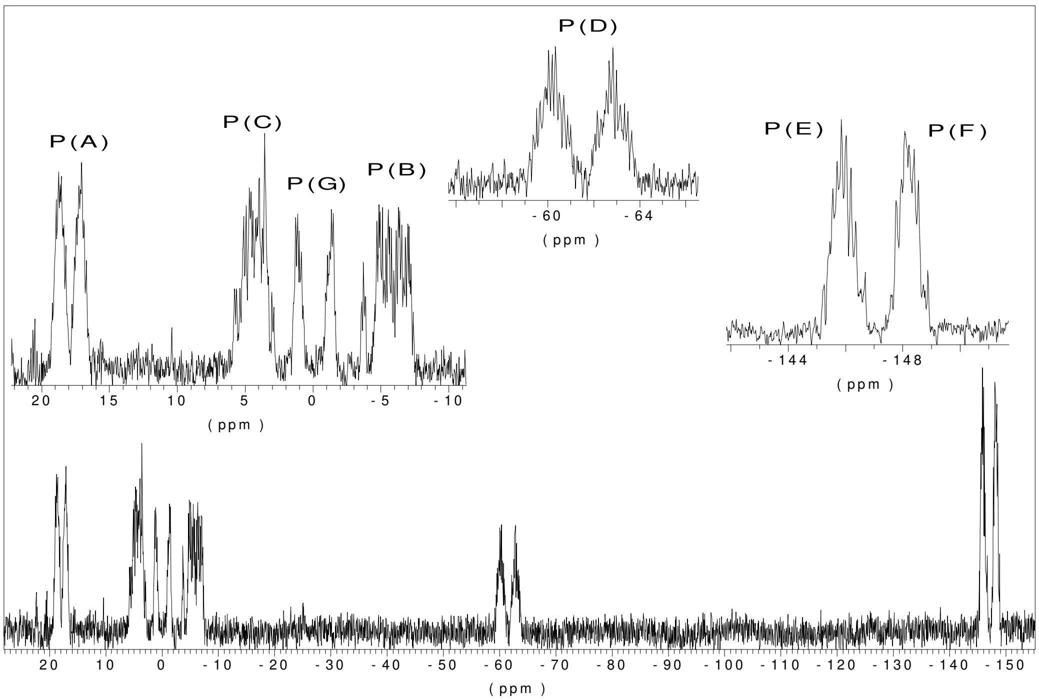


Abbildung 18: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 54 (TDF, RT, 80.01 MHz)

6 Experimenteller Teil

6.1 Analysenmethoden und -geräte

Die Kernresonanzspektren wurden an den FT-NMR-Geräten *AC200, AMX400* und *Avance DRX 500* der Firma Bruker aufgenommen. Die Substanzen wurden in den jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmitteln unter Schutzgas in 5 mm NMR-Röhrchen abgefüllt und, sofern nicht anders angegeben, bei 298 K vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt nach der δ-Skala in ppm, die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Folgende Standards und Meßfrequenzen wurden verwendet:

^{31}P: 81.02 MHz, 161.97 MHz sowie 202.45 MHz; 85 %ige Phosphorsäure (extern);

^{1}H: 200.13 MHz, 400.14 MHz, 500.13 MHz; als interner Standard wurden die Signale der in deuterierten Lösungsmitteln vorhandenen, nicht vollständig deuterierten Moleküle verwendet; dabei wurde folgende Zuordnung getroffen:

$\delta(C_6D_6) = 7.20$ ppm
$\delta(CDCl_3) = 7.25$ ppm
$(CD_2Cl_2) = 5.32$ ppm
(TDF) = 1.73 / 3.58 ppm;

^{13}C: 50.32 MHz, 100.61 MHz, 125.76 MHz; als interner Standard wurden die Signale der deuterierten Lösungsmittel herangezogen:

$\delta(C_6D_6) = 128.0$ ppm
$\delta(CDCl_3) = 77.05$ ppm
$(CD_2Cl_2) = 53.5$ ppm
(TDF) = 25.5 / 67.7 ppm.

Für die Signalaufspaltungen (Multiplizitäten) werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, usw..

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte an einem FT-IR-Spektrometer *16 PC* der Firma Perkin-Elmer. Die Substanzen wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel gelöst und in einer Meßküvette mit NaCl-Fenstern der Schichtdicke 0.2 mm bei Raumtemperatur vermessen. Zur Charakterisierung der Absorptionsbanden und -intensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:
(vs): sehr stark, (s): stark, (m): mittel, (w): schwach, (br): breit und (sh): Schulter.

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem *C, H, N-Analyzer 240* der Firma Perkin-Elmer durch die Analytik-Abteilung des Fachbereiches Chemie der Universität Kaiserslautern durchgeführt.

Die Massenspektren wurden von Frau Dr. G. Hornung (Universität Kaiserslautern) und Herrn Dr. R. Graf (Universität des Saarlandes) jeweils an einem *MAT90* der Firma Finnigan aufgenommen.

6.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach den zitierten Vorschriften synthetisiert:

$[Cp^*Re(CO)_3]$	[4]
$[Cp^*Re(CO)_2(thf)]$	[15]
$[\{Cp^*(CO)_2Re\}_2]$	[15], [19]
[(triphos)Rh($^{1:2}$P$_4$R)] (R = H, Me, Ph)	[77], [78]
$[(triphos)Rh(C_6H_5)(C_2H_4)]$	[80]
$[(triphos)Re(CO)_2(OTf)]$	[83]
[(triphos)(OC)$_2$Re(^{1}-P$_4$)]OTf	[26]

Das *tert*-Butylphosphaalkin wurde mir dankenswerterweise von Herrn Dr. D. Ullrich aus der Arbeitsgruppe Regitz überlassen.
Alle anderen Ausgangsverbindungen waren entweder vorrätig oder wurden käuflich erworben.

6.3 Versuchsbeschreibungen

Alle nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Inertgasatmosphäre (Argon, 99.998 % der Firma Messer Griesheim) in ausgeheizten, mehrfach evakuierten und mit Argon gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden absolutiert (Toluol: Natrium; THF: Kalium; Hexan, Pentan, Petrolether: Natrium/Kalium-Legierung; Dichlormethan: P_2O_5; d-Chloroform, d-Dichlormethan: Calciumhydrid; d-Benzol: Lithiumalanat) und unter Argon destilliert.

Das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel (0.06-0.02 mm, Firma Merck) wurde zwölf Stunden bei 200 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit 2 % destilliertem und entgastem Wasser desaktiviert (Aktivitätsstufe II). Das verwendete Aluminiumoxid (Alumina B, Super I, Firma ICN) wurde zwei Tage bei 190 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, dann mit 4 % destilliertem und entgastem Wasser auf die Aktivitätsstufe II eingestellt. Beide Chromatographiematerialien wurden unter Argon aufbewahrt. Die zur säulenchromatographischen Aufarbeitung verwendeten Chromatographiesäulen wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet, mit Argon gespült und mit fließendem Wasser (ca. 15 °C) gekühlt.

Das Entfernen der Lösungsmittel und Trocknen der Substanzen erfolgte im Ölpumpenvakuum (ca. 1×10^{-2} mbar).

Der unter Wasser aufbewahrte weiße Phosphor wurde vor Reaktionsbeginn bzw. Zugabe zu den jeweiligen Reaktionspartnern etwa 20 min im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Photochemische Reaktionen wurden in einer kühlbaren 300 ml Quarzglasapparatur mit einer 150 W Quecksilberhochdrucklampe (*TQ150*, Fa. Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Die Kühlung der Lampe erfolgte mit Hilfe einer Wasserkühlung bzw. eines Kryomaten, die Durchmischung der Reaktionslösung durch ständiges Durchleiten eines Inertgasstromes.

6.3.1 Synthese neuer Cyclopentadienyl-Rhenium-Carbonyl-Komplexe und deren Reaktivität

6.3.1.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Rhenium-Tricarbonyl (22)

Eine Suspension von 3 g (4.6 mmol) $[Re_2(CO)_{10}]$ und 2.46 g (13.8 mmol) 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien wird auf 150 °C erhitzt. Innerhalb von fünf Stunden wird die Temperatur auf 220 °C erhöht, diese so lange gehalten, bis die Kohlenmonoxid-Entwicklung zum Stillstand gekommen ist. Der nach Abkühlung auf Raumtemperatur verbleibende kristalline Rückstand wird mehrmals mit kaltem Hexan gewaschen und liefert $[Cp''Re(CO)_3]$ (22) als weißes, mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: 3.52 g (7.87 mmol, 86 % bzg. $[Re_2(CO)_{10}]$) 22

22: $C_{16}H_{21}O_3Re$, M = 447.54 g·mol^{-1}

ber.:	42.94 % C	4.73 % H
gef.:	43.02 % C	4.84 % H

6.3.1.2 Untersuchungen zur Reaktivität von $[Cp''Re(CO)_3]$ (22)

6.3.1.2.1 Bestrahlung in THF

1.00 g (2.23 mmol) $[Cp''Re(CO)_3]$ (22) werden in einer Quarzglas-Bestrahlungsapparatur in 300 ml THF gelöst und anschließend auf -40 °C gekühlt. Nach 1.5 h Bestrahlung haben die Banden des entstehenden Produktes ihre maximale Intensität erreicht, der Umsatz beträgt ca. 80 %. Die Reaktionslösung wird auf ca. 2 ml im Ölpumpenvakuum eingeengt, mit 5 ml Hexan versetzt und auf –75 °C gekühlt. Nach 18 Stunden wird die überstehende Mutterlauge abpipettiert, der verbleibende Rückstand in eine Fritte überführt und mit 25 ml kaltem Hexan gewaschen. Nach anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man $[Cp''Re(CO)_2(thf)]$ (23) als gelb-braunen, mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 520 mg (1.06 mmol, 48 % bzg. 22) 23

23: $C_{19}H_{29}O_3Re$, M = 491.64 g·mol^{-1}

Die gesammelten Lösungen (Mutterlauge, Waschlösung) werden mit denen zweier weiterer Ansätze vereint, im Ölpumpenvakuum getrocknet (ca. 1.5 g Ausgangsmaterial), mit 3 g Kieselgel versetzt und anschließend im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Das Gemisch wird auf eine mit PE und Kieselgel gefüllte Säule (2 x 25 cm) gegeben und mit PE/Toluol-Gemischen mit steigender Elutionsstärke eluiert:

PE bis 5 / 1:	[Cp''Re(CO)$_3$] (22)
5 / 1 bis 5 / 2:	[{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26)
5 / 2 bis 2 / 1:	[{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24)
2 / 1 bis 1 / 1:	[{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)

Bei höheren Elutionsstärken werden weitere Mischfraktionen eluiert, deren Identifizierung bislang nicht gelungen ist.

Ausbeute: 640 mg (1.43 mmol) 22
65 mg (0.08 mmol, ca. 2 % bzg. 22) 26
80 mg (0.09 mmol, ca. 3 % bzg. 22) 24
20 mg (0.03 mmol, ca. 0.7 % bzg. 22) 25
24: $C_{31}H_{42}O_5Re_2$, M = 867.08 g·mol^{-1}
25: $C_{29}H_{42}O_3Re_2$, M = 811.06 g·mol^{-1}
26: $C_{30}H_{44}O_4Re_2$, M = 841.01 g·mol^{-1}

6.3.1.2.2 Bestrahlung in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln

Eine Lösung von 500 mg (1.1 mmol) [Cp''Re(CO)$_3$] (22) in 300 ml Hexan wird in einer Quarzglas-Apparatur bestrahlt. Nach 45 Minuten sind die Carbonyl-Banden des Eduktes 22 IR-spektroskopisch nicht mehr detektierbar. Das Lösungsmittel wird bis auf ca. 10 ml im Ölpumpenvakuum entfernt, die verbleibende Lösung mit 3 g Kieselgel versetzt und anschließend im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Das so erhaltene Pulver wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet (2 x 25 cm, PE).

Mit PE/Toluol-Lösungsmittelgemischen können mit steigender Polarität des Eluenten folgende Fraktionen eluiert werden:

PE bis 5 / 1:	[Cp"Re(CO)$_3$] (22)
5 / 1 bis 2 / 1:	[{Cp"(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24)
2 / 1 bis 1 / 1:	[{Cp"Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)

Ausbeute: 25 mg (0.06 mmol) 22
180 mg (0.21 mmol, 38 % bzg. 22) 24
150 mg (0.19 mmol, 33 % bzg. 22) 25

6.3.1.3 Umsetzung von Cp"-Rhenium-Carbonylkomplexen mit weißem Phosphor

6.3.1.3.1 Umsetzung von [Cp"Re(CO)$_2$(thf)] (23) mit weißem Phosphor

100 ml (0.6 mmol)* einer frisch hergestellten Lösung von [Cp"Re(CO)$_2$(thf)] (23) in wird im Ölpumpenvakuum vom Solvens befreit, der verbleibende Rückstand bei –40 °C in Hexan aufgenommen und unter Rühren mit 80 mg (0.65 mmol) P_4 versetzt. Der Ansatz wird innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut und man erkennt die Abscheidung eines rotbraunen Feststoffes. Der Feststoff wird mit einer Fritte von der Lösung getrennt, die ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt nur ein Signal bei = -520 ppm, das dem weißen Phosphor zugeordnet kann, der rotbraune Rückstand zeigt keine Phosphorresonanzen. Aus diesem Grund wird auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

*: Bestrahlung analog Kpt. 6.3.1.2.1: 1g (2.23 mmol) 22 in 300 ml THF, Umsatz ca. 80 % => c 0.006 mmol·ml^{-1}.

6.3.1.3.2 Umsetzung von [{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (24) mit weißem Phosphor

Zu einer Lösung von 90 mg (0.10 mmol) 24 in 25 ml Dekalin werden 14 mg (0.11 mmol) P_4 gegeben. Nach dreitägigem Rühren in siedendem Dekalin wird das Lösungsmittel destillativ im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung an den gängigen Trägermaterialien (SiO_2, Al_2O_3 (bas./neutr.)) können keine phosphorhaltigen Produkte eluiert werden. Ein nicht unerheblicher Teil des Reaktionsansatzes (ca. 60 % bzg. auf die Masse des aufgetragenen Reaktionsgemisches) bleibt auf der Säule zurück, der selbst mit hochpolaren Eluenten, wie THF oder Methanol, keine Laufeigenschaften zeigt.

Einschub: Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (6) mit weißem Phosphor

100 mg (0.13 mmol) 6 werden in 25 ml Dekalin gelöst und mit 16 mg (0.13 mmol) P_4 versetzt. Nach dreitägigem Rühren in siedendem Dekalin wird das Lösungsmittel destillativ im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung an Al_2O_3 (bas.) (1.5 x 20 cm, PE) kann nur 16 mit einem PE/Toluol-Gemisch (5 / 4) eluiert werden. Auch hier zeigt ein Großteil des Reaktionsansatzes keine Laufeigenschaften.

6.3.1.3.3 Umsetzung von [{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25) mit weißem Phosphor

Zu einer Lösung von 80 mg (0.10 mmol) 25 in 25 ml Dekalin werden 16 mg (0.13 mmol) P_4 gegeben und drei Tage unter Rückfluß gerührt. IR-spektroskopisch können die CO-Banden von 25 nicht mehr nachgewiesen werden. Das Lösungsmittel wird destillativ im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der verbleibende Reaktionsrückstand zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum keine Signale, so daß auf eine Aufarbeitung verzichtet wird.

6.3.1.3.4 Umsetzung von [(Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26) mit weißem Phosphor

85 mg (0.10 mmol) 26 werden in 25 ml Toluol gelöst und mit der äquimolaren Menge an P_4 (13 g, 0.10 mmol) versetzt. Da nach siebentägigem Rühren bei Raumtemperatur weder IR- noch NMR-spektroskopisch eine Reaktion nachgewiesen werden kann, wird der Ansatz bis zum Sieden erhitzt. Nach fünftägigem Rühren unter Rückfluß werden ^{31}P-NMR-spektroskpisch keine Signale detektiert. Auf eine Aufarbeitung wird daher verzichtet.

6.3.1.4 Synthese von Tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl-Rhenium-Tricarbonyl

Zu einer Suspension von 1.15 g (4.49 mmol) Natriumtetra-*iso*-propylcyclopentadienid in 50 ml Tetrahydrofuran werden 1.60 g (4.42 mmol) [Re(CO)$_5$Cl] gegeben und 1.5 Tage unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in Hexan aufgenommen und die entstehende Suspension zentrifugiert, um das bei der Reaktion entstandene Natriumchlorid abzutrennen. Die so erhaltene hellgelbe Lösung wird auf etwa 2 ml eingeengt und auf eine mit SiO_2 und Petrolether gefüllte Chromatographiesäule (1.5 x 25 cm) gegeben. Mit reinem Petrolether eluiert man [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) als farblosen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 760 mg (1.52 mmol, 34 % bzg. [Re(CO)$_5$Cl]) 32

32: $C_{20}H_{29}O_3Re$, M = 503.65 g·mol^{-1}

ber.:	47.70 % C	5.80 % H
gef.:	47.67 % C	5.59 % H

6.3.1.5 Untersuchungen zur Reaktivität von [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32)

6.3.1.5.1 Bestrahlung in THF

0.7 g (1.4 mmol) [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (32) werden in einer Quarzglasbestrahlungsapparatur in ca. 300 ml THF gelöst und anschließend auf –40 °C gekühlt. Nach etwa 1.5 stündiger Bestrahlung (es ist darauf zu achten, daß das Kühlmittel keine Verunreinigungen enthält, die unterhalb λ = 300 nm absorbieren!) haben die Banden des Produktes ihre maximale Intensität erreicht. Der Umsatz beträgt zwischen 70 und 80 %. Die Reaktionslösung wird auf ca. 2 ml im Ölpumpenvakuum eingeengt, mit 5 ml Hexan versetzt und auf –75 °C gekühlt. Nach 18 Stunden wird die überstehende Mutterlauge abdekantiert, der verbleibende Rückstand in eine Fritte überführt und mit 25 ml kaltem Hexan gewaschen. Nach anschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) als gelb-braunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 310 mg (0.57 mmol, 40 % bzg. 32) 33

33: $C_{23}H_{37}O_3Re$, M = 547.75 g·mol^{-1}

Die gesammelten Lösungen (Mutterlauge, Waschlösung) werden mit denen zweier weiterer Ansätze vereint, im Ölpumpenvakuum getrocknet (ca. 1.5 g Ausgangsmaterial), mit 3 g Kieselgel versetzt und anschließend im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Das Gemisch wird auf eine mit PE und Kieselgel gefüllte Säule (2 x 25 cm) gegeben und mit PE/Toluol-Gemischen mit steigender Elutionsstärke eluiert:

PE bis 5 / 1:	[^{4}CpRe(CO)$_3$] (32)
5 / 1 bis 1 / 1:	Mischfraktion bestehend aus [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (34) und [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35)

Bei höheren Elutionsstärken werden weitere Mischfraktionen eluiert, deren Identifizierung bislang nicht gelungen ist.

Ausbeute: 410 mg (0.81 mmol) 32

60 mg (als Gemisch) 34 / 35

34: $C_{39}H_{58}O_5Re_2$, M = 979.30 g·mol^{-1}

35: $C_{37}H_{58}O_3Re_2$, M = 923.28 g·mol^{-1}

6.3.1.6 Umsetzung von ^{4}Cp-Rhenium-Carbonyl-Komplexen mit weißem Phosphor

6.3.1.6.1 Umsetzung von [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) mit weißem Phosphor

Eine Lösung von 700 mg (1.4 mmol) [^{4}CpRe(CO)$_3$] (32) in 300 ml Tetrahydrofuran wird so lange bei –40 °C in einer Quarzglasapparatur bestrahlt, bis die Carbonyl-Banden des enstehenden [^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33) ihre maximale Intensität erreicht haben (ca. 80 %iger Umsatz). Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in 50 ml Dekalin aufgenommen und mit einem doppelten Überschuß an weißem Phosphor (350 mg, 2.83 mmol) versetzt. Nach dreitägigem Rühren unter Rückfluß wird die Reaktion abgebrochen, die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen keine weiteren nderungen bezüglich des Produktbildes. Auch längeres Rühren bei 190 °C hat keinen Einfluß auf die Anzahl und Intensitäten der im Phosphor-NMR-Spektrum detektierten Signale.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Reaktionsrückstand in wenig Toluol aufgenommen und auf eine mit Kieselgel und überstehendem Petrolether gefüllte Chromatographiersäule (1.5 x 25 cm) gegeben. Mit PE/Toluol-Lösungsmittel-gemischen eluiert man:

PE:	[^{4}CpReH(CO)(^{3}-P$_3$)] (36) sowie Spuren an 32
10 / 1 bis 10 / 2:	[^{4}CpRe(CO)$_3$] (32)
10 / 2 bis 10 / 3:	[{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_3$(μ$_3$, $^{1:1:1}$-P$_4$O$_7$)] (38)
10 / 3 bis 10 / 4:	Mischfraktion aus [{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (34) und [{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35)
10 / 4 bis 10 / 6:	[{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_2$(μ-PH)] (37)
ab 10 / 6	bislang nicht identifizierte Mischfraktionen

Ausbeute: 158 mg (0.31 mmol) 32

65 mg (0.12 mmol, 11 % bzg. 33) 36

20 mg (0.01 mmol, 3 % bzg. 33) 38

110 mg (Mischfraktion aus 34 und 35)

35 mg (0.04 mmol, 6 % bzg. 33) 37

36: $C_{18}H_{30}OP_3Re$, M = 541.56 g·mol^{-1}

37: $C_{38}H_{59}O_4PRe_2$, M = 983.27 g·mol^{-1}

38: $C_{57}H_{87}O_{13}P_4Re_3$, M = 1662.82 g·mol^{-1}

6.3.2 Umsetzung von Cp^R-Rhenium-Carbonyl-Komplexen mit Phosphaalkinen

6.3.2.1 Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (Re=Re) (7) mit ^{t}BuC P

Zu einer Lösung von 112 mg (0.15 mmol) 7 in 15 ml Toluol werden unter Rühren 16.5 mg (0.17 mmol) ^{t}BuCP bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 12 Minuten ist die Reaktion beendet (IR-spektroskopische Reaktionskontrolle) und das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Reaktionsrückstand wird als konzentrierte Toluollösung auf eine mit Al_2O_3 (neutr.) und PE beschickte Säule gegeben (20 x 1 cm). Mit PE/THF-Lösungsmittelgemischen werden eluiert:

PE bis 50 / 4:	[Cp*Re(CO)$_3$] (1) und [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5)
50 / 4 bis 0 / 1:	unbekannte rote Mischfraktion (17 mg)
THF:	[Re(CO)$_2$C$_5$Me$_4$CH$_2${μ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40)

Ausbeute: 28 mg (0.03 mmol, 21 % bzg. 7) 40

40: $C_{29}H_{39}O_5PRe_2$, M = 871.01 g·mol^{-1}

ber.: 39.99 % C 4.51 % H

gef.: 40.31 % C 4.79 % H

6.3.2.2 Gezielte Synthese des Phosphinidenoxid-Komplexes (40)

6.3.2.2.1 Hydrolyse des Reaktionsansatzes der Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin

395 mg (0.52 mmol) 7 werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 53 mg (0.53 mmol) ^{t}BuCP versetzt. Der Ansatz wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 10 µl (0.55 mmol) H_2O zupipettiert werden. Nach weiteren 20 Stunden wird, da die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nicht die Bildung des Phosphinidenoxid-Komplexes 40 anzeigt, der Ansatz fünf Stunden auf 110 °C erhitzt. Da auch hier die Bildung von 40 ^{31}P-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen wird, wird der Ansatz mit weiteren 30 µl (1.67 mmol) H_2O versetzt. Weder 20stündiges Rühren bei Raumtemperatur noch unter Rückfluß führt zur Bildung von 40.

6.3.2.2.2 Thermolyse des Reaktionsansatzes der Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin

Zu einer Toluollösung von 395 mg (0.52 mmol) 7 in 50 ml Solvens werden 53 mg (0.53 mmol) ^{t}BuCP zugegeben. Anschließend wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Ansatz weitere 17 Stunden unter Rückfluß gerührt wird. ^{31}P-NMR-spektroskopisch zeigt der nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhaltene Reaktionsrückstand keine Signale, die die Bildung des Zweikernkomplexes 40 anzeigen.

Auch nach achtstündiger Thermolyse des o. g. Reaktionsrückstandes in 50 ml Dekalin kann die Bildung von 40 nicht nachgewiesen werden.

6.3.2.2.3 Oxidation des Reaktionsansatzes der Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$] (7) mit *tert*-Butylphosphaalkin

Oxidation mit O_2:

100 mg (0.13 mmol) 7 werden in 25 ml Toluol gelöst, mit 13 mg (0.13 mmol) ^{t}BuCP versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch diesen Ansatz wird Sauerstoff durchgeleitet (fünf Minuten), dann das Reaktionsgemisch zehn Stunden in der Sauerstoffatmosphäre gerührt. In dem nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhaltenen Reaktionsrückstandes kann ^{31}P-NMR-spektroskopisch 40 nicht nachgewiesen werden.

Oxidation mit $(Me_3Si)O_2$ und die daraus resultierende gezielte Synthese von 40:

100 mg (0.13 mmol) des Rhenium-Zweikernkomplexes 7 werden in 25 ml THF gelöst, mit 13 mg (0.13 mmol) ^{t}BuCP versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 30 µl (0.13 mmol) des Oxidationsmittels $(Me_3Si)_2O_2$ zu dem Reaktionsgemisch gegeben und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum liefert einen rostroten Rückstand, dessen ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchung die ausschließliche Bildung von 40 als phosphorhaltiges Produkt anzeigt. Der Reaktionsrückstand wird in 5 ml Dichlormethan aufgenommen, die entstehende Lösung mit 1 g neutralem Aluminiumoxid versetzt und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt dann an einer mit Al_2O_3 (neutr.) und PE gefüllten Säule (1.5 x 20 cm). Mit PE/THF-Lösungsmittelgemischen werden folgende Fraktionen eluiert:

PE bis 5 / 1:	[Cp*Re(CO)$_3$] (1) und [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(µ-CO)] (5) (33 mg)
5 / 1 bis 2 / 1:	bislang nicht identifizierte Fraktion (6 mg)
THF:	[Re(CO)$_2$C$_5$Me$_4$CH$_2${µ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40)

Ausbeute: 43 mg (0.05 mmol, 38 % bzg. 7) 40

6.3.2.3 Umsetzung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4) mit ^{t}BuC P

Zu 100 ml (0.658 mmol) einer durch Bestrahlung von [Cp*Re(CO)$_3$] (1) in Tetrahydrofuran frisch hergestellten Lösung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4)* werden nach Reduzierung der Lösungsmittelmenge auf ca. 50 ml 66 mg (0.66 mmol) *tert*-Butylphosphaalkin zugegeben. Nach fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur sind die Banden des Eduktes 4 nicht mehr detektierbar. Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt neben dem schwachen Signal von nicht umgesetztem *tert*-Butylphosphaalkin ein intensitätsstarkes Singulett bei   = -92 ppm. Das Lösungsmittel wird bis auf ca. 3 ml im Ölpumpenvakuum entfernt, diese Lösung mit ca. 3 g Kieselgel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstandes an SiO$_2$ (25 x 1.5 cm) können mit Pentan/Toluol-Lösungsmittelgemischen folgende Fraktionen eluiert werden:

Pentan bis 25 / 1:	[Cp*Re(CO)$_3$] (1)
50 / 3 bis 1 / 1:	[Cp*Re(CO)$_2$(PC^{t}Bu)] (46) sowie Spuren von 1

Ausbeute: 95 mg (0.23 mmol, 35 % bzg. 4) 1
124 mg (0.26 mmol, 40 % bzg. 4) 46 sowie Spuren von 1
46: $C_{17}H_{24}O_2Re$, M = 477.56 g·mol^{-1}

*: Bestrahlungsansatz: 1g (2.47 mmol) [Cp*Re(CO)$_3$] in 300 ml THF, Umsatz ca. 80 %
=> c   0.0076 mmol·ml^{-1}.

6.3.2.4 Umsetzung von [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5) mit ^{t}BuC P

315 mg (0.40 mmol) [{Cp*(OC)$_2$Re}$_2$(μ-CO)] (5) werden in 25 ml Toluol in einem Druckschlenkrohr vorgelegt und unter Rühren mit 41 mg (0.41 mmol) ^{t}BuCP versetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf 110 °C zeigt die zuvor leuchtend gelbe Lösung eine rot-orange Farbe. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand analog Kpt. 6.3.2.3 aufgearbeitet.

Ausbeute: 143 mg (0.35 mmol, 44 % bzg. 5) 1
108 mg (0.23 mmol, 28 % bzg. 5) 46 sowie Spuren von 1

6.3.3 Reaktivität von Systemen des Typs [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)]

6.3.3.1 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] mit Elektrophilen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer lichtgeschützten Lösung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] in 25 ml THF wird die äquimolare Menge des Elektrophils gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Lösungsmittelmenge wird im Ölpumpenvakuum auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert, bevor 10 ml Hexan zugegeben werden. Zur Vervollständigung der Fällung wird der Ansatz weitere 30 Minuten gerührt. Das Produkt [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4(R)(E))]$^+$X$^-$ wird mit einer Fritte von der Lösung getrennt und mit 50 ml PE gewaschen.

[(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4(Ph)(Me))]$^+$(OTf)$^-$ (48)

Ansatz: 280 mg (0.30 mmol) [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47)
50 mg (0.31 mmol) CF_3SO_3Me

Ausbeute: 252 mg (0.23 mmol, 77 % bzg. 47) 48

48: $C_{49}H_{47}F_3O_3P_7SRh$, M = 1092.69 g·mol^{-1}

[(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4(Ph)(H))]$^+$(OTf)$^-$ (49)

Ansatz: 280 mg (0.30 mmol) [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47)
45 mg (0.30 mmol) CF_3SO_3H

Ausbeute: 230 mg (0.21 mmol, 71 % bzg. 47) 49

49: $C_{48}H_{45}F_3O_3P_7SRh$, M = 1078.66 g·mol^{-1}

[(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4(Me)(H))]$^+$OTf$^-$ (52)

Ansatz: 256 mg (0.30 mmol) [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4H)] (50)
50 mg (0.31 mmol) CF_3SO_3Me

Ausbeute: 212 mg (0.21 mmol, 69 % bzg. 50) 52

52: $C_{43}H_{43}F_3O_3P_7SRh$, M = 1016.59 g·mol^{-1}

Ansatz: 250 mg (0.29 mmol) [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Me)] (51)
43 mg (0.29 mmol) CF_3SO_3H

Ausbeute: 190 mg (0.19 mmol, 64 % bzg. 47) 52

6.3.3.2 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] mit ÜM-Komplex-Fragmenten

6.3.3.2.1 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) mit [(triphos)Re$(CO)_2$(OTf)] (19)

250 mg (0.27 mmol) 47 werden unter Lichtschutz in 25 ml THF gelöst, mit 272 mg (0.27 mmol) [(triphos)Re$(CO)_2$(OTf)][85] versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit 50 ml PE gewaschen. Man erhält 53 als orange-roten Feststoff.

Ausbeute: 212 mg (0.21 mmol, 69 % bzg. 50) 53

53: $C_{91}H_{83}F_3O_5P_{10}$SReRh, M = 1944.56 $g{\cdot}mol^{-1}$

Zu einer lichtgeschützten Lösung von 300 mg (0.26 mmol) [(triphos)Re$(CO)_2$(^{1}-P_4)]OTf (20) in 25 ml Dichlormethan werden unter Rühren 215 mg (0.26 mmol) [(triphos)Rh$(C_6H_5)(C_2H_4)$][82] zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mit 50 ml PE gewaschen.

Ausbeute: 405 mg (0.21 mmol, 80 % bzg. 20) 53

6.3.3.2.2 Umsetzung von [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4Ph)] (47) mit [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4)

Unter Lichtschutz wird eine Lösung von 300 mg (0.32 mmol) 47 in 15 ml THF mit 42 ml (0.32 mmol) einer frisch hergestellten Lösung von [Cp*Re(CO)$_2$(thf)] (4)* versetzt. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, danach das Solvens im Ölpumpenvakuum entfernt. Der so erhaltene Reaktionsrückstand wird mit 50 ml PE gewaschen. Man erhält 54 als gelbroten Feststoff.

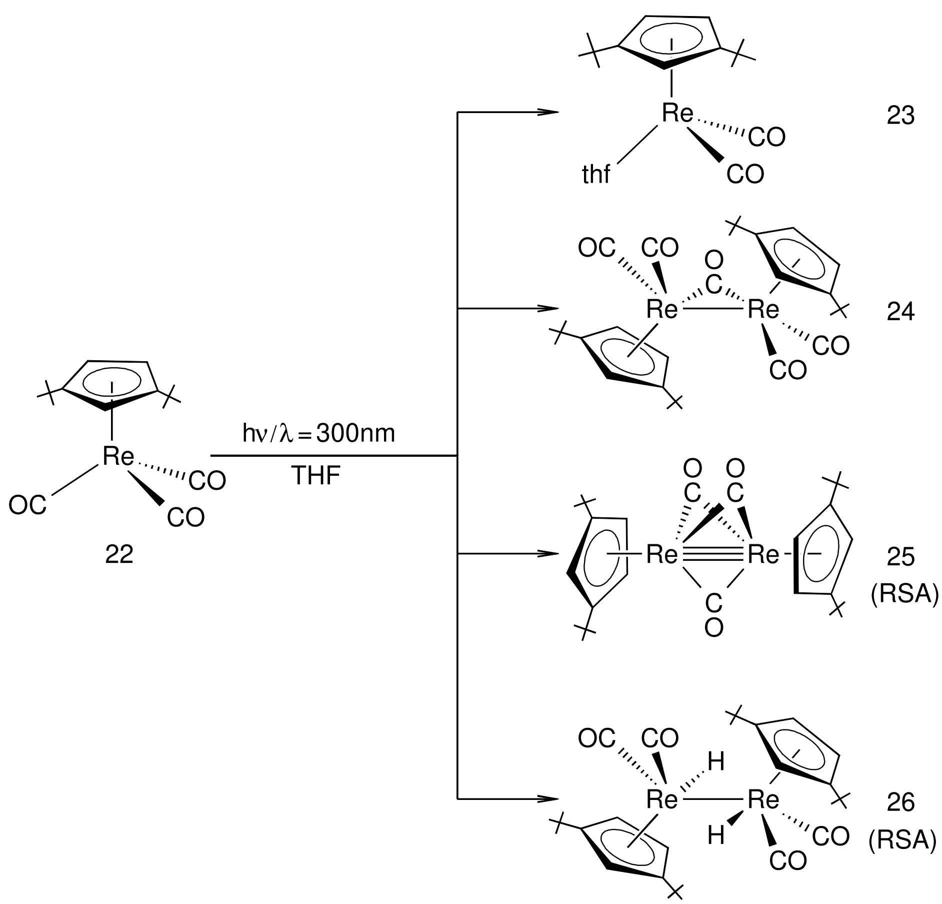
Ausbeute:	242 mg (0.19 mmol, 58 % bzg. 47) 54
54:	$C_{59}H_{59}O_2P_7$ReRh, M = 1944.56 g·mol^{-1}

*: Bestrahlungsansatz: 1g (2.47 mmol) [Cp*Re(CO)$_3$] (1) in 300 ml THF, Umsatz ca. 80 % => c 0.0076 mmol·ml^{-1}.

7 Zusammenfassung

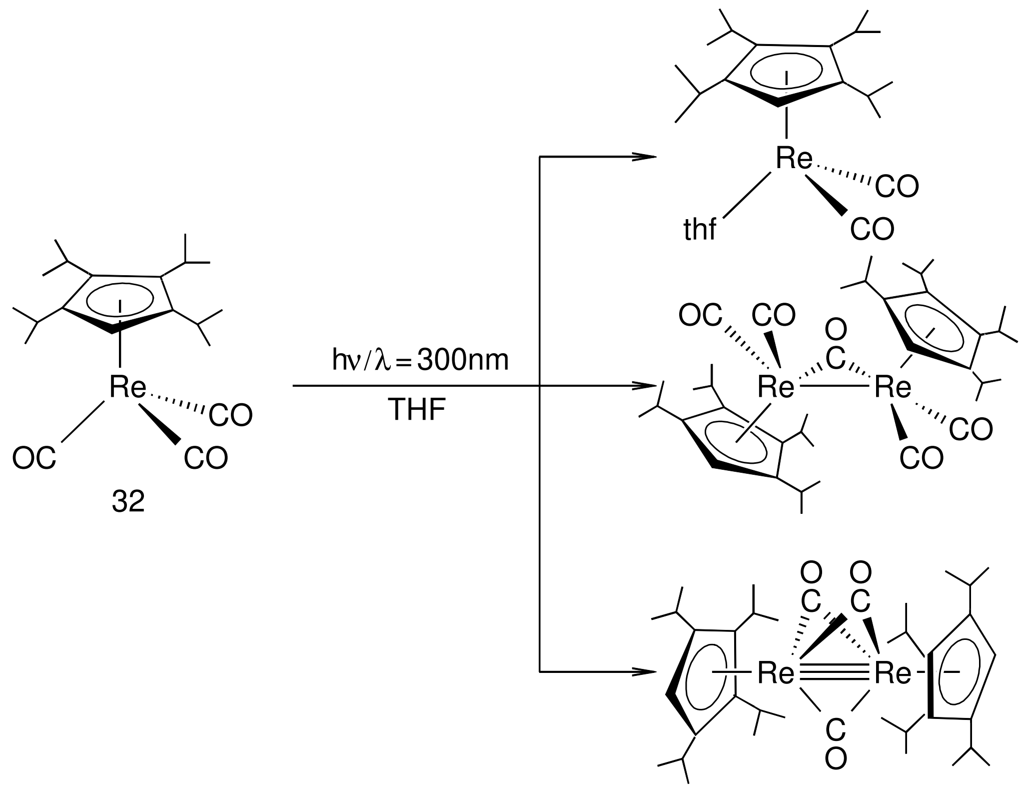
7.1 Synthese neuer Cyclopentadienyl-Rhenium-Carbonyl-Komplexe und deren Reaktivität gegenüber weißem Phosphor

Durch Umsetzung von Dirheniumdecacarbonyl mit 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien kann [Cp"Re(CO)$_3$] (22) in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die einfache Decarbonylierung von 22 gelingt photochemisch in THF unter Bildung von 23 als Hauptprodukt mit 24, 25 sowie 26 als Nebenprodukten.



Nach der 18VE-Regel ist der in 25 gefundene Rhenium-Rhenium-Abstand von 2.4156(2) Å als Re-Re-Dreifachbindung zu interpretieren, wohingegen der Re-Re-Abstand in 26 mit 3.1109(3) Å im obereren Bereich einer Rhenium-Rhenium-Einfachbindung liegt.

Die Darstellung von 32 gelingt durch Umsetzung von Natrium-tetra-*iso*-propylcyclopentadienid mit [Re(CO)$_5$Cl]. Die Photolyse von 32 in THF führt zur Bildung von 33 als Hauptprodukt. Es ist erstmals gelungen, dieses THF-Addukt röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren.

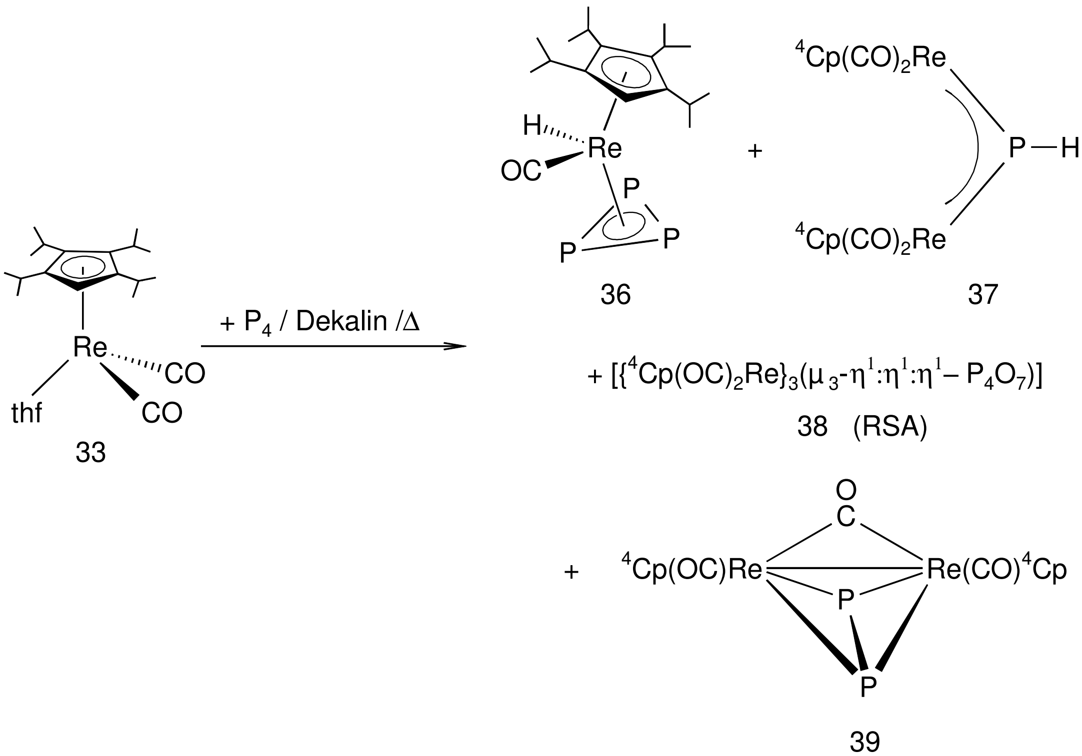


33 (RSA)

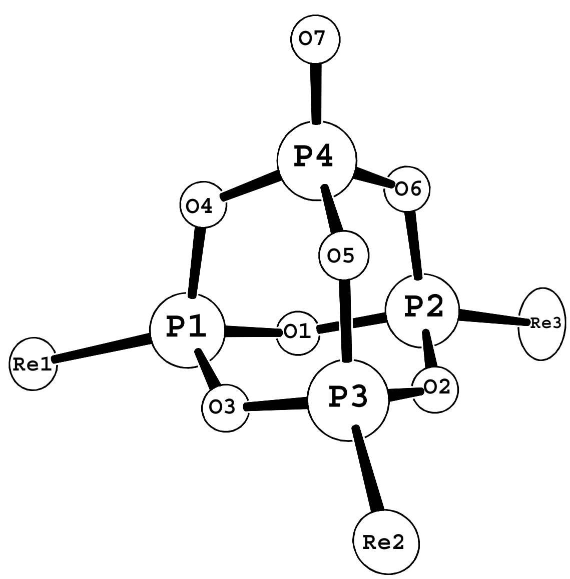
34

35 (RSA)

Die Umsetzung von 33 mit weißem Phosphor in siedendem Dekalin führt zur Bildung der phosphorhaltigen Komplexe 36, 37, 38 und 39. Die analytischen Befunde lassen keinen Zweifel daran, daß der Rhenium-Einkernkomplex 36 einen cyclischen ^{3}-P_3-Liganden besitzt. In 37 ist das einfachste Phosphiniden, P-H, in der Koordinationssphäre des Rheniums stabilisiert. Die entscheidenden Hinweise für die Bildung des Phosphiniden-Komplexes 37 liefern das ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung des Phosphiniden-Protons zeigt eine charakteristische Tieffeldlage und tritt bei = 15.53 ppm als Dublett in Resonanz. ^{31}P-NMR-spektroskopisch wird das komplementäre Dublett bei = 505 ppm gefunden.

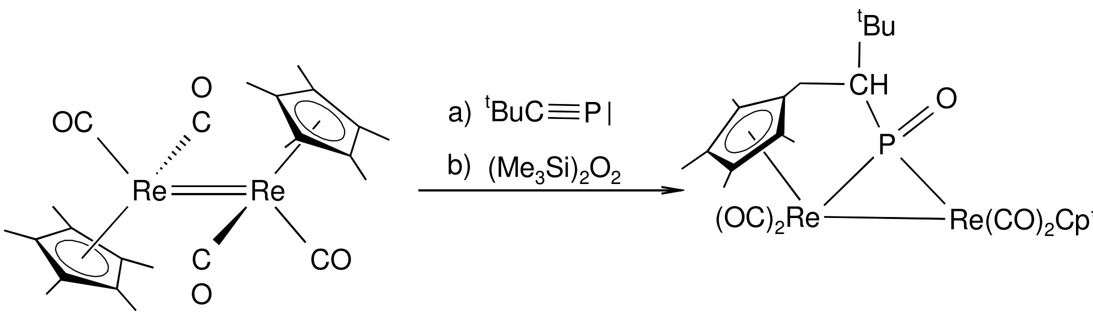


Ein völlig überraschendes Produkt dieser Umsetzung ist Komplex 38 mit einem adamantanartigen P_4O_6-Grundgerüst, an das drei terminale $\{^4CpRe(CO)_2\}$-Fragmente sowie ein terminales Sauerstoff-Atom gebunden sind.



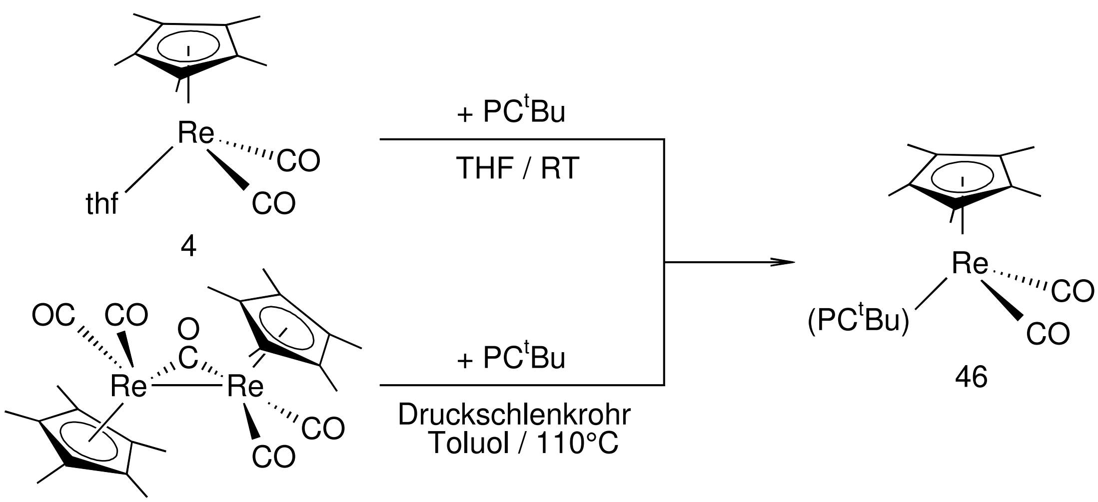
7.2 Umsetzung von Cp*-Rhenium-Carbonyl-Komplexen mit Phosphaalkinen

Bringt man das *tert*-Butylphosphaalkin mit 7 zur Reaktion, so kann nach anschließender Oxidation das komplexchemisch stabilisierte Phosphinidenoxid 40 synthetisiert werden.
Der Rhenium-Zweikernkomplex 40 weist einen symmetrisch verbrückenden (d(P-Re) = 2.396/2.395 Å) Phosphinidenoxid-Liganden auf, während bei allen bislang röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Komplexen dieser terminal an das Metall koordiniert.



7 40 (RSA)

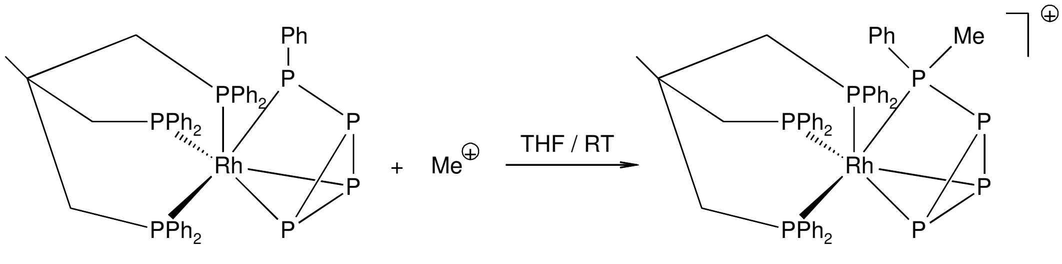
Die Umsetzung von 4 bzw. 5 mit *tert*-Butylphosphaalkin führt zur Bildung des Rhenium-Einkernkomplexes 46. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten sowie theoretischer Betrachtungen wird für den (^{t}BuCP)-Liganden die side-on-Koordination favorisiert.



5

7.3 Reaktivität von Systemen des Typs [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)]

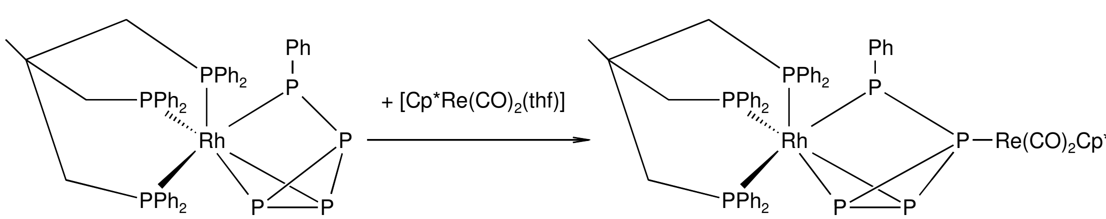
Die Methylierung von 47 führt zur Bildung des kationischen Rhodium-Komplexes 48 mit verzerrt oktaedrischer Struktur.



47 48

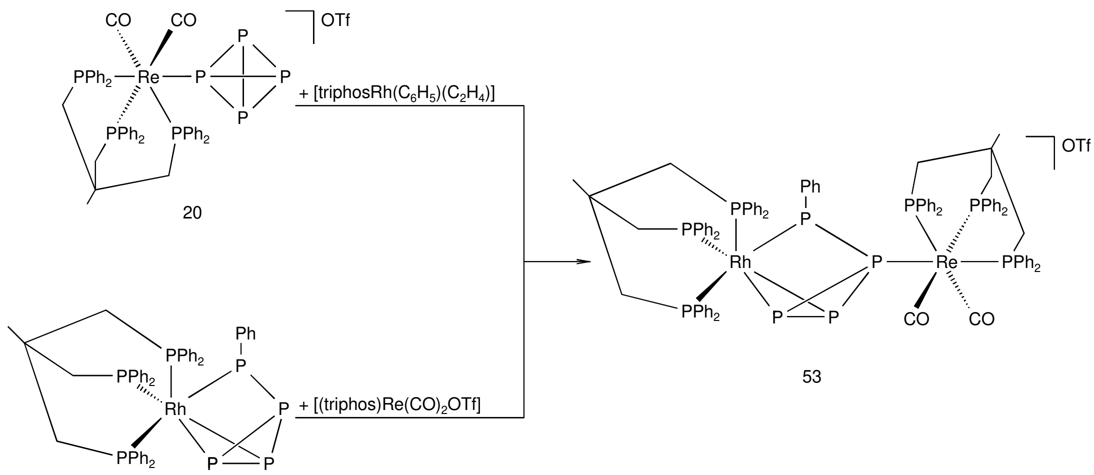
Die Umsetzungen von Komplexen des Typs [(triphos)Rh($^{1:2}$-P_4R)] (R = H, Me, Ph) mit Elektrophilen (Me^+, H^+) zeigen, daß stets das organylsubstituierte P-Atom des (P_4R)-Liganden angegriffen wird.

Im Unterschied hierzu finden Reaktionen mit Metallfragmenten an dem zum organylsubstituierten P-Atom -ständigen Phosphoratom statt. Die Charakterisierung dieser Verbindungen gelingt mittels ein- und mehrdimensionaler NMR-spektroskopischer Methoden.



47 54

Die Umsetzung des Rhenium-Komplexes 20 mit [(triphos)Rh(C_6H_5)(C_2H_4)] führt, wie auch die von 47 mit [(triphos)Re(CO)$_2$(OTf)], zur Bildung des Heterobimetall-Komplexes 53.



20

53

47

8 Literaturverzeichnis

1 *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Hollemann-Wiberg, de Gruyter, 91.-100. Aufl., Berlin, New York 1985, S. 1110ff.

2 W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1990, *382*, 1.

3 N. M. Boag, H. D. Kaesz in: *Compehensive Organometallic Chemistry I,* Eds. G. Wilkinson, E. W. Abel, F. G. A. Stone, Elsevier Science Ltd., 1st ed., Oxford 1982.

4 A. T. Patton, C. E. Knobler, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem., Soc*. 1983, *105*, 5804.

5 K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 1981, *38*, 1.

6 M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* 1986, *308*, 35.

7 D. Sellmann, E. Kleinschmidt, *Z. Naturforsch.* 1977, *32b*, 795.

8 J. M. O'Connor in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II,* Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Elsevier Science Ltd., 2nd ed., Oxford 1995.

9 H. G. Alt, H. E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* 1988, *342*, 235.

10 J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 27.

11 W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 1984, *96*, 364.

12 C. P. Casey, R. S. Carino, H. Sakaba, R. K. Hayashi, *Organometallics* 1996, *15*, 2640.

13 O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 1997, *531*, 217.

14 C. P. Casey, *Science* 1993, *259*, 1552.

15 C. P. Casey, H. Sakaba, P. N. Hazin, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, *113*, 8165.

16 C. P. Casey, R. S. Carino, R. K. Hayashi, K. D. Schladetzky, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 1617.

17 C. P. Casey, Y. Ha, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 3424.

18 O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* 1997, *52b*, 762.

19 O. J. Scherer, *Angew. Chem.,* 1990, *102*, 1137-1155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990, *29*, 1104.

20 O. J. Scherer in: *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry,* Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1990.

21 O. J. Scherer, *Accounts of Chemical Research* 1999, *32*, 751.

22 O. J. Scherer, *Chemie in unserer Zeit* 2000, *34*, 374.

23 O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 1998, *110*, 530.

24 M. Ehses, G. Schmitt, G. Wolmershäuser, O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, *625*, 382.

25 G. Huttner, H. Lang in: *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry,* Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1990.

26 M. Peruzzini, L. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 931.

27 G. Schmitt, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, 1998.

28 *Principals and Applications of Organotransition Metall Chemistry,* J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, University Science Books, Mill Valley, California 1987, S. 294.

29 M. Ehses, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.

30 M. J. Bennett, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, W. L. Hutcheon, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, *94*, 6232.

31 F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* 1965, *99*, 330.

32 R. Bau, W. E. Carroll, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, *99*, 3872.

33 T.-Y. Luh, *Coord. Chem. Rev*, 1984, *60*, 255.

34 J. A. Sonderquist, C. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.* 1986, *27*, 3961.

35 M. Ehses, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, 1995.

36 *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, G. Thieme Verlag, 4. Auflage, Stuttgart 1991.

37 D. Vitali, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* 1972, *102*, 587.

38 F. Calderazzo, I. P. Mavini, D. Vitali, *J. Organom. Chem.* 1978, *160*, 207.

39 J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, D. Meyer, B. Nuber, K. Raptis, J. Rebizant, M. L. Ziegler, *J. Organom. Chem.* 1995, *492*, 199.

40 C. Müller, persönliche Mitteilung.

41 A. S. Foust, J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* 1971, *32*, C65.

42 O. J Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 1984, *268*, C9.

43 O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Inorg. Synth.* 1990, *27*, 224.

44 O. J Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1987, *41*, 1761.

45 M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* 1983, *250*, 183.

46 O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 1988, *350*, C20.

47 O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, *New J. Chem.* 1989, *13*, 399.

48 H. Günther, *NMR-Spektroskopie,* G. Thieme, Stuttgart, 3. Auflage, 1992.

49 T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.,* 1977, *99*, 7546.

50 W. A Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M. L. Ziegler, P. Weber, *Chem. Ber.* 1987, *120*, 931.

51 H. Bock, H. Müller, *Inorg. Chem.* 1984, *23*, 4365.

52 W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 1984, *96*, 802.

53 M. Möbs, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984, *514*, 39.

54 M. L. Walker, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* 1977, *16/12*, 3033.

55 M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* 1981, *93*, 120.

56 J. G. Riess, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, *87*, 5506.

57 E. D. Pierron, P. J. Wheatley, J. G. Riess, *Acta Cryst.* 1966, *21*, 288.

58 H.-J. Haupt, O. Krampe, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996, *622*, 807.

59 D. Veghini, H. Berke, *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 4770.

60 G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* 1981, *36b*, 16.

61 *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry,* Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1990.

62 *Phosphorus: The Carbon Copy,* Hrsg. K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, Wiley, 1998.

63 P. Binger in: *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1990.

64 E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 1980, *92*, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, *19*, 710.

65 P. B. Hitchcock, M. Amélia, N. D. A. Lemos, M. F. Meidine, J. F. Nixon, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 645.

66 O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 1991, *103*, 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, *30*, 852.

67 J. Foerstner, F. Olbrich, H. Butenschön, *Angew. Chem.* 1996, *108*, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, *35*, 1234.

68 W. Wang, A. J. Carty, *New J. Chem.* 1997, *21*, 737.

69 J. E. Davies, M. C. Klunduk, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 1997.

70 A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 1987, *6*, 2189.

71 G. Schmitt, D. Ullrich, G. Wolmershäuser, M. Regitz, O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, *625*, 702.

72 P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. Heffery Leigh, M. Abu Bakar, *Angew. Chem.* 1987, *99*, 497; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987, *26*, 474.

73 M. F. Meidine, M. A. N. D. A. Lemos, A. J. L. Pombeiro, J. F. Nixon, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 3319.

74 B. Biedenbach, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.

75 J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1080.

76 J. Haas, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1990.

77 M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 1988, *100*, 1541.

78 S. Danner, persönliche Mitteilung.

79 M. Peruzzini, J. A. Ramirez, F. Vizza, *Angew. Chem.* 1998, *110*, 2376.

80 P. Barbaro, M. Peruzzini, J. A. Ramirez, F. Vizza, *Organometallics* 1999, *18*, 4237.

81 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 1979, *37*, L54.

82 C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediano, J. A. Ramirez, *Organometallics* 1990, *9*, 226.

83 L. Peter, *J. Chem. Ed.* 1986, *63*, 123.

84 vorab veröffentlicht in: M. Peruzzini, I. de los Rios, A. Romerosa, F. Vizza, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 593.

85 P. Bergami, F. Fabrizi DeBiani, L. Marvelli, N. Mascellani, M. Peruzzini, R. Rossi, P. Zanello, *New J. Chem.* 1999, 207.

9 Anhang

Röntgenstrukturanalysen

Allgemeines:

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung werden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left\|F_o\right| - \left|F_c\right\|}{\sum\left|F_o\right|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

[{Cp''Re}$_2$(μ-CO)$_3$] (25)

intern: 9927

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9927.

Summenformel	$C_{29}H_{42}O_3Re_2$	
Molmasse	811.03	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 12.7054(8) Å	α = 90°
	b = 17.4225(12) Å	β = 94.570(7)°
	c = 13.3038(8) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2935.6(3) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.835 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	8.265 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.42 x 0.34 x 0.13 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.80 bis 26.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	41405	
Unabhängige Reflexe	5441 (Rint = 0.0319)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.4527 und 0.1966	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5441 / 0 / 319	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0171, wR2 = 0.0374	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0382	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0227P)^2+0.6804P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.027	
Größtes Maximum und Minimum	0.934 und -0.478 eÅ^{-3}	

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 9927.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2773(1)	1893(1)	9667(1)	31(1)
Re(2)	2886(1)	516(1)	9856(1)	31(1)
O(1)	3799(2)	1110(1)	7894(2)	61(1)
O(2)	4089(2)	1391(1)	11624(2)	52(1)
O(3)	576(2)	1090(1)	9734(3)	70(1)
C(1)	3400(3)	1139(2)	8664(3)	42(1)
C(2)	3563(2)	1321(2)	10853(3)	36(1)
C(3)	1505(3)	1142(2)	9748(3)	46(1)
C(4)	2578(2)	-684(2)	9182(3)	40(1)
C(5)	3675(2)	-611(2)	9501(3)	44(1)
C(6)	3771(2)	-505(2)	10558(3)	43(1)
C(7)	2750(3)	-506(2)	10923(3)	41(1)
C(8)	2020(2)	-599(2)	10059(3)	39(1)
C(9)	3712(3)	3007(2)	9607(3)	38(1)
C(10)	2994(3)	3082(2)	10361(3)	40(1)
C(11)	1939(3)	3044(2)	9920(3)	39(1)
C(12)	2008(3)	2929(2)	8875(3)	41(1)
C(13)	3090(3)	2903(2)	8677(3)	43(1)
C(41)	2110(3)	-894(2)	8138(3)	51(1)
C(42)	2857(5)	-733(4)	7339(4)	110(2)
C(43)	1878(6)	-1757(3)	8161(5)	114(2)
C(44)	1087(4)	-469(3)	7882(4)	89(2)
C(71)	2481(3)	-503(2)	12009(3)	55(1)
C(72)	3442(4)	-311(3)	12728(4)	91(2)
C(73)	1615(5)	73(3)	12169(4)	95(2)
C(74)	2107(5)	-1322(3)	12244(5)	99(2)
C(91)	4906(3)	3111(2)	9733(3)	48(1)
C(92)	5351(4)	2906(3)	10791(4)	84(2)
C(93)	5449(3)	2642(3)	8958(4)	80(2)
C(94)	5103(4)	3968(2)	9551(4)	74(1)
C(111)	949(3)	3231(2)	10446(3)	51(1)
C(112)	928(5)	4109(3)	10553(5)	94(2)
C(113)	992(4)	2855(3)	11477(4)	79(1)
C(114)	-47(3)	2975(3)	9818(4)	71(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 9927.

Re(1)-C(2)	2.059(3)
Re(1)-C(1)	2.077(4)
Re(1)-C(3)	2.084(3)
Re(1)-C(13)	2.254(3)
Re(1)-C(12)	2.270(3)
Re(1)-C(9)	2.282(3)
Re(1)-C(10)	2.276(3)
Re(1)-C(11)	2.305(3)
Re(1)-Re(2)	2.4156(2)
Re(2)-C(3)	2.061(3)
Re(2)-C(1)	2.070(4)
Re(2)-C(2)	2.070(3)
Re(2)-C(8)	2.258(3)
Re(2)-C(6)	2.266(3)
Re(2)-C(5)	2.271(3)
Re(2)-C(7)	2.292(3)
Re(2)-C(4)	2.296(3)
O(1)-C(1)	1.180(4)
O(2)-C(2)	1.185(4)
O(3)-C(3)	1.183(4)
C(4)-C(8)	1.421(5)
C(4)-C(5)	1.429(4)
C(4)-C(41)	1.511(5)
C(5)-C(6)	1.415(5)
C(6)-C(7)	1.421(5)
C(7)-C(8)	1.427(4)
C(7)-C(71)	1.511(6)
C(9)-C(10)	1.414(5)
C(9)-C(13)	1.426(4)
C(9)-C(91)	1.524(5)
C(10)-C(11)	1.422(4)
C(11)-C(12)	1.414(5)
C(11)-C(111)	1.522(5)
C(12)-C(13)	1.421(5)
C(41)-C(42)	1.507(7)
C(41)-C(44)	1.511(6)
C(41)-C(43)	1.532(5)
C(71)-C(73)	1.517(6)
C(71)-C(74)	1.543(5)
C(71)-C(72)	1.527(6)
C(91)-C(93)	1.522(6)
C(91)-C(92)	1.517(6)
C(91)-C(94)	1.537(4)
C(111)-C(113)	1.516(6)
C(111)-C(112)	1.536(6)
C(111)-C(114)	1.527(6)

C(2)-Re(1)-C(1)	89.85(13)
C(2)-Re(1)-C(3)	89.32(13)
C(1)-Re(1)-C(3)	88.49(14)
C(2)-Re(1)-C(13)	136.65(12)
C(1)-Re(1)-C(13)	91.32(13)
C(3)-Re(1)-C(13)	134.03(13)
C(2)-Re(1)-C(12)	154.91(12)
C(1)-Re(1)-C(12)	112.14(13)
C(3)-Re(1)-C(12)	102.66(13)
C(13)-Re(1)-C(12)	36.60(13)
C(2)-Re(1)-C(9)	102.36(11)
C(1)-Re(1)-C(9)	106.70(13)
C(3)-Re(1)-C(9)	160.65(12)
C(13)-Re(1)-C(9)	36.64(11)
C(12)-Re(1)-C(9)	60.87(11)
C(2)-Re(1)-C(10)	95.35(11)
C(1)-Re(1)-C(10)	142.68(13)
C(3)-Re(1)-C(10)	128.40(13)
C(13)-Re(1)-C(10)	60.27(12)
C(12)-Re(1)-C(10)	59.91(11)
C(9)-Re(1)-C(10)	36.14(12)
C(2)-Re(1)-C(11)	120.75(12)
C(1)-Re(1)-C(11)	148.06(13)
C(3)-Re(1)-C(11)	99.91(12)
C(13)-Re(1)-C(11)	60.77(12)
C(12)-Re(1)-C(11)	36.00(12)
C(9)-Re(1)-C(11)	60.88(12)
C(10)-Re(1)-C(11)	36.15(11)
C(2)-Re(1)-Re(2)	54.40(8)
C(1)-Re(1)-Re(2)	54.25(10)
C(3)-Re(1)-Re(2)	53.91(9)
C(13)-Re(1)-Re(2)	145.56(9)
C(12)-Re(1)-Re(2)	149.11(8)
C(9)-Re(1)-Re(2)	145.20(8)
C(10)-Re(1)-Re(2)	149.03(8)
C(11)-Re(1)-Re(2)	150.80(9)
C(3)-Re(2)-C(1)	89.29(14)
C(3)-Re(2)-C(2)	89.68(13)
C(1)-Re(2)-C(2)	89.73(12)
C(3)-Re(2)-C(8)	92.52(12)
C(1)-Re(2)-C(8)	136.76(12)
C(2)-Re(2)-C(8)	133.45(13)
C(3)-Re(2)-C(6)	146.75(13)
C(1)-Re(2)-C(6)	123.41(13)
C(2)-Re(2)-C(6)	95.75(12)
C(8)-Re(2)-C(6)	60.41(11)
C(3)-Re(2)-C(5)	146.13(12)
C(1)-Re(2)-C(5)	97.00(13)
C(2)-Re(2)-C(5)	123.44(12)
C(8)-Re(2)-C(5)	60.58(12)
C(6)-Re(2)-C(5)	36.34(13)
C(3)-Re(2)-C(7)	110.43(13)
C(1)-Re(2)-C(7)	157.74(13)
C(2)-Re(2)-C(7)	100.23(12)
C(8)-Re(2)-C(7)	36.55(11)
C(6)-Re(2)-C(7)	36.32(12)
C(5)-Re(2)-C(7)	60.90(13)
C(3)-Re(2)-C(4)	109.72(12)
C(1)-Re(2)-C(4)	103.41(13)
C(2)-Re(2)-C(4)	156.38(12)
C(8)-Re(2)-C(4)	36.34(12)
C(6)-Re(2)-C(4)	60.64(12)
C(5)-Re(2)-C(4)	36.46(11)
C(7)-Re(2)-C(4)	61.03(12)
C(3)-Re(2)-Re(1)	54.81(9)
C(1)-Re(2)-Re(1)	54.49(9)
C(2)-Re(2)-Re(1)	54.00(8)
C(8)-Re(2)-Re(1)	147.26(8)
C(6)-Re(2)-Re(1)	147.79(8)
C(5)-Re(2)-Re(1)	149.35(9)
C(7)-Re(2)-Re(1)	146.05(9)
C(4)-Re(2)-Re(1)	148.96(9)
O(1)-C(1)-Re(2)	145.8(2)
O(1)-C(1)-Re(1)	143.0(3)
Re(2)-C(1)-Re(1)	71.26(13)
O(2)-C(2)-Re(1)	145.1(2)
O(2)-C(2)-Re(2)	143.3(2)
Re(1)-C(2)-Re(2)	71.61(10)
O(3)-C(3)-Re(2)	143.4(3)
O(3)-C(3)-Re(1)	145.3(3)
Re(2)-C(3)-Re(1)	71.28(11)
C(8)-C(4)-C(5)	106.6(3)
C(8)-C(4)-C(41)	126.4(3)
C(5)-C(4)-C(41)	126.7(3)

C(8)-C(4)-Re(2)	70.37(16)
C(5)-C(4)-Re(2)	70.83(16)
C(41)-C(4)-Re(2)	128.4(2)
C(6)-C(5)-C(4)	108.2(3)
C(6)-C(5)-Re(2)	71.63(17)
C(4)-C(5)-Re(2)	72.72(16)
C(7)-C(6)-C(5)	109.3(3)
C(7)-C(6)-Re(2)	72.82(16)
C(5)-C(6)-Re(2)	72.03(17)
C(6)-C(7)-C(8)	106.1(3)
C(6)-C(7)-C(71)	127.5(3)
C(8)-C(7)-C(71)	126.1(3)
C(6)-C(7)-Re(2)	70.86(18)
C(8)-C(7)-Re(2)	70.45(17)
C(71)-C(7)-Re(2)	128.5(2)
C(4)-C(8)-C(7)	109.8(3)
C(4)-C(8)-Re(2)	73.29(16)
C(7)-C(8)-Re(2)	73.00(16)
C(10)-C(9)-C(13)	106.4(3)
C(10)-C(9)-C(91)	127.2(3)
C(13)-C(9)-C(91)	126.0(3)
C(10)-C(9)-Re(1)	71.68(17)
C(13)-C(9)-Re(1)	70.61(17)
C(91)-C(9)-Re(1)	128.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)	110.1(3)
C(9)-C(10)-Re(1)	72.18(16)
C(11)-C(10)-Re(1)	73.06(17)
C(10)-C(11)-C(12)	106.3(3)
C(10)-C(11)-C(111)	125.9(3)
C(12)-C(11)-C(111)	127.0(3)
C(10)-C(11)-Re(1)	70.79(16)
C(12)-C(11)-Re(1)	70.62(17)
C(111)-C(11)-Re(1)	131.2(2)
C(11)-C(12)-C(13)	108.9(3)
C(11)-C(12)-Re(1)	73.38(17)
C(13)-C(12)-Re(1)	71.11(17)
C(12)-C(13)-C(9)	108.2(3)
C(12)-C(13)-Re(1)	72.29(18)
C(9)-C(13)-Re(1)	72.75(17)
C(42)-C(41)-C(4)	112.2(3)
C(42)-C(41)-C(44)	109.1(4)
C(4)-C(41)-C(44)	110.9(3)
C(42)-C(41)-C(43)	109.3(4)
C(4)-C(41)-C(43)	106.3(3)
C(44)-C(41)-C(43)	108.9(4)
C(7)-C(71)-C(73)	111.0(3)
C(7)-C(71)-C(74)	106.7(4)
C(73)-C(71)-C(74)	110.1(4)
C(7)-C(71)-C(72)	111.7(4)
C(73)-C(71)-C(72)	108.7(4)
C(74)-C(71)-C(72)	108.6(4)
C(93)-C(91)-C(9)	111.3(3)
C(93)-C(91)-C(92)	110.3(4)
C(9)-C(91)-C(92)	111.6(3)
C(93)-C(91)-C(94)	109.0(4)
C(9)-C(91)-C(94)	105.8(3)
C(92)-C(91)-C(94)	108.7(3)
C(11)-C(111)-C(113)	110.6(3)
C(11)-C(111)-C(112)	106.1(3)
C(113)-C(111)-C(112)	110.2(4)
C(11)-C(111)-C(114)	111.4(3)
C(113)-C(111)-C(114)	109.7(4)
C(112)-C(111)-C(114)	108.8(3)

[{Cp''(OC)$_2$Re}$_2$(μ-H)$_2$] (26)

intern: 2006

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2006.

Summenformel	$C_{30}H_{44}O_4Re_2$	
Molmasse	841.05	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a = 10.0465(7) Å	$\alpha = 90^o$
	b = 12.8506(8) Å	$\beta = 108.775(8)^o$
	c = 12.8098(9) Å	$\gamma = 90^o$
Zellvolumen	1565.79(18) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.784 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	7.754 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.60 x 0.40 x 0.14 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.76 bis 25.68^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21397	
Unabhängige Reflexe	2966 (Rint = 0.0719)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.4381 und 0.0956	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2966 / 0 / 173	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0582	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0595	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0386P)^2+0.4143P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.028	
Größtes Maximum und Minimum	1.293 und -0.853 $eÅ^{-3}$	

Das Brückenwasserstoffatom wurde über die Differenzelektronendichtemap gefunden. Seine Lage und der isotrope thermische Parameter wurden frei verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für ihre Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 2006.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	-5315(1)	9797(1)	1094(1)	36(1)
C(1)	-7167(4)	9289(3)	373(4)	56(1)
C(2)	-4819(5)	8362(3)	1158(3)	54(1)
C(3)	-3916(4)	10206(3)	2852(3)	45(1)
C(4)	-3670(4)	10960(3)	2134(3)	46(1)
C(5)	-4947(4)	11509(3)	1630(3)	50(1)
C(6)	-6008(4)	11123(3)	2025(3)	47(1)
C(7)	-5360(5)	10291(3)	2762(3)	48(1)
C(31)	-2808(5)	9560(4)	3684(4)	60(1)
C(32)	-2187(8)	10260(5)	4698(5)	86(2)
C(33)	-1628(6)	9252(5)	3232(5)	93(2)
C(34)	-3422(6)	8591(4)	4027(5)	91(2)
C(61)	-7448(5)	11595(4)	1820(4)	67(1)
C(62)	-7210(8)	12574(6)	2544(6)	125(3)
C(63)	-8132(6)	11897(5)	612(5)	84(2)
C(64)	-8426(6)	10866(6)	2150(5)	90(2)
O(1)	-8281(4)	8983(4)	-60(4)	87(1)
O(2)	-4540(5)	7497(3)	1214(3)	87(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2006.

Re(1)-C(1)	1.906(4)
Re(1)-C(2)	1.905(4)
Re(1)-C(7)	2.242(4)
Re(1)-C(3)	2.299(4)
Re(1)-C(5)	2.299(4)
Re(1)-C(6)	2.313(4)
Re(1)-C(4)	2.307(3)
Re(1)-Re(1)#1	3.1109(3)
C(1)-O(1)	1.147(5)
C(2)-O(2)	1.143(5)
C(3)-C(4)	1.411(5)
C(3)-C(7)	1.421(6)
C(3)-C(31)	1.517(6)
C(4)-C(5)	1.424(6)
C(5)-C(6)	1.409(6)
C(6)-C(7)	1.436(5)
C(6)-C(61)	1.511(6)
C(31)-C(32)	1.537(7)
C(31)-C(34)	1.517(7)
C(31)-C(33)	1.530(8)
C(61)-C(63)	1.528(7)
C(61)-C(64)	1.513(8)
C(61)-C(62)	1.534(8)

C(1)-Re(1)-C(2)	83.7(2)
C(1)-Re(1)-C(7)	104.07(17)
C(2)-Re(1)-C(7)	108.55(15)
C(1)-Re(1)-C(3)	138.30(17)
C(2)-Re(1)-C(3)	96.33(16)
C(7)-Re(1)-C(3)	36.45(16)
C(1)-Re(1)-C(5)	120.70(17)
C(2)-Re(1)-C(5)	154.00(18)
C(7)-Re(1)-C(5)	59.68(14)
C(3)-Re(1)-C(5)	59.97(13)
C(1)-Re(1)-C(6)	95.36(16)
C(2)-Re(1)-C(6)	144.03(15)
C(7)-Re(1)-C(6)	36.72(13)
C(3)-Re(1)-C(6)	61.11(13)
C(5)-Re(1)-C(6)	35.58(14)
C(1)-Re(1)-C(4)	155.18(16)
C(2)-Re(1)-C(4)	118.26(17)
C(7)-Re(1)-C(4)	59.79(15)
C(3)-Re(1)-C(4)	35.69(13)
C(5)-Re(1)-C(4)	36.01(14)
C(6)-Re(1)-C(4)	60.22(14)
C(1)-Re(1)-Re(1)#1	94.06(13)
C(2)-Re(1)-Re(1)#1	94.29(12)
C(7)-Re(1)-Re(1)#1	152.03(10)
C(3)-Re(1)-Re(1)#1	127.35(11)
C(5)-Re(1)-Re(1)#1	92.80(10)
C(6)-Re(1)-Re(1)#1	121.58(9)
C(4)-Re(1)-Re(1)#1	95.49(9)
O(1)-C(1)-Re(1)	179.9(4)
O(2)-C(2)-Re(1)	178.3(4)
C(4)-C(3)-C(7)	06.4(3)
C(4)-C(3)-C(31)	126.2(4)
C(7)-C(3)-C(31)	126.7(4)
C(4)-C(3)-Re(1)	72.5(2)
C(7)-C(3)-Re(1)	69.6(2)
C(31)-C(3)-Re(1)	130.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.3(3)
C(3)-C(4)-Re(1)	71.8(2)
C(5)-C(4)-Re(1)	71.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	109.8(3)
C(6)-C(5)-Re(1)	72.7(2)
C(4)-C(5)-Re(1)	72.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	105.2(3)
C(5)-C(6)-C(61)	126.1(4)
C(7)-C(6)-C(61)	128.3(4)
C(5)-C(6)-Re(1)	71.7(2)
C(7)-C(6)-Re(1)	69.0(2)
C(61)-C(6)-Re(1)	129.5(3)
C(3)-C(7)-C(6)	110.2(4)
C(3)-C(7)-Re(1)	73.9(2)
C(6)-C(7)-Re(1)	74.3(2)
C(3)-C(31)-C(32)	106.3(4)
C(3)-C(31)-C(34)	112.2(4)
C(32)-C(31)-C(34)	109.1(5)
C(3)-C(31)-C(33)	111.0(4)
C(32)-C(31)-C(33)	108.5(5)
C(34)-C(31)-C(33)	109.6(5)
C(6)-C(61)-C(63)	111.8(4)
C(6)-C(61)-C(64)	112.0(4)
C(63)-C(61)-C(64)	108.6(5)
C(6)-C(61)-C(62)	105.6(4)
C(63)-C(61)-C(62)	109.6(5)
C(64)-C(61)-C(62)	109.1(5)

[^{4}CpRe(CO)$_2$(thf)] (33)

intern: 2069

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2069.

Summenformel	$C_{23}H_{37}O_3Re$	
Molmasse	547.73	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi- Rotation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 11.9544(9) Å	$\alpha = 90^o$
	b = 8.5134(4) Å	$\beta = 90.956(9)^o$
	c = 22.8583(17) Å	$\gamma = 90^o$
Zellvolumen	2326.0(3) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.564 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	5.242 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.22 x 0.16 x 0.10 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.06 bis 25.68^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21900	
Unabhängige Reflexe	4276 (Rint = 0.0460)	
Absorptionskorrektur	Analytisch (STOE/XRED)	
Max. und min. Transmission	0.6254 und 0.3265	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4276 / 15 / 249	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.1001	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1032	
Extinktionskoeffizient	0.0048(5)	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0653P)^2+2.8885P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.063	
Größtes Maximum und Minimum	1.073 und -1.027 eÅ^{-3}	

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und der 1.2-fache Wert (CH-, CH_2-Gruppen und Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C- Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 2069.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	6741(1)	6727(1)	1064(1)	49(1)
O(2)	6164(6)	10165(7)	1261(3)	99(2)
O(3)	4215(5)	6220(11)	1006(4)	120(3)
C(1)	7249(5)	5271(8)	1899(2)	55(1)
C(2)	8102(5)	6412(7)	1802(2)	53(1)
C(3)	8609(4)	6094(7)	1240(2)	46(1)
C(4)	8058(4)	4750(7)	998(2)	46(1)
C(5)	7220(5)	4268(7)	1401(3)	54(1)
C(11)	6639(7)	4923(11)	2454(3)	78(2)
C(12)	5378(8)	4722(16)	2347(4)	122(4)
C(13)	7134(10)	3497(15)	2747(5)	126(5)
C(21)	8567(6)	7594(10)	2243(3)	67(2)
C(22)	7714(9)	8742(12)	2493(4)	101(3)
C(23)	9234(9)	6761(12)	2729(4)	96(3)
C(31)	9615(5)	6854(7)	969(3)	52(1)
C(32)	9529(8)	8638(9)	873(4)	79(2)
C(33)	10698(6)	6420(10)	1298(4)	78(2)
C(41)	8401(5)	3813(8)	470(2)	54(1)
C(42)	7447(8)	2891(11)	193(4)	90(3)
C(43)	9370(8)	2747(10)	650(4)	82(2)
O(1A)	6840(15)	7570(2)	244(6)	90(3)
C(01A)	6007(13)	8380(2)	-135(6)	50(4)
C(02A)	6206(13)	7890(3)	-768(7)	66(5)
C(03A)	7526(12)	7760(2)	-704(6)	51(4)
C(04A)	7506(10)	6720(16)	-157(4)	23(3)
O(1B)	6688(8)	7113(16)	201(4)	80(3)
C(01B)	5789(10)	7777(19)	-190(5)	67(3)
C(02B)	6432(12)	8531(18)	-707(6)	77(4)
C(03B)	7327(11)	7181(18)	-750(5)	65(3)
C(04B)	7685(7)	7150(15)	-109(3)	35(2)
C(201)	6392(5)	8886(9)	1187(3)	63(2)
C(301)	5191(7)	6419(10)	1020(3)	76(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2069.

Re(1)-C(301)	1.873(8)	C(4)-C(41)	1.510(7)
Re(1)-C(201)	1.906(8)	C(11)-C(13)	1.503(12)
Re(1)-O(1B)	2.000(9)	C(11)-C(12)	1.533(12)
Re(1)-O(1A)	2.012(12)	C(21)-C(23)	1.531(11)
Re(1)-C(5)	2.300(6)	C(21)-C(22)	1.529(11)
Re(1)-C(4)	2.311(5)	C(31)-C(33)	1.532(9)
Re(1)-C(3)	2.326(5)	C(31)-C(32)	1.537(9)
Re(1)-C(2)	2.340(6)	C(41)-C(43)	1.523(10)
Re(1)-C(1)	2.348(5)	C(41)-C(42)	1.515(9)
O(2)-C(201)	1.136(9)	O(1A)-C(04A)	1.421(13)
O(3)-C(301)	1.178(10)	O(1A)-C(01A)	1.482(13)
C(1)-C(5)	1.424(9)	C(01A)-C(02A)	1.528(14)
C(1)-C(2)	1.428(9)	C(02A)-C(03A)	1.587(16)
C(1)-C(11)	1.503(8)	C(03A)-C(04A)	1.534(13)
C(2)-C(3)	1.455(8)	O(1B)-C(04B)	1.398(10)
C(2)-C(21)	1.522(9)	O(1B)-C(01B)	1.497(11)
C(3)-C(4)	1.427(8)	C(01B)-C(02B)	1.558(13)
C(3)-C(31)	1.508(8)	C(02B)-C(03B)	1.574(14)
C(4)-C(5)	1.431(8)	C(03B)-C(04B)	1.520(11)

C(301)-Re(1)-C(201)	85.7(3)	C(1)-C(2)-Re(1)	72.6(3)
C(301)-Re(1)-O(1B)	87.4(4)	C(3)-C(2)-Re(1)	71.3(3)
C(201)-Re(1)-O(1B)	89.1(4)	C(21)-C(2)-Re(1)	130.0(4)
C(301)-Re(1)-O(1A)	94.2(6)	C(4)-C(3)-C(2)	107.1(5)
C(201)-Re(1)-O(1A)	79.1(5)	C(4)-C(3)-C(31)	123.4(5)
O(1B)-Re(1)-O(1A)	12.5(7)	C(2)-C(3)-C(31)	129.1(5)
C(301)-Re(1)-C(5)	97.5(3)	C(4)-C(3)-Re(1)	71.5(3)
C(201)-Re(1)-C(5)	151.9(3)	C(2)-C(3)-Re(1)	72.3(3)
O(1B)-Re(1)-C(5)	118.9(4)	C(31)-C(3)-Re(1)	126.8(4)
O(1A)-Re(1)-C(5)	128.1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	107.7(5)
C(301)-Re(1)-C(4)	124.7(3)	C(3)-C(4)-C(41)	127.1(5)
C(201)-Re(1)-C(4)	149.6(2)	C(5)-C(4)-C(41)	124.4(5)
O(1B)-Re(1)-C(4)	93.8(3)	C(3)-C(4)-Re(1)	72.6(3)
O(1A)-Re(1)-C(4)	98.5(4)	C(5)-C(4)-Re(1)	71.5(3)
C(5)-Re(1)-C(4)	36.16(19)	C(41)-C(4)-Re(1)	129.2(4)
C(301)-Re(1)-C(3)	157.4(3)	C(1)-C(5)-C(4)	109.5(5)
C(201)-Re(1)-C(3)	114.2(2)	C(1)-C(5)-Re(1)	74.0(3)
O(1B)-Re(1)-C(3)	102.9(3)	C(4)-C(5)-Re(1)	72.3(3)
O(1A)-Re(1)-C(3)	99.9(5)	C(1)-C(11)-C(13)	110.0(7)
C(5)-Re(1)-C(3)	59.9(2)	C(1)-C(11)-C(12)	112.2(6)
C(4)-Re(1)-C(3)	35.9(2)	C(13)-C(11)-C(12)	111.1(8)
C(301)-Re(1)-C(2)	134.3(3)	C(2)-C(21)-C(23)	110.7(7)
C(201)-Re(1)-C(2)	98.9(2)	C(2)-C(21)-C(22)	115.5(6)
O(1B)-Re(1)-C(2)	137.8(3)	C(23)-C(21)-C(22)	111.5(7)
O(1A)-Re(1)-C(2)	131.4(6)	C(3)-C(31)-C(33)	111.6(5)
C(5)-Re(1)-C(2)	59.2(2)	C(3)-C(31)-C(32)	115.5(5)
C(4)-Re(1)-C(2)	59.8(2)	C(33)-C(31)-C(32)	111.3(6)
C(3)-Re(1)-C(2)	36.35(19)	C(4)-C(41)-C(43)	108.4(5)
C(301)-Re(1)-C(1)	102.3(3)	C(4)-C(41)-C(42)	113.3(5)
C(201)-Re(1)-C(1)	116.3(3)	C(43)-C(41)-C(42)	111.6(7)
O(1B)-Re(1)-C(1)	153.2(4)	C(04A)-O(1A)-C(01A)	103.8(11)
O(1A)-Re(1)-C(1)	158.0(4)	C(04A)-O(1A)-Re(1)	117.5(9)
C(5)-Re(1)-C(1)	35.7(2)	C(01A)-O(1A)-Re(1)	131.5(10)
C(4)-Re(1)-C(1)	60.07(19)	O(1A)-C(01A)-C(02A)	108.2(12)
C(3)-Re(1)-C(1)	60.14(19)	C(01A)-C(02A)-C(03A)	95.9(12)
C(2)-Re(1)-C(1)	35.5(2)	C(04A)-C(03A)-C(02A)	95.0(12)
C(5)-C(1)-C(2)	107.0(5)	O(1A)-C(04A)-C(03A)	104.4(11)
C(5)-C(1)-C(11)	123.4(6)	C(04B)-O(1B)-C(01B)	107.3(8)
C(2)-C(1)-C(11)	128.6(6)	C(04B)-O(1B)-Re(1)	119.4(7)
C(5)-C(1)-Re(1)	70.3(3)	C(01B)-O(1B)-Re(1)	131.5(7)
C(2)-C(1)-Re(1)	71.9(3)	O(1B)-C(01B)-C(02B)	104.5(9)
C(11)-C(1)-Re(1)	131.9(5)	C(01B)-C(02B)-C(03B)	95.2(10)
C(1)-C(2)-C(3)	108.6(5)	C(04B)-C(03B)-C(02B)	97.7(10)
C(1)-C(2)-C(21)	126.9(5)	O(1B)-C(04B)-C(03B)	105.1(9)
C(3)-C(2)-C(21)	123.6(6)	O(2)-C(201)-Re(1)	178.7(7)

O(3)-C(301)-Re(1) 178.3(7)

[{^{4}CpRe}$_2$(μ-CO)$_3$] (35)

intern: 2062

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2062.

Summenformel	$C_{37}H_{58}O_3Re_2$	
Molmasse	923.23	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi- Rotation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 11.0958(10) Å	α = 83.473(11)°
	b = 12.9298(12) Å	β = 89.060(11)°
	c = 13.9197(12) Å	γ = 67.001(11)°
Zellvolumen	1825.5(3) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.680 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	6.657 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.32 x 0.20 x 0.06 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.95 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17821	
Unabhängige Reflexe	6504 (Rint = 0.0566)	
Absorptionskorrektur	Analytical (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.68527 und 0.26765	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6504 / 6 / 395	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0603	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0640	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0299P)^2+0.0000P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.884	
Größtes Maximum und Minimum	1.150 und -0.597 eÅ^{-3}	

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und der 1.2-fache Wert (CH-Gruppen und Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C- Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 2062.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2509(1)	906(1)	2011(1)	30(1)
Re(2)	3377(1)	-897(1)	3012(1)	29(1)
C(1)	2921(6)	2420(6)	1324(5)	36(2)
C(2)	1758(6)	2840(5)	1857(5)	39(2)
C(3)	790(6)	2551(6)	1403(5)	43(2)
C(4)	1379(6)	1920(6)	617(5)	39(2)
C(5)	2691(6)	1842(5)	579(5)	33(1)
C(6)	5284(6)	-2388(6)	3438(5)	38(2)
C(7)	4359(6)	-2811(5)	3094(5)	32(1)
C(8)	3313(6)	-2584(5)	3766(5)	34(2)
C(9)	3539(6)	-1976(5)	4492(5)	36(2)
C(10)	4757(6)	-1878(6)	4280(5)	38(2)
C(11)	4193(7)	2591(7)	1449(6)	51(2)
C(12)	5418(7)	1545(7)	1391(7)	62(2)
C(13)	4173(9)	3519(8)	639(7)	80(3)
C(21)	1565(10)	3578(8)	2675(7)	78(3)
C(22)	1051(16)	3342(10)	3580(9)	146(6)
C(23)	1228(11)	4798(8)	2294(9)	100(4)
C(31)	-655(7)	3027(10)	1601(7)	82(3)
C(32)	-1303(18)	2449(16)	2003(15)	200(8)
C(33)	-1424(10)	4087(10)	959(10)	125(5)
C(41)	787(7)	1463(6)	-112(5)	48(2)
C(42)	1642(10)	296(8)	-331(8)	93(3)
C(43)	471(12)	2309(10)	-1040(7)	109(4)
C(61)	6574(6)	-2501(6)	3024(6)	45(2)
C(62)	6998(7)	-1562(7)	3282(6)	60(2)
C(63)	7624(8)	-3668(8)	3432(8)	86(3)
C(71)	4596(7)	-3476(6)	2225(5)	48(2)
C(72)	3455(9)	-3064(7)	1474(6)	64(2)
C(73)	5034(9)	-4754(6)	2547(8)	73(3)
C(81)	2302(7)	-3116(6)	3785(6)	47(2)
C(82)	864(7)	-2322(8)	3895(6)	64(2)
C(83)	2739(9)	-4129(7)	4592(7)	74(3)
C(91)	2778(7)	-1631(7)	5383(5)	50(2)
C(92)	1989(13)	-387(9)	5355(9)	121(5)
C(93)	3738(12)	-2069(13)	6249(7)	118(5)
C(100)	3356(6)	627(6)	3375(5)	39(2)
C(200)	4028(6)	-539(6)	1677(5)	42(2)
C(300)	1446(7)	-77(6)	2457(5)	45(2)
O(1)	3726(5)	1009(4)	3985(4)	58(1)
O(2)	4802(5)	-917(4)	1082(4)	56(1)
O(3)	432(5)	-145(5)	2364(5)	78(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2062.

Re(1)-C(100)	2.063(7)	C(6)-C(7)	1.447(8)
Re(1)-C(200)	2.064(7)	C(6)-C(61)	1.494(8)
Re(1)-C(300)	2.088(6)	C(7)-C(8)	1.439(9)
Re(1)-C(5)	2.260(6)	C(7)-C(71)	1.524(10)
Re(1)-C(1)	2.282(6)	C(8)-C(9)	1.430(9)
Re(1)-C(2)	2.290(6)	C(8)-C(81)	1.526(8)
Re(1)-C(4)	2.295(6)	C(9)-C(10)	1.428(8)
Re(1)-C(3)	2.312(7)	C(9)-C(91)	1.499(9)
Re(1)-Re(2)	2.4209(5)	C(11)-C(12)	1.506(11)
Re(2)-C(200)	2.052(7)	C(11)-C(13)	1.544(10)
Re(2)-C(100)	2.080(7)	C(21)-C(22)	1.424(14)
Re(2)-C(300)	2.099(7)	C(21)-C(23)	1.505(13)
Re(2)-C(6)	2.267(7)	C(31)-C(32)	1.304(15)
Re(2)-C(10)	2.264(6)	C(31)-C(33)	1.496(14)
Re(2)-C(7)	2.271(6)	C(41)-C(42)	1.499(12)
Re(2)-C(9)	2.320(6)	C(41)-C(43)	1.543(12)
Re(2)-C(8)	2.338(6)	C(61)-C(62)	1.540(10)
C(1)-C(2)	1.422(9)	C(61)-C(63)	1.552(11)
C(1)-C(5)	1.426(9)	C(71)-C(72)	1.539(10)
C(1)-C(11)	1.527(9)	C(71)-C(73)	1.542(10)
C(2)-C(3)	1.442(10)	C(81)-C(83)	1.548(10)
C(2)-C(21)	1.528(11)	C(81)-C(82)	1.540(11)
C(3)-C(4)	1.433(10)	C(91)-C(93)	1.525(12)
C(3)-C(31)	1.509(10)	C(91)-C(92)	1.498(13)
C(4)-C(5)	1.420(8)	C(100)-O(1)	1.183(8)
C(4)-C(41)	1.508(9)	C(200)-O(2)	1.185(8)
C(6)-C(10)	1.415(9)	C(300)-O(3)	1.173(8)

C(100)-Re(1)-C(200)	88.4(3)	C(200)-Re(2)-C(300)	88.9(3)
C(100)-Re(1)-C(300)	91.3(3)	C(100)-Re(2)-C(300)	90.5(3)
C(200)-Re(1)-C(300)	88.9(3)	C(200)-Re(2)-C(6)	93.0(3)
C(100)-Re(1)-C(5)	135.0(2)	C(100)-Re(2)-C(6)	113.3(2)
C(200)-Re(1)-C(5)	90.5(2)	C(300)-Re(2)-C(6)	156.2(3)
C(300)-Re(1)-C(5)	133.7(3)	C(200)-Re(2)-C(10)	122.6(2)
C(100)-Re(1)-C(1)	102.0(2)	C(100)-Re(2)-C(10)	91.5(2)
C(200)-Re(1)-C(1)	107.5(2)	C(300)-Re(2)-C(10)	148.4(3)
C(300)-Re(1)-C(1)	159.0(3)	C(6)-Re(2)-C(10)	36.4(2)
C(5)-Re(1)-C(1)	36.6(2)	C(200)-Re(2)-C(7)	97.1(3)
C(100)-Re(1)-C(2)	96.6(3)	C(100)-Re(2)-C(7)	150.0(2)
C(200)-Re(1)-C(2)	143.7(2)	C(300)-Re(2)-C(7)	119.0(2)
C(300)-Re(1)-C(2)	126.8(3)	C(6)-Re(2)-C(7)	37.2(2)
C(5)-Re(1)-C(2)	60.9(2)	C(10)-Re(2)-C(7)	60.8(2)
C(1)-Re(1)-C(2)	36.2(2)	C(200)-Re(2)-C(9)	154.1(3)
C(100)-Re(1)-C(4)	157.7(3)	C(100)-Re(2)-C(9)	104.2(2)
C(200)-Re(1)-C(4)	109.6(3)	C(300)-Re(2)-C(9)	113.2(2)
C(300)-Re(1)-C(4)	101.8(2)	C(6)-Re(2)-C(9)	61.2(2)
C(5)-Re(1)-C(4)	36.3(2)	C(10)-Re(2)-C(9)	36.3(2)
C(1)-Re(1)-C(4)	60.9(2)	C(7)-Re(2)-C(9)	61.0(2)
C(2)-Re(1)-C(4)	61.2(2)	C(200)-Re(2)-C(8)	130.4(3)
C(100)-Re(1)-C(3)	124.4(3)	C(100)-Re(2)-C(8)	139.4(2)
C(200)-Re(1)-C(3)	145.8(3)	C(300)-Re(2)-C(8)	100.5(2)
C(300)-Re(1)-C(3)	98.8(3)	C(6)-Re(2)-C(8)	60.8(2)
C(5)-Re(1)-C(3)	60.2(2)	C(10)-Re(2)-C(8)	59.6(2)
C(1)-Re(1)-C(3)	60.2(2)	C(7)-Re(2)-C(8)	36.4(2)
C(2)-Re(1)-C(3)	36.5(2)	C(9)-Re(2)-C(8)	35.8(2)
C(4)-Re(1)-C(3)	36.2(2)	C(200)-Re(2)-Re(1)	54.2(2)
C(100)-Re(1)-Re(2)	54.57(19)	C(100)-Re(2)-Re(1)	53.93(19)
C(200)-Re(1)-Re(2)	53.74(18)	C(300)-Re(2)-Re(1)	54.48(17)
C(300)-Re(1)-Re(2)	54.88(19)	C(6)-Re(2)-Re(1)	141.64(15)
C(5)-Re(1)-Re(2)	144.27(17)	C(10)-Re(2)-Re(1)	143.67(16)
C(1)-Re(1)-Re(2)	145.90(16)	C(7)-Re(2)-Re(1)	147.94(16)
C(2)-Re(1)-Re(2)	149.98(17)	C(9)-Re(2)-Re(1)	150.31(17)
C(4)-Re(1)-Re(2)	147.20(17)	C(8)-Re(2)-Re(1)	154.72(16)
C(3)-Re(1)-Re(2)	151.76(16)	C(2)-C(1)-C(5)	108.1(5)
C(200)-Re(2)-C(100)	88.3(3)	C(2)-C(1)-C(11)	128.2(6)

C(5)-C(1)-C(11)	123.6(6)
C(2)-C(1)-Re(1)	72.2(3)
C(5)-C(1)-Re(1)	70.8(3)
C(11)-C(1)-Re(1)	125.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)	107.2(6)
C(1)-C(2)-C(21)	124.7(6)
C(3)-C(2)-C(21)	127.8(7)
C(1)-C(2)-Re(1)	71.6(4)
C(3)-C(2)-Re(1)	72.6(4)
C(21)-C(2)-Re(1)	126.6(5)
C(4)-C(3)-C(2)	108.5(6)
C(4)-C(3)-C(31)	125.5(7)
C(2)-C(3)-C(31)	125.0(8)
C(4)-C(3)-Re(1)	71.2(4)
C(2)-C(3)-Re(1)	70.9(4)
C(31)-C(3)-Re(1)	132.7(5)
C(3)-C(4)-C(5)	107.0(6)
C(3)-C(4)-C(41)	130.0(6)
C(5)-C(4)-C(41)	122.8(6)
C(3)-C(4)-Re(1)	72.5(4)
C(5)-C(4)-Re(1)	70.5(3)
C(41)-C(4)-Re(1)	125.2(5)
C(4)-C(5)-C(1)	109.1(5)
C(4)-C(5)-Re(1)	73.2(3)
C(1)-C(5)-Re(1)	72.6(3)
C(10)-C(6)-C(7)	106.6(5)
C(10)-C(6)-C(61)	125.8(6)
C(7)-C(6)-C(61)	127.6(7)
C(10)-C(6)-Re(2)	71.7(4)
C(7)-C(6)-Re(2)	71.6(4)
C(61)-C(6)-Re(2)	123.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	107.7(6)
C(8)-C(7)-C(71)	128.8(5)
C(6)-C(7)-C(71)	123.2(6)
C(8)-C(7)-Re(2)	74.3(4)
C(6)-C(7)-Re(2)	71.2(4)
C(71)-C(7)-Re(2)	124.6(4)
C(9)-C(8)-C(7)	108.7(5)
C(9)-C(8)-C(81)	126.7(6)
C(7)-C(8)-C(81)	123.7(6)
C(9)-C(8)-Re(2)	71.5(3)
C(7)-C(8)-Re(2)	69.3(3)
C(81)-C(8)-Re(2)	133.9(5)
C(8)-C(9)-C(10)	106.4(5)
C(8)-C(9)-C(91)	128.3(5)
C(10)-C(9)-C(91)	124.9(6)
C(8)-C(9)-Re(2)	72.8(3)
C(10)-C(9)-Re(2)	69.7(3)
C(91)-C(9)-Re(2)	128.3(5)
C(6)-C(10)-C(9)	110.6(6)
C(6)-C(10)-Re(2)	71.9(4)
C(9)-C(10)-Re(2)	74.0(4)
C(1)-C(11)-C(12)	114.4(6)
C(1)-C(11)-C(13)	106.5(6)
C(12)-C(11)-C(13)	109.5(7)
C(22)-C(21)-C(23)	117.9(9)
C(22)-C(21)-C(2)	122.2(8)
C(23)-C(21)-C(2)	111.7(8)
C(32)-C(31)-C(3)	125.4(13)
C(32)-C(31)-C(33)	116.8(12)
C(3)-C(31)-C(33)	113.6(8)
C(42)-C(41)-C(4)	114.2(6)
C(42)-C(41)-C(43)	110.5(9)
C(4)-C(41)-C(43)	106.9(7)
C(6)-C(61)-C(62)	112.0(6)
C(6)-C(61)-C(63)	108.6(6)
C(62)-C(61)-C(63)	109.0(6)
C(7)-C(71)-C(72)	115.3(6)
C(7)-C(71)-C(73)	111.1(6)
C(72)-C(71)-C(73)	110.8(6)
C(8)-C(81)-C(83)	107.7(6)
C(8)-C(81)-C(82)	116.6(6)
C(83)-C(81)-C(82)	111.0(6)
C(93)-C(91)-C(92)	111.1(9)
C(93)-C(91)-C(9)	107.8(7)
C(92)-C(91)-C(9)	114.6(6)
O(1)-C(100)-Re(1)	146.7(5)
O(1)-C(100)-Re(2)	141.5(5)
Re(1)-C(100)-Re(2)	71.5(2)
O(2)-C(200)-Re(2)	144.3(5)
O(2)-C(200)-Re(1)	143.6(5)
Re(2)-C(200)-Re(1)	72.1(2)
O(3)-C(300)-Re(1)	143.2(5)
O(3)-C(300)-Re(2)	145.8(5)
Re(1)-C(300)-Re(2)	70.6(2)

[{^{4}Cp(OC)$_2$Re}$_3$(μ- $^{1:1:1}$P$_4$O$_7$)] (39)

intern: 2048

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2048.

Summenformel	$C_{59.50}H_{93}O_{13}P_4Re_3$	
Molmasse	1698.82	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2$_1$/n	
Zelldimensionen	a = 15.0725(9) Å	$\alpha = 90^o$
	b = 24.5967(12) Å	$\beta = 99.265(7)^o$
	c = 17.9466(11) Å	$\gamma = 90^o$
Zellvolumen	6566.6(6) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.718 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	5.671 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.60 x 0.54 x 0.24 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.74 bis 25.68^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	60843	
Unabhängige Reflexe	12442 (Rint = 0.0882)	
Absorptionskorrektur	Analytisch (ABST/PLATON 98)	
Max. und min. Transmission	0.31026 und 0.06465	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	12442 / 48 / 723	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0728	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0770	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0358P)^2+2.4137P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.010	
Größtes Maximum und Minimum	0.797 und -1.132 eÅ^{-3}	

1:1 Rotationsfehlordnung des Cp-Liganden an Re(3). Die C-Atome der fehlgeordneten Liganden wurden lediglich isotrop verfeinert. Je Formeleinheit befindet sich ½ Molekül fehlgeordnetes Pentan auf einem Inversionszentrum. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (CH-, CH_2- Gruppen und Cp-H). des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 2048.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	5743(1)	4954(1)	7011(1)	41(1)
Re(2)	9029(1)	3355(1)	8462(1)	45(1)
Re(3)	4883(1)	2629(1)	8603(1)	57(1)
P(1)	6147(1)	4097(1)	7224(1)	39(1)
P(2)	5755(1)	3065(1)	7921(1)	44(1)
P(3)	7629(1)	3375(1)	7864(1)	41(1)
P(4)	6437(1)	3080(1)	6521(1)	44(1)
O(1)	5572(2)	3703(1)	7704(2)	43(1)
O(2)	6827(2)	3091(1)	8245(2)	43(1)
O(3)	7168(2)	3965(1)	7650(2)	40(1)
O(4)	6157(2)	3700(1)	6476(2)	44(1)
O(5)	7406(2)	3083(1)	7023(2)	44(1)
O(6)	5811(2)	2828(1)	7064(2)	48(1)
O(7)	6394(2)	2811(1)	5806(2)	57(1)
O(11)	7530(3)	5261(2)	7968(3)	102(2)
O(12)	6660(4)	4887(2)	5618(3)	93(2)
O(21)	9595(3)	2794(2)	7106(3)	93(2)
O(22)	8611(4)	2265(2)	9123(4)	132(2)
O(31)	4919(6)	3619(2)	9618(4)	149(3)
O(32)	3230(3)	3070(3)	7591(5)	142(3)
C(11)	6852(4)	5144(2)	7605(4)	65(2)
C(12)	6327(4)	4912(2)	6153(3)	60(1)
C(13)	4351(3)	5180(2)	6381(3)	51(1)
C(14)	4215(3)	4843(2)	6988(3)	44(1)
C(15)	4575(3)	5110(2)	7681(3)	45(1)
C(16)	4902(3)	5632(2)	7483(3)	50(1)
C(17)	4761(3)	5673(2)	6667(3)	53(1)
C(21)	9363(3)	2989(2)	7619(3)	59(1)
C(22)	8766(4)	2675(3)	8873(4)	76(2)
C(23)	9151(3)	4263(2)	8689(3)	50(1)
C(24)	9901(3)	4099(2)	8356(3)	55(1)
C(25)	10411(3)	3732(2)	8875(3)	56(1)
C(26)	9974(3)	3684(2)	9526(3)	56(1)
C(27)	9181(3)	4017(2)	9401(3)	53(1)
C(31)	4906(5)	3254(3)	9216(5)	92(2)
C(32)	3868(4)	2913(3)	7973(5)	91(2)
C(141)	3685(3)	4318(2)	6909(3)	53(1)
C(142)	2713(4)	4443(3)	6997(4)	83(2)
C(143)	3712(4)	4017(2)	6173(3)	70(2)
C(151)	4498(4)	4891(2)	8450(3)	58(1)
C(152)	3764(5)	5196(3)	8794(4)	83(2)
C(153)	5373(5)	4852(3)	9008(3)	74(2)
C(161)	5203(4)	6087(2)	8042(4)	67(2)
C(162)	6089(5)	6369(2)	7969(5)	90(2)
C(163)	4436(5)	6502(3)	8011(5)	93(2)
C(171)	4844(5)	6171(2)	6180(4)	72(2)
C(172)	5312(5)	6061(3)	5515(4)	91(2)
C(173)	3899(6)	6377(3)	5891(5)	117(3)
C(241)	10133(5)	4326(2)	7630(4)	77(2)
C(242)	10668(6)	4841(3)	7793(6)	117(3)
C(243)	9311(6)	4422(3)	7027(4)	100(2)
C(251)	11314(4)	3495(3)	8767(5)	80(2)
C(252)	12092(4)	3818(3)	9167(6)	129(4)
C(253)	11421(5)	2909(3)	8755(6)	122(3)
C(261)	10341(5)	3391(3)	10258(4)	84(2)
C(262)	10789(7)	3822(5)	10821(5)	150(4)
C(263)	9688(6)	3042(4)	10596(5)	117(3)
C(271)	8555(4)	4173(2)	9951(3)	66(1)
C(272)	8605(7)	4776(4)	10090(7)	154(5)
C(273)	7592(5)	4024(4)	9705(5)	125(4)
C(34)	4955(6)	1689(3)	8266(5)	52(2)
C(35)	5678(6)	1803(4)	8858(6)	49(2)

C(36)	5278(6)	1974(4)	9500(5)	51(2)
C(37)	4294(6)	1948(4)	9265(6)	48(3)
C(38)	4121(7)	1764(4)	8509(5)	51(2)
C(351)	6645(7)	1655(4)	8806(6)	68(3)
C(353)	6817(11)	1092(6)	9118(9)	123(5)
C(352)	6746(9)	1681(5)	7880(7)	62(3)
C(361)	5759(8)	2113(5)	10308(7)	80(3)
C(363)	5993(12)	1586(6)	10782(9)	102(5)
C(362)	6575(10)	2469(6)	10370(10)	107(5)
C(371)	3663(9)	2025(5)	9841(7)	57(4)
C(373)	3680(9)	1558(5)	10390(7)	60(3)
C(372)	3555(9)	2548(4)	10239(7)	55(3)
C(381)	3233(8)	1618(4)	8048(6)	66(3)
C(382)	2996(10)	1043(5)	8234(8)	81(3)
C(383)	3235(12)	1671(6)	7175(8)	106(5)
C(354)	5917(7)	1996(4)	9174(6)	45(3)
C(364)	5394(7)	2123(4)	9735(6)	42(3)
C(374)	4478(7)	1999(5)	9437(6)	38(3)
C(384)	4478(8)	1785(5)	8666(6)	49(3)
C(344)	5382(8)	1770(4)	8525(6)	40(2)
C(365)	5787(9)	2292(6)	10523(8)	67(4)
C(367)	6113(13)	1799(7)	10968(10)	87(5)
C(366)	6568(12)	2734(8)	10501(12)	99(6)
C(375)	3522(10)	2004(6)	9697(9)	47(5)
C(377)	3449(11)	1518(6)	10219(9)	59(4)
C(376)	3355(12)	2536(6)	10051(11)	67(5)
C(385)	3636(11)	1571(5)	8176(8)	64(4)
C(386)	3402(12)	993(6)	8398(10)	75(4)
C(387)	3620(14)	1566(8)	7320(9)	92(5)
C(345)	5822(8)	1521(4)	7906(7)	60(3)
C(346)	5789(11)	911(5)	7969(10)	87(5)
C(347)	6908(10)	1683(6)	8090(10)	58(4)
C(41)	6391(8)	91(5)	9961(8)	190(6)
C(42)	5630(7)	84(5)	10286(7)	147(4)
C(43)	5016(11)	350(8)	9729(13)	149(8)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2048.

Re(1)-C(11)	1.892(6)	C(25)-C(26)	1.436(7)
Re(1)-C(12)	1.895(5)	C(25)-C(251)	1.521(7)
Re(1)-P(1)	2.2097(10)	C(26)-C(27)	1.436(6)
Re(1)-C(13)	2.286(5)	C(26)-C(261)	1.523(8)
Re(1)-C(14)	2.312(4)	C(27)-C(271)	1.520(7)
Re(1)-C(15)	2.319(4)	C(141)-C(143)	1.519(7)
Re(1)-C(17)	2.325(4)	C(141)-C(142)	1.531(7)
Re(1)-C(16)	2.335(4)	C(151)-C(153)	1.526(8)
Re(2)-C(22)	1.895(6)	C(151)-C(152)	1.545(7)
Re(2)-C(21)	1.898(5)	C(161)-C(162)	1.529(8)
Re(2)-P(3)	2.2091(12)	C(161)-C(163)	1.535(8)
Re(2)-C(23)	2.272(4)	C(171)-C(172)	1.505(8)
Re(2)-C(24)	2.281(5)	C(171)-C(173)	1.522(9)
Re(2)-C(25)	2.292(5)	C(241)-C(242)	1.506(9)
Re(2)-C(27)	2.327(5)	C(241)-C(243)	1.527(10)
Re(2)-C(26)	2.335(5)	C(251)-C(253)	1.451(9)
Re(3)-C(31)	1.888(8)	C(251)-C(252)	1.500(9)
Re(3)-C(32)	1.884(7)	C(261)-C(263)	1.506(11)
Re(3)-C(384)	2.171(11)	C(261)-C(262)	1.542(11)
Re(3)-P(2)	2.2127(11)	C(271)-C(273)	1.494(9)
Re(3)-C(344)	2.255(9)	C(271)-C(272)	1.504(9)
Re(3)-C(36)	2.288(9)	C(34)-C(38)	1.407(11)
Re(3)-C(374)	2.304(11)	C(34)-C(35)	1.422(11)
Re(3)-C(37)	2.311(10)	C(35)-C(36)	1.447(13)
Re(3)-C(354)	2.321(10)	C(35)-C(351)	1.519(12)
Re(3)-C(35)	2.366(8)	C(36)-C(37)	1.477(11)
Re(3)-C(34)	2.396(8)	C(36)-C(361)	1.551(14)
Re(3)-C(364)	2.400(10)	C(37)-C(38)	1.415(14)
P(1)-O(1)	1.634(3)	C(37)-C(371)	1.525(14)
P(1)-O(3)	1.636(3)	C(38)-C(381)	1.499(13)
P(1)-O(4)	1.663(3)	C(351)-C(353)	1.502(15)
P(2)-O(2)	1.627(3)	C(351)-C(352)	1.695(14)
P(2)-O(1)	1.630(3)	C(361)-C(362)	1.500(16)
P(2)-O(6)	1.660(3)	C(361)-C(363)	1.559(16)
P(3)-O(3)	1.630(3)	C(371)-C(372)	1.492(14)
P(3)-O(2)	1.638(3)	C(371)-C(373)	1.511(14)
P(3)-O(5)	1.657(3)	C(381)-C(382)	1.509(13)
P(4)-O(7)	1.437(3)	C(381)-C(383)	1.572(16)
P(4)-O(4)	1.580(3)	C(354)-C(364)	1.411(13)
P(4)-O(5)	1.587(3)	C(354)-C(344)	1.419(13)
P(4)-O(6)	1.588(3)	C(364)-C(374)	1.430(15)
O(11)-C(11)	1.155(7)	C(364)-C(365)	1.501(15)
O(12)-C(12)	1.154(6)	C(374)-C(384)	1.480(13)
O(21)-C(21)	1.142(6)	C(374)-C(375)	1.585(15)
O(22)-C(22)	1.143(7)	C(384)-C(344)	1.426(15)
O(31)-C(31)	1.150(9)	C(384)-C(385)	1.519(15)
O(32)-C(32)	1.153(8)	C(344)-C(345)	1.510(13)
C(13)-C(14)	1.410(6)	C(365)-C(367)	1.491(17)
C(13)-C(17)	1.419(7)	C(365)-C(366)	1.607(18)
C(14)-C(15)	1.435(7)	C(375)-C(376)	1.492(18)
C(14)-C(141)	1.512(6)	C(375)-C(377)	1.532(17)
C(15)-C(16)	1.440(6)	C(385)-C(387)	1.533(17)
C(15)-C(151)	1.503(7)	C(385)-C(386)	1.532(16)
C(16)-C(17)	1.450(7)	C(345)-C(346)	1.508(15)
C(16)-C(161)	1.522(7)	C(345)-C(347)	1.666(16)
C(17)-C(171)	1.521(7)	C(41)-C(42)	1.369(12)
C(23)-C(27)	1.408(7)	C(42)-C(43)#1	1.441(14)
C(23)-C(24)	1.419(6)	C(42)-C(43)	1.409(15)
C(24)-C(25)	1.430(7)	C(43)-C(42)#1	1.441(14)
C(24)-C(241)	1.509(8)		

C(11)-Re(1)-C(12)	89.2(3)	C(12)-Re(1)-C(13)	97.0(2)
C(11)-Re(1)-P(1)	86.79(15)	P(1)-Re(1)-C(13)	121.58(13)
C(12)-Re(1)-P(1)	86.45(15)	C(11)-Re(1)-C(14)	145.8(2)
C(11)-Re(1)-C(13)	151.17(19)	C(12)-Re(1)-C(14)	124.8(2)

P(1)-Re(1)-C(14)	97.86(11)
C(13)-Re(1)-C(14)	35.71(16)
C(11)-Re(1)-C(15)	110.0(2)
C(12)-Re(1)-C(15)	157.1(2)
P(1)-Re(1)-C(15)	106.26(11)
C(13)-Re(1)-C(15)	60.21(17)
C(14)-Re(1)-C(15)	36.10(16)
C(11)-Re(1)-C(17)	115.36(19)
C(12)-Re(1)-C(17)	100.6(2)
P(1)-Re(1)-C(17)	156.58(13)
C(13)-Re(1)-C(17)	35.82(17)
C(14)-Re(1)-C(17)	59.72(16)
C(15)-Re(1)-C(17)	60.50(16)
C(11)-Re(1)-C(16)	95.8(2)
C(12)-Re(1)-C(16)	133.13(19)
P(1)-Re(1)-C(16)	140.26(12)
C(13)-Re(1)-C(16)	59.81(18)
C(14)-Re(1)-C(16)	59.61(16)
C(15)-Re(1)-C(16)	36.03(16)
C(17)-Re(1)-C(16)	36.26(17)
C(22)-Re(2)-C(21)	89.5(3)
C(22)-Re(2)-P(3)	88.04(18)
C(21)-Re(2)-P(3)	88.72(16)
C(22)-Re(2)-C(23)	144.5(3)
C(21)-Re(2)-C(23)	125.7(2)
P(3)-Re(2)-C(23)	96.26(12)
C(22)-Re(2)-C(24)	154.2(2)
C(21)-Re(2)-C(24)	94.8(2)
P(3)-Re(2)-C(24)	117.40(14)
C(23)-Re(2)-C(24)	36.31(16)
C(22)-Re(2)-C(25)	117.8(2)
C(21)-Re(2)-C(25)	96.0(2)
P(3)-Re(2)-C(25)	153.63(13)
C(23)-Re(2)-C(25)	60.10(17)
C(24)-Re(2)-C(25)	36.46(18)
C(22)-Re(2)-C(27)	109.8(3)
C(21)-Re(2)-C(27)	154.3(2)
P(3)-Re(2)-C(27)	108.17(12)
C(23)-Re(2)-C(27)	35.62(18)
C(24)-Re(2)-C(27)	60.48(18)
C(25)-Re(2)-C(27)	60.31(17)
C(22)-Re(2)-C(26)	97.2(2)
C(21)-Re(2)-C(26)	127.70(19)
P(3)-Re(2)-C(26)	143.04(12)
C(23)-Re(2)-C(26)	59.45(18)
C(24)-Re(2)-C(26)	60.4(2)
C(25)-Re(2)-C(26)	36.15(19)
C(27)-Re(2)-C(26)	35.87(16)
C(31)-Re(3)-C(32)	89.1(4)
C(31)-Re(3)-C(384)	136.7(3)
C(32)-Re(3)-C(384)	100.3(4)
C(31)-Re(3)-P(2)	88.31(18)
C(32)-Re(3)-P(2)	89.16(19)
C(384)-Re(3)-P(2)	133.6(3)
C(31)-Re(3)-C(344)	145.6(4)
C(32)-Re(3)-C(344)	123.9(4)
C(384)-Re(3)-C(344)	37.5(4)
P(2)-Re(3)-C(344)	100.7(2)
C(31)-Re(3)-C(36)	100.7(3)
C(32)-Re(3)-C(36)	141.1(3)
C(384)-Re(3)-C(36)	48.2(4)
P(2)-Re(3)-C(36)	128.3(2)
C(344)-Re(3)-C(36)	48.1(4)
C(31)-Re(3)-C(374)	98.7(3)
C(32)-Re(3)-C(374)	111.4(3)
C(384)-Re(3)-C(374)	38.5(3)
P(2)-Re(3)-C(374)	158.2(3)
C(344)-Re(3)-C(374)	62.4(3)
C(36)-Re(3)-C(374)	30.2(3)
C(31)-Re(3)-C(37)	105.3(3)
C(32)-Re(3)-C(37)	103.6(3)
C(384)-Re(3)-C(37)	31.4(4)
P(2)-Re(3)-C(37)	161.3(2)
C(344)-Re(3)-C(37)	60.8(3)
C(36)-Re(3)-C(37)	37.4(3)
C(374)-Re(3)-C(37)	10.0(4)
C(31)-Re(3)-C(354)	109.9(4)
C(32)-Re(3)-C(354)	159.5(4)
C(384)-Re(3)-C(354)	60.7(4)
P(2)-Re(3)-C(354)	98.8(2)
C(344)-Re(3)-C(354)	36.1(3)
C(36)-Re(3)-C(354)	30.3(3)
C(374)-Re(3)-C(354)	59.4(4)
C(37)-Re(3)-C(354)	64.8(3)
C(31)-Re(3)-C(35)	128.8(4)
C(32)-Re(3)-C(35)	140.5(4)
C(384)-Re(3)-C(35)	46.1(4)
P(2)-Re(3)-C(35)	101.2(2)
C(344)-Re(3)-C(35)	17.0(3)
C(36)-Re(3)-C(35)	36.2(3)
C(374)-Re(3)-C(35)	58.4(3)
C(37)-Re(3)-C(35)	60.2(3)
C(354)-Re(3)-C(35)	19.2(3)
C(31)-Re(3)-C(34)	159.3(3)
C(32)-Re(3)-C(34)	105.8(3)
C(384)-Re(3)-C(34)	27.8(3)
P(2)-Re(3)-C(34)	105.8(2)
C(344)-Re(3)-C(34)	18.4(3)
C(36)-Re(3)-C(34)	58.7(3)
C(374)-Re(3)-C(34)	62.8(3)
C(37)-Re(3)-C(34)	57.8(3)
C(354)-Re(3)-C(34)	53.9(3)
C(35)-Re(3)-C(34)	34.7(3)
C(31)-Re(3)-C(364)	87.5(4)
C(32)-Re(3)-C(364)	145.0(3)
C(384)-Re(3)-C(364)	61.0(4)
P(2)-Re(3)-C(364)	125.5(2)
C(344)-Re(3)-C(364)	60.2(4)
C(36)-Re(3)-C(364)	13.6(3)
C(374)-Re(3)-C(364)	35.3(4)
C(37)-Re(3)-C(364)	44.5(4)
C(354)-Re(3)-C(364)	34.7(3)
C(35)-Re(3)-C(364)	46.2(3)
C(34)-Re(3)-C(364)	72.1(3)
O(1)-P(1)-O(3)	100.12(15)
O(1)-P(1)-O(4)	98.69(15)
O(3)-P(1)-O(4)	97.48(15)
O(1)-P(1)-Re(1)	120.12(11)
O(3)-P(1)-Re(1)	118.82(11)
O(4)-P(1)-Re(1)	117.31(11)
O(2)-P(2)-O(1)	99.69(15)
O(2)-P(2)-O(6)	98.59(16)
O(1)-P(2)-O(6)	98.52(16)
O(2)-P(2)-Re(3)	117.70(12)
O(1)-P(2)-Re(3)	120.41(11)
O(6)-P(2)-Re(3)	117.78(12)
O(3)-P(3)-O(2)	99.41(15)
O(3)-P(3)-O(5)	98.94(16)
O(2)-P(3)-O(5)	98.11(16)
O(3)-P(3)-Re(2)	118.16(12)
O(2)-P(3)-Re(2)	119.91(12)
O(5)-P(3)-Re(2)	118.12(11)
O(7)-P(4)-O(4)	115.2(2)
O(7)-P(4)-O(5)	114.49(19)
O(4)-P(4)-O(5)	103.78(16)
O(7)-P(4)-O(6)	114.99(19)
O(4)-P(4)-O(6)	103.13(17)
O(5)-P(4)-O(6)	103.69(17)
P(2)-O(1)-P(1)	127.82(18)
P(2)-O(2)-P(3)	128.58(19)
P(3)-O(3)-P(1)	128.29(18)
P(4)-O(4)-P(1)	124.30(19)

P(4)-O(5)-P(3)	123.52(18)	C(172)-C(171)-C(17)	113.7(4)
P(4)-O(6)-P(2)	123.77(19)	C(172)-C(171)-C(173)	108.8(6)
O(11)-C(11)-Re(1)	179.9(6)	C(17)-C(171)-C(173)	107.7(5)
O(12)-C(12)-Re(1)	178.1(6)	C(24)-C(241)-C(242)	109.5(6)
C(14)-C(13)-C(17)	109.4(4)	C(24)-C(241)-C(243)	113.3(5)
C(14)-C(13)-Re(1)	73.2(3)	C(242)-C(241)-C(243)	110.8(6)
C(17)-C(13)-Re(1)	73.6(3)	C(253)-C(251)-C(252)	117.0(6)
C(13)-C(14)-C(15)	108.6(4)	C(253)-C(251)-C(25)	119.1(5)
C(13)-C(14)-C(141)	124.7(5)	C(252)-C(251)-C(25)	112.5(5)
C(15)-C(14)-C(141)	126.4(4)	C(26)-C(261)-C(263)	116.5(6)
C(13)-C(14)-Re(1)	71.1(3)	C(26)-C(261)-C(262)	107.5(6)
C(15)-C(14)-Re(1)	72.2(3)	C(263)-C(261)-C(262)	112.0(7)
C(141)-C(14)-Re(1)	127.7(3)	C(273)-C(271)-C(27)	114.9(5)
C(16)-C(15)-C(14)	107.0(4)	C(273)-C(271)-C(272)	108.1(7)
C(16)-C(15)-C(151)	128.8(4)	C(27)-C(271)-C(272)	109.7(6)
C(14)-C(15)-C(151)	123.9(4)	C(38)-C(34)-C(35)	111.0(8)
C(16)-C(15)-Re(1)	72.6(2)	C(38)-C(34)-Re(3)	73.5(5)
C(14)-C(15)-Re(1)	71.7(2)	C(35)-C(34)-Re(3)	71.4(5)
C(151)-C(15)-Re(1)	126.4(3)	C(34)-C(35)-C(36)	106.5(7)
C(15)-C(16)-C(17)	108.1(4)	C(34)-C(35)-C(351)	122.4(8)
C(15)-C(16)-C(161)	124.8(4)	C(36)-C(35)-C(351)	130.1(9)
C(17)-C(16)-C(161)	126.4(4)	C(34)-C(35)-Re(3)	73.8(5)
C(15)-C(16)-Re(1)	71.4(2)	C(36)-C(35)-Re(3)	69.0(5)
C(17)-C(16)-Re(1)	71.5(2)	C(351)-C(35)-Re(3)	130.9(6)
C(161)-C(16)-Re(1)	130.1(4)	C(35)-C(36)-C(37)	106.8(8)
C(13)-C(17)-C(16)	106.9(4)	C(35)-C(36)-C(361)	128.1(8)
C(13)-C(17)-C(171)	123.5(5)	C(37)-C(36)-C(361)	125.0(9)
C(16)-C(17)-C(171)	128.6(5)	C(35)-C(36)-Re(3)	74.8(5)
C(13)-C(17)-Re(1)	70.6(3)	C(37)-C(36)-Re(3)	72.1(5)
C(16)-C(17)-Re(1)	72.2(3)	C(361)-C(36)-Re(3)	122.1(7)
C(171)-C(17)-Re(1)	131.1(4)	C(38)-C(37)-C(36)	108.1(8)
O(21)-C(21)-Re(2)	176.0(5)	C(38)-C(37)-C(371)	130.6(10)
O(22)-C(22)-Re(2)	179.8(4)	C(36)-C(37)-C(371)	120.6(10)
C(27)-C(23)-C(24)	110.4(4)	C(38)-C(37)-Re(3)	76.4(6)
C(27)-C(23)-Re(2)	74.3(3)	C(36)-C(37)-Re(3)	70.4(5)
C(24)-C(23)-Re(2)	72.2(3)	C(371)-C(37)-Re(3)	126.2(7)
C(23)-C(24)-C(25)	106.7(5)	C(34)-C(38)-C(37)	107.6(9)
C(23)-C(24)-C(241)	124.7(5)	C(34)-C(38)-C(381)	124.0(9)
C(25)-C(24)-C(241)	128.4(5)	C(37)-C(38)-C(381)	128.1(8)
C(23)-C(24)-Re(2)	71.5(3)	C(34)-C(38)-Re(3)	72.4(5)
C(25)-C(24)-Re(2)	72.2(3)	C(37)-C(38)-Re(3)	68.8(6)
C(241)-C(24)-Re(2)	125.8(4)	C(381)-C(38)-Re(3)	128.6(6)
C(26)-C(25)-C(24)	108.2(4)	C(35)-C(351)-C(353)	107.9(9)
C(26)-C(25)-C(251)	127.6(5)	C(35)-C(351)-C(352)	106.8(8)
C(24)-C(25)-C(251)	123.9(5)	C(353)-C(351)-C(352)	111.3(10)
C(26)-C(25)-Re(2)	73.6(3)	C(362)-C(361)-C(363)	109.5(11)
C(24)-C(25)-Re(2)	71.4(3)	C(362)-C(361)-C(36)	117.0(11)
C(251)-C(25)-Re(2)	126.1(4)	C(363)-C(361)-C(36)	110.9(10)
C(25)-C(26)-C(27)	107.8(5)	C(372)-C(371)-C(37)	124.0(10)
C(25)-C(26)-C(261)	126.2(5)	C(372)-C(371)-C(373)	109.6(10)
C(27)-C(26)-C(261)	125.7(5)	C(37)-C(371)-C(373)	113.6(10)
C(25)-C(26)-Re(2)	70.3(3)	C(38)-C(381)-C(382)	109.0(9)
C(27)-C(26)-Re(2)	71.8(3)	C(38)-C(381)-C(383)	112.7(10)
C(261)-C(26)-Re(2)	129.1(4)	C(382)-C(381)-C(383)	109.7(10)
C(23)-C(27)-C(26)	107.0(4)	C(364)-C(354)-C(344)	111.3(9)
C(23)-C(27)-C(271)	123.2(4)	C(364)-C(354)-Re(3)	75.7(6)
C(26)-C(27)-C(271)	129.0(5)	C(344)-C(354)-Re(3)	69.4(5)
C(23)-C(27)-Re(2)	70.1(3)	C(354)-C(364)-C(374)	107.7(9)
C(26)-C(27)-Re(2)	72.4(3)	C(354)-C(364)-C(365)	123.5(10)
C(271)-C(27)-Re(2)	130.3(4)	C(374)-C(364)-C(365)	128.4(10)
O(31)-C(31)-Re(3)	176.7(6)	C(354)-C(364)-Re(3)	69.6(6)
O(32)-C(32)-Re(3)	177.5(6)	C(374)-C(364)-Re(3)	68.7(6)
C(14)-C(141)-C(143)	114.2(4)	C(365)-C(364)-Re(3)	132.7(8)
C(14)-C(141)-C(142)	108.6(4)	C(364)-C(374)-C(384)	106.2(9)
C(143)-C(141)-C(142)	110.4(5)	C(364)-C(374)-C(375)	139.2(11)
C(15)-C(151)-C(153)	116.0(5)	C(384)-C(374)-C(375)	114.5(11)
C(15)-C(151)-C(152)	111.0(4)	C(364)-C(374)-Re(3)	76.0(6)
C(153)-C(151)-C(152)	111.6(5)	C(384)-C(374)-Re(3)	65.9(6)
C(16)-C(161)-C(162)	116.7(5)	C(375)-C(374)-Re(3)	122.3(8)
C(16)-C(161)-C(163)	108.8(5)	C(344)-C(384)-C(374)	108.7(9)
C(162)-C(161)-C(163)	111.0(5)	C(344)-C(384)-C(385)	128.4(10)

C(374)-C(384)-C(385)	122.7(10)
C(344)-C(384)-Re(3)	74.4(6)
C(374)-C(384)-Re(3)	75.6(6)
C(385)-C(384)-Re(3)	121.1(8)
C(384)-C(344)-C(354)	106.0(8)
C(384)-C(344)-C(345)	133.3(10)
C(354)-C(344)-C(345)	120.2(10)
C(384)-C(344)-Re(3)	68.0(6)
C(354)-C(344)-Re(3)	74.5(5)
C(345)-C(344)-Re(3)	128.0(7)
C(364)-C(365)-C(367)	109.0(12)
C(364)-C(365)-C(366)	110.1(12)
C(367)-C(365)-C(366)	112.5(13)
C(376)-C(375)-C(377)	113.0(13)
C(376)-C(375)-C(374)	110.8(12)
C(377)-C(375)-C(374)	109.4(11)
C(384)-C(385)-C(387)	117.4(12)
C(384)-C(385)-C(386)	112.1(12)
C(387)-C(385)-C(386)	106.7(12)
C(344)-C(345)-C(346)	109.0(10)
C(344)-C(345)-C(347)	107.0(10)
C(346)-C(345)-C(347)	105.4(11)
C(41)-C(42)-C(43)#1	127.8(14)
C(41)-C(42)-C(43)	101.0(13)
C(43)#1-C(42)-C(43)	88.1(14)
C(42)#1-C(43)-C(42)	91.9(14)

[Re(CO)$_2$C$_5$Me$_5$CH$_2${μ-HC(^{t}Bu)P(O)}Re(CO)$_2$Cp*] (40)

intern: 9833

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9833.

Summenformel	$C_{29}H_{39}O_5PRe_2$	
Molmasse	870.97	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	*a* = 10.1556(9) Å	α = 90°
	b = 15.4600(10) Å	β = 97.264(11)°
	c = 18.5441(18) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2888.2(4) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	2.003 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	8.466 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.48 x 0.20 x 0.12 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.18 bis 24.11°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	33037	
Unabhängige Reflexe	4444 (Rint = 0.0348)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.361 und 0.136	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4444 / 0 / 346	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0642	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0648	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0080P)^2+16.1061P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.374	
Größtes Maximum und Minimum	0.863 und -0.586 eÅ^{-3}	

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH$_3$-Gruppen) und der 1.2-fache Wert (CH- bzw CH$_2$- Gruppen) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C- Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 9833.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	7742(1)	1898(1)	2093(1)	30(1)
Re(2)	10025(1)	1759(1)	1143(1)	29(1)
P(1)	8642(2)	2964(1)	1355(1)	31(1)
O(1)	9234(5)	3789(3)	1679(3)	39(1)
O(11)	8830(7)	3003(4)	3402(3)	64(2)
O(12)	9284(6)	412(4)	2930(3)	59(2)
O(21)	8919(6)	1795(4)	-462(3)	54(2)
O(22)	8780(6)	-40(4)	1156(3)	57(2)
C(1)	7267(8)	3234(5)	609(4)	36(2)
C(2)	7433(8)	4044(5)	135(4)	38(2)
C(3)	7307(11)	4886(5)	551(5)	64(3)
C(4)	6362(10)	4027(6)	-516(4)	64(3)
C(5)	8781(10)	4019(6)	-146(5)	64(3)
C(11)	8488(8)	2585(5)	2883(4)	40(2)
C(12)	8771(8)	966(5)	2595(4)	40(2)
C(21)	9283(8)	1796(5)	162(4)	39(2)
C(22)	9153(8)	661(5)	1170(4)	37(2)
C(101)	5882(7)	2443(5)	1439(4)	34(2)
C(102)	5944(7)	1550(4)	1222(4)	33(2)
C(103)	5877(8)	1032(5)	1849(4)	40(2)
C(104)	5747(8)	1593(5)	2451(4)	41(2)
C(105)	5730(7)	2471(5)	2185(4)	37(2)
C(106)	5965(8)	3219(5)	947(4)	40(2)
C(107)	5917(8)	1203(5)	462(4)	45(2)
C(108)	5839(9)	64(5)	1872(5)	55(2)
C(109)	5485(9)	1323(6)	3199(5)	56(2)
C(110)	5515(9)	3269(5)	2625(4)	49(2)
C(201)	11850(7)	2144(5)	1997(4)	35(2)
C(202)	11912(8)	2635(5)	1338(4)	40(2)
C(203)	12043(8)	2019(5)	766(4)	41(2)
C(204)	12045(8)	1176(5)	1076(4)	41(2)
C(205)	11933(8)	1257(5)	1824(4)	40(2)
C(206)	11771(9)	2550(6)	2723(4)	56(2)
C(207)	12054(10)	3582(5)	1289(6)	61(3)
C(208)	12282(9)	2246(7)	10(5)	64(3)
C(209)	12285(10)	350(6)	688(6)	66(3)
C(210)	12072(9)	515(6)	2362(5)	57(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 9833.

Re(1)-C(11)	1.889(8)	C(1)-C(2)	1.552(10)
Re(1)-C(12)	1.947(8)	C(2)-C(3)	1.527(11)
Re(1)-C(105)	2.253(7)	C(2)-C(4)	1.520(11)
Re(1)-C(104)	2.259(8)	C(2)-C(5)	1.525(11)
Re(1)-C(101)	2.273(7)	C(101)-C(105)	1.412(10)
Re(1)-C(103)	2.317(7)	C(101)-C(102)	1.442(10)
Re(1)-C(102)	2.343(7)	C(101)-C(106)	1.516(10)
Re(1)-P(1)	2.3956(18)	C(102)-C(103)	1.420(10)
Re(1)-Re(2)	3.0925(5)	C(102)-C(107)	1.504(10)
Re(2)-C(21)	1.879(8)	C(103)-C(104)	1.433(11)
Re(2)-C(22)	1.919(8)	C(103)-C(108)	1.497(10)
Re(2)-C(204)	2.258(8)	C(104)-C(105)	1.444(10)
Re(2)-C(203)	2.283(7)	C(104)-C(109)	1.504(11)
Re(2)-C(205)	2.309(8)	C(105)-C(110)	1.510(10)
Re(2)-C(202)	2.337(8)	C(201)-C(205)	1.412(11)
Re(2)-C(201)	2.356(7)	C(201)-C(202)	1.446(10)
Re(2)-P(1)	2.3947(18)	C(201)-C(206)	1.499(10)
P(1)-O(1)	1.503(5)	C(202)-C(203)	1.446(11)
P(1)-C(1)	1.884(8)	C(202)-C(207)	1.475(11)
O(11)-C(11)	1.173(9)	C(203)-C(204)	1.424(11)
O(12)-C(12)	1.144(9)	C(203)-C(208)	1.495(10)
O(21)-C(21)	1.170(9)	C(204)-C(205)	1.411(11)
O(22)-C(22)	1.148(9)	C(204)-C(209)	1.501(11)
C(1)-C(106)	1.533(10)	C(205)-C(210)	1.515(11)

C(11)-Re(1)-C(12)	84.7(3)	C(22)-Re(2)-C(203)	126.8(3)
C(11)-Re(1)-C(105)	89.9(3)	C(204)-Re(2)-C(203)	36.5(3)
C(12)-Re(1)-C(105)	133.8(3)	C(21)-Re(2)-C(205)	138.2(3)
C(11)-Re(1)-C(104)	100.2(3)	C(22)-Re(2)-C(205)	92.7(3)
C(12)-Re(1)-C(104)	98.8(3)	C(204)-Re(2)-C(205)	36.0(3)
C(105)-Re(1)-C(104)	37.3(3)	C(203)-Re(2)-C(205)	60.2(3)
C(11)-Re(1)-C(101)	115.5(3)	C(21)-Re(2)-C(202)	110.7(3)
C(12)-Re(1)-C(101)	152.7(3)	C(22)-Re(2)-C(202)	151.8(3)
C(105)-Re(1)-C(101)	36.3(3)	C(204)-Re(2)-C(202)	60.5(3)
C(104)-Re(1)-C(101)	61.2(3)	C(203)-Re(2)-C(202)	36.4(3)
C(11)-Re(1)-C(103)	135.6(3)	C(205)-Re(2)-C(202)	59.7(3)
C(12)-Re(1)-C(103)	92.4(3)	C(21)-Re(2)-C(201)	145.9(3)
C(105)-Re(1)-C(103)	61.0(3)	C(22)-Re(2)-C(201)	122.1(3)
C(104)-Re(1)-C(103)	36.5(3)	C(204)-Re(2)-C(201)	59.7(3)
C(101)-Re(1)-C(103)	60.4(3)	C(203)-Re(2)-C(201)	60.1(3)
C(11)-Re(1)-C(102)	149.9(3)	C(205)-Re(2)-C(201)	35.2(3)
C(12)-Re(1)-C(102)	118.9(3)	C(202)-Re(2)-C(201)	35.9(2)
C(105)-Re(1)-C(102)	60.5(3)	C(21)-Re(2)-P(1)	87.9(2)
C(104)-Re(1)-C(102)	60.3(3)	C(22)-Re(2)-P(1)	113.6(2)
C(101)-Re(1)-C(102)	36.4(2)	C(204)-Re(2)-P(1)	151.1(2)
C(103)-Re(1)-C(102)	35.5(2)	C(203)-Re(2)-P(1)	118.8(2)
C(11)-Re(1)-P(1)	84.9(2)	C(205)-Re(2)-P(1)	129.8(2)
C(12)-Re(1)-P(1)	124.2(2)	C(202)-Re(2)-P(1)	90.6(2)
C(105)-Re(1)-P(1)	100.84(19)	C(201)-Re(2)-P(1)	96.98(19)
C(104)-Re(1)-P(1)	137.1(2)	C(21)-Re(2)-Re(1)	108.1(2)
C(101)-Re(1)-P(1)	77.99(19)	C(22)-Re(2)-Re(1)	70.4(2)
C(103)-Re(1)-P(1)	130.3(2)	C(204)-Re(2)-Re(1)	144.2(2)
C(102)-Re(1)-P(1)	94.83(17)	C(203)-Re(2)-Re(1)	158.3(2)
C(11)-Re(1)-Re(2)	103.0(2)	C(205)-Re(2)-Re(1)	110.4(2)
C(12)-Re(1)-Re(2)	79.9(2)	C(202)-Re(2)-Re(1)	122.1(2)
C(105)-Re(1)-Re(2)	145.38(19)	C(201)-Re(2)-Re(1)	100.50(17)
C(104)-Re(1)-Re(2)	156.6(2)	P(1)-Re(2)-Re(1)	49.81(4)
C(101)-Re(1)-Re(2)	110.74(18)	O(1)-P(1)-C(1)	109.1(3)
C(103)-Re(1)-Re(2)	120.1(2)	O(1)-P(1)-Re(2)	120.8(2)
C(102)-Re(1)-Re(2)	99.56(17)	C(1)-P(1)-Re(2)	116.6(2)
P(1)-Re(1)-Re(2)	49.78(4)	O(1)-P(1)-Re(1)	121.2(2)
C(21)-Re(2)-C(22)	85.5(3)	C(1)-P(1)-Re(1)	105.7(2)
C(21)-Re(2)-C(204)	102.4(3)	Re(2)-P(1)-Re(1)	80.42(6)
C(22)-Re(2)-C(204)	94.2(3)	C(106)-C(1)-C(2)	113.9(6)
C(21)-Re(2)-C(203)	87.9(3)	C(106)-C(1)-P(1)	107.1(5)

C(2)-C(1)-P(1)	118.1(5)
C(3)-C(2)-C(4)	108.6(7)
C(3)-C(2)-C(5)	109.3(8)
C(4)-C(2)-C(5)	108.1(7)
C(3)-C(2)-C(1)	112.3(6)
C(4)-C(2)-C(1)	108.6(7)
C(5)-C(2)-C(1)	109.9(6)
O(11)-C(11)-Re(1)	173.1(7)
O(12)-C(12)-Re(1)	173.6(7)
O(21)-C(21)-Re(2)	174.5(7)
O(22)-C(22)-Re(2)	170.9(7)
C(105)-C(101)-C(102)	108.6(6)
C(105)-C(101)-C(106)	125.9(7)
C(102)-C(101)-C(106)	125.5(6)
C(105)-C(101)-Re(1)	71.0(4)
C(102)-C(101)-Re(1)	74.4(4)
C(106)-C(101)-Re(1)	120.5(5)
C(103)-C(102)-C(101)	107.6(6)
C(103)-C(102)-C(107)	124.6(7)
C(101)-C(102)-C(107)	127.4(6)
C(103)-C(102)-Re(1)	71.3(4)
C(101)-C(102)-Re(1)	69.2(4)
C(107)-C(102)-Re(1)	130.4(5)
C(104)-C(103)-C(102)	108.4(7)
C(104)-C(103)-C(108)	125.2(7)
C(102)-C(103)-C(108)	126.2(7)
C(104)-C(103)-Re(1)	69.6(4)
C(102)-C(103)-Re(1)	73.2(4)
C(108)-C(103)-Re(1)	126.6(6)
C(103)-C(104)-C(105)	107.6(7)
C(103)-C(104)-C(109)	126.5(7)
C(105)-C(104)-C(109)	125.4(7)
C(103)-C(104)-Re(1)	73.9(4)
C(105)-C(104)-Re(1)	71.1(4)
C(109)-C(104)-Re(1)	126.8(6)
C(101)-C(105)-C(104)	107.9(6)
C(101)-C(105)-C(110)	126.5(7)
C(104)-C(105)-C(110)	125.5(7)
C(101)-C(105)-Re(1)	72.6(4)
C(104)-C(105)-Re(1)	71.6(4)
C(110)-C(105)-Re(1)	123.8(5)
C(101)-C(106)-C(1)	112.0(6)
C(205)-C(201)-C(202)	108.0(6)
C(205)-C(201)-C(206)	128.5(7)
C(202)-C(201)-C(206)	123.5(7)
C(205)-C(201)-Re(2)	70.6(4)
C(202)-C(201)-Re(2)	71.3(4)
C(206)-C(201)-Re(2)	125.7(5)
C(203)-C(202)-C(201)	107.0(6)
C(203)-C(202)-C(207)	126.1(8)
C(201)-C(202)-C(207)	126.1(8)
C(203)-C(202)-Re(2)	69.8(4)
C(201)-C(202)-Re(2)	72.8(4)
C(207)-C(202)-Re(2)	130.5(6)
C(202)-C(203)-C(204)	107.5(6)
C(202)-C(203)-C(208)	125.1(8)
C(204)-C(203)-C(208)	127.0(8)
C(202)-C(203)-Re(2)	73.8(4)
C(204)-C(203)-Re(2)	70.8(4)
C(208)-C(203)-Re(2)	125.9(6)
C(205)-C(204)-C(203)	108.7(7)
C(205)-C(204)-C(209)	125.8(8)
C(203)-C(204)-C(209)	125.2(8)
C(205)-C(204)-Re(2)	74.0(4)
C(203)-C(204)-Re(2)	72.7(4)
C(209)-C(204)-Re(2)	124.7(6)
C(204)-C(205)-C(201)	108.8(7)
C(204)-C(205)-C(210)	124.6(8)
C(201)-C(205)-C(210)	126.1(7)
C(204)-C(205)-Re(2)	70.0(4)
C(201)-C(205)-Re(2)	74.2(4)
C(210)-C(205)-Re(2)	128.1(6)

$[Re(CO)_2C_5Me_5CH_2\{\mu\text{-}HC(^tBu)P(O)\}Re(CO)_2Cp^*]$ (40)

intern: 9933

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9903.

Summenformel	$C_{29}H_{39}O_5PRe_2$	
Molmasse	870.97	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi- Rotation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P$\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 9.9552(11) Å	α = 92.414(15)°
	b = 11.5982(14) Å	β = 92.836(14)°
	c = 12.7903(15) Å	γ = 95.828(14)°
Zellvolumen	1465.7(3) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.973 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	8.341 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.12 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.77 bis 24.04°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16962	
Unabhängige Reflexe	4360 (Rint = 0.0402)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.590 und 0.328	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4360 / 91 / 442	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0472	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0487	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0300P)^2+0.0000P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.949	
Größtes Maximum und Minimum	0.890 und -1.215 $eÅ^{-3}$	

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen), der 1.2-fache Wert (CH- bzw. CH_2-Gruppen) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C- Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 9903.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2653(1)	5731(1)	2334(1)	43(1)
Re(2)	2527(1)	8104(1)	3432(1)	38(1)
P(1)	1746(1)	7431(1)	1680(1)	39(1)
O(1)	285(7)	7384(6)	1349(5)	107(2)
O(11)	-278(6)	4673(4)	2190(4)	87(2)
O(12)	2771(7)	4994(5)	4607(4)	102(2)
O(21)	4380(5)	9971(4)	2483(4)	82(1)
O(22)	5121(6)	7244(5)	4357(4)	99(2)
C(1)	2858(6)	7892(5)	580(4)	47(1)
C(2)	2270(6)	8753(5)	-190(4)	51(1)
C(3)	999(7)	8214(6)	-807(5)	72(2)
C(4)	3344(8)	9130(7)	-968(5)	82(2)
C(5)	1957(8)	9830(5)	423(5)	73(2)
C(11)	824(7)	5116(5)	2275(4)	55(2)
C(12)	2695(7)	5333(5)	3784(5)	64(2)
C(21)	3683(7)	9213(5)	2802(4)	54(1)
C(22)	4131(7)	7517(5)	3946(5)	64(2)
C(101)	3643(6)	5912(5)	785(4)	51(1)
C(102)	4737(6)	6064(5)	1563(5)	54(1)
C(103)	4719(7)	5025(6)	2102(5)	63(2)
C(104)	3641(8)	4212(5)	1649(5)	65(2)
C(105)	2979(6)	4766(5)	812(4)	57(2)
C(106)	3262(7)	6789(5)	19(4)	61(2)
C(107)	5780(7)	7091(6)	1700(6)	76(2)
C(108)	5755(9)	4759(8)	2948(6)	96(3)
C(109)	3342(10)	2954(6)	1914(7)	103(3)
C(110)	1859(8)	4211(6)	77(6)	82(2)
C(201)	780(3)	7643(17)	4570(3)	52(10)
C(202)	298(16)	8360(4)	3782(17)	36(6)
C(203)	1060(4)	9430(3)	3840(3)	53(9)
C(204)	2110(2)	9420(2)	4660(3)	51(8)
C(205)	1920(4)	8330(3)	5103(15)	46(8)
C(206)	100(3)	6518(14)	4850(2)	109(8)
C(207)	-940(2)	8060(3)	3057(17)	115(9)
C(208)	820(2)	10473(18)	3240(17)	97(7)
C(209)	3080(2)	10440(16)	5072(19)	98(8)
C(210)	2600(3)	7920(2)	6105(14)	107(8)
C(301)	330(18)	7796(17)	4134(18)	47(5)
C(302)	510(3)	8900(2)	3666(12)	56(8)
C(303)	1520(4)	9626(12)	4210(2)	69(9)
C(304)	2122(15)	8970(3)	5003(14)	55(6)
C(305)	1380(3)	7870(2)	4963(15)	47(6)
C(306)	-752(14)	6852(12)	3862(13)	98(5)
C(307)	-468(16)	9294(16)	2838(9)	101(5)
C(308)	1940(2)	10879(10)	4044(16)	122(7)
C(309)	3216(16)	9393(18)	5828(11)	124(7)
C(310)	1442(19)	6944(14)	5786(10)	106(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 9903.

Re(1)-C(11)	1.884(7)	C(2)-C(4)	1.539(9)
Re(1)-C(12)	1.929(6)	C(101)-C(102)	1.430(8)
Re(1)-C(105)	2.259(5)	C(101)-C(105)	1.426(8)
Re(1)-C(101)	2.265(5)	C(101)-C(106)	1.505(8)
Re(1)-C(104)	2.268(5)	C(102)-C(103)	1.412(9)
Re(1)-C(103)	2.318(6)	C(102)-C(107)	1.497(9)
Re(1)-C(102)	2.345(6)	C(103)-C(104)	1.436(10)
Re(1)-P(1)	2.4145(13)	C(103)-C(108)	1.521(9)
Re(1)-Re(2)	3.0538(5)	C(104)-C(105)	1.437(9)
Re(2)-C(21)	1.873(6)	C(104)-C(109)	1.516(9)
Re(2)-C(22)	1.897(7)	C(105)-C(110)	1.498(9)
Re(2)-C(204)	2.23(3)	C(201)-C(202)	1.43(2)
Re(2)-C(205)	2.26(2)	C(201)-C(205)	1.44(2)
Re(2)-C(203)	2.29(3)	C(201)-C(206)	1.48(2)
Re(2)-C(304)	2.278(13)	C(202)-C(203)	1.39(2)
Re(2)-C(305)	2.329(17)	C(202)-C(207)	1.508(18)
Re(2)-C(202)	2.331(19)	C(203)-C(204)	1.44(2)
Re(2)-C(303)	2.33(2)	C(203)-C(208)	1.491(19)
Re(2)-C(302)	2.321(19)	C(204)-C(205)	1.41(2)
Re(2)-C(201)	2.35(2)	C(204)-C(209)	1.51(2)
Re(2)-P(1)	2.4069(13)	C(205)-C(210)	1.536(19)
P(1)-O(1)	1.490(6)	C(301)-C(302)	1.435(18)
P(1)-C(1)	1.895(5)	C(301)-C(305)	1.443(19)
O(11)-C(11)	1.161(7)	C(301)-C(306)	1.474(18)
O(12)-C(12)	1.141(7)	C(302)-C(303)	1.39(2)
O(21)-C(21)	1.164(7)	C(302)-C(307)	1.519(16)
O(22)-C(22)	1.173(8)	C(303)-C(304)	1.44(2)
C(1)-C(106)	1.540(7)	C(303)-C(308)	1.496(17)
C(1)-C(2)	1.566(7)	C(304)-C(305)	1.406(18)
C(2)-C(3)	1.521(9)	C(304)-C(309)	1.509(17)
C(2)-C(5)	1.515(8)	C(305)-C(310)	1.535(16)

C(11)-Re(1)-C(12)	86.0(3)	C(103)-Re(1)-Re(2)	120.36(18)
C(11)-Re(1)-C(105)	90.9(2)	C(102)-Re(1)-Re(2)	99.78(14)
C(12)-Re(1)-C(105)	134.2(2)	P(1)-Re(1)-Re(2)	50.59(3)
C(11)-Re(1)-C(101)	116.7(2)	C(21)-Re(2)-C(22)	85.6(3)
C(12)-Re(1)-C(101)	151.2(3)	C(21)-Re(2)-C(204)	90.6(7)
C(105)-Re(1)-C(101)	36.8(2)	C(22)-Re(2)-C(204)	104.6(8)
C(11)-Re(1)-C(104)	101.2(3)	C(21)-Re(2)-C(205)	122.6(10)
C(12)-Re(1)-C(104)	99.0(2)	C(22)-Re(2)-C(205)	89.0(7)
C(105)-Re(1)-C(104)	37.0(2)	C(204)-Re(2)-C(205)	36.5(6)
C(101)-Re(1)-C(104)	61.0(2)	C(21)-Re(2)-C(203)	92.3(7)
C(11)-Re(1)-C(103)	136.6(2)	C(22)-Re(2)-C(203)	141.8(10)
C(12)-Re(1)-C(103)	91.5(3)	C(204)-Re(2)-C(203)	37.3(7)
C(105)-Re(1)-C(103)	60.9(2)	C(205)-Re(2)-C(203)	60.4(8)
C(101)-Re(1)-C(103)	59.9(2)	C(21)-Re(2)-C(304)	104.5(8)
C(104)-Re(1)-C(103)	36.5(2)	C(22)-Re(2)-C(304)	94.1(6)
C(11)-Re(1)-C(102)	151.1(2)	C(204)-Re(2)-C(304)	17.9(4)
C(12)-Re(1)-C(102)	117.1(3)	C(205)-Re(2)-C(304)	19.3(5)
C(105)-Re(1)-C(102)	60.8(2)	C(203)-Re(2)-C(304)	49.6(7)
C(101)-Re(1)-C(102)	36.1(2)	C(21)-Re(2)-C(305)	140.0(8)
C(104)-Re(1)-C(102)	60.3(2)	C(22)-Re(2)-C(305)	95.8(5)
C(103)-Re(1)-C(102)	35.2(2)	C(204)-Re(2)-C(305)	50.2(6)
C(11)-Re(1)-P(1)	83.63(17)	C(205)-Re(2)-C(305)	18.3(4)
C(12)-Re(1)-P(1)	124.47(19)	C(203)-Re(2)-C(305)	62.7(6)
C(105)-Re(1)-P(1)	100.47(15)	C(304)-Re(2)-C(305)	35.5(5)
C(101)-Re(1)-P(1)	78.08(14)	C(21)-Re(2)-C(202)	123.5(11)
C(104)-Re(1)-P(1)	136.51(17)	C(22)-Re(2)-C(202)	144.8(9)
C(103)-Re(1)-P(1)	130.60(18)	C(204)-Re(2)-C(202)	60.3(7)
C(102)-Re(1)-P(1)	95.36(14)	C(205)-Re(2)-C(202)	59.5(7)
C(11)-Re(1)-Re(2)	101.67(16)	C(203)-Re(2)-C(202)	34.9(6)
C(12)-Re(1)-Re(2)	78.94(18)	C(304)-Re(2)-C(202)	61.8(5)
C(105)-Re(1)-Re(2)	145.78(16)	C(305)-Re(2)-C(202)	49.5(6)
C(101)-Re(1)-Re(2)	110.86(14)	C(21)-Re(2)-C(303)	88.0(6)
C(104)-Re(1)-Re(2)	156.8(2)	C(22)-Re(2)-C(303)	125.5(10)

C(204)-Re(2)-C(303)	21.4(6)
C(205)-Re(2)-C(303)	51.2(7)
C(203)-Re(2)-C(303)	16.5(5)
C(304)-Re(2)-C(303)	36.4(6)
C(305)-Re(2)-C(303)	58.9(6)
C(202)-Re(2)-C(303)	47.0(7)
C(21)-Re(2)-C(302)	107.3(7)
C(22)-Re(2)-C(302)	152.4(4)
C(204)-Re(2)-C(302)	52.4(7)
C(205)-Re(2)-C(302)	63.5(8)
C(203)-Re(2)-C(302)	19.9(7)
C(304)-Re(2)-C(302)	59.4(5)
C(305)-Re(2)-C(302)	58.6(5)
C(202)-Re(2)-C(302)	16.5(4)
C(303)-Re(2)-C(302)	34.7(6)
C(21)-Re(2)-C(201)	150.0(6)
C(22)-Re(2)-C(201)	109.6(10)
C(204)-Re(2)-C(201)	61.0(7)
C(205)-Re(2)-C(201)	36.4(6)
C(203)-Re(2)-C(201)	59.6(7)
C(304)-Re(2)-C(201)	50.4(6)
C(305)-Re(2)-C(201)	19.1(5)
C(202)-Re(2)-C(201)	35.5(6)
C(303)-Re(2)-C(201)	62.1(7)
C(302)-Re(2)-C(201)	48.7(7)
C(21)-Re(2)-P(1)	86.30(17)
C(22)-Re(2)-P(1)	115.27(18)
C(204)-Re(2)-P(1)	139.6(8)
C(205)-Re(2)-P(1)	144.6(9)
C(203)-Re(2)-P(1)	102.6(10)
C(304)-Re(2)-P(1)	149.6(4)
C(305)-Re(2)-P(1)	127.4(8)
C(202)-Re(2)-P(1)	88.4(4)
C(303)-Re(2)-P(1)	118.2(10)
C(302)-Re(2)-P(1)	90.3(5)
C(201)-Re(2)-P(1)	108.5(9)
O(1)-P(1)-C(1)	111.4(3)
O(1)-P(1)-Re(2)	120.3(2)
C(1)-P(1)-Re(2)	117.12(18)
O(1)-P(1)-Re(1)	120.1(3)
C(1)-P(1)-Re(1)	104.94(17)
Re(2)-P(1)-Re(1)	78.60(4)
C(106)-C(1)-C(2)	113.1(4)
C(106)-C(1)-P(1)	108.0(4)
C(2)-C(1)-P(1)	115.7(4)
C(3)-C(2)-C(5)	109.4(5)
C(3)-C(2)-C(4)	108.7(5)
C(5)-C(2)-C(4)	107.7(5)
C(3)-C(2)-C(1)	112.4(5)
C(5)-C(2)-C(1)	109.4(4)
C(4)-C(2)-C(1)	109.2(5)
O(11)-C(11)-Re(1)	175.0(5)
O(12)-C(12)-Re(1)	172.9(6)
O(21)-C(21)-Re(2)	173.9(5)
O(22)-C(22)-Re(2)	172.4(5)
C(102)-C(101)-C(105)	109.3(5)
C(102)-C(101)-C(106)	126.5(6)
C(105)-C(101)-C(106)	124.2(6)
C(102)-C(101)-Re(1)	75.0(3)
C(105)-C(101)-Re(1)	71.4(3)
C(106)-C(101)-Re(1)	121.8(4)
C(103)-C(102)-C(101)	107.2(6)
C(103)-C(102)-C(107)	126.8(6)
C(101)-C(102)-C(107)	125.8(6)
C(103)-C(102)-Re(1)	71.3(4)
C(101)-C(102)-Re(1)	68.9(3)
C(107)-C(102)-Re(1)	129.4(4)
C(102)-C(103)-C(104)	108.9(5)
C(102)-C(103)-C(108)	125.7(7)
C(104)-C(103)-C(108)	125.1(7)
C(102)-C(103)-Re(1)	73.4(3)
C(104)-C(103)-Re(1)	69.9(3)
C(108)-C(103)-Re(1)	127.4(5)
C(105)-C(104)-C(103)	107.7(5)
C(105)-C(104)-C(109)	125.4(7)
C(103)-C(104)-C(109)	126.6(7)
C(105)-C(104)-Re(1)	71.1(3)
C(103)-C(104)-Re(1)	73.6(3)
C(109)-C(104)-Re(1)	125.9(5)
C(104)-C(105)-C(101)	106.9(5)
C(104)-C(105)-C(110)	126.0(6)
C(101)-C(105)-C(110)	127.0(6)
C(104)-C(105)-Re(1)	71.9(3)
C(101)-C(105)-Re(1)	71.8(3)
C(110)-C(105)-Re(1)	124.0(4)
C(101)-C(106)-C(1)	111.7(4)
C(202)-C(201)-C(205)	105.3(16)
C(202)-C(201)-C(206)	125(3)
C(205)-C(201)-C(206)	129(4)
C(202)-C(201)-Re(2)	71.5(12)
C(205)-C(201)-Re(2)	68.4(14)
C(206)-C(201)-Re(2)	131.6(17)
C(203)-C(202)-C(201)	110.2(15)
C(203)-C(202)-C(207)	124(4)
C(201)-C(202)-C(207)	126(3)
C(203)-C(202)-Re(2)	70.8(16)
C(201)-C(202)-Re(2)	73.1(13)
C(207)-C(202)-Re(2)	127.2(13)
C(202)-C(203)-C(204)	108.1(14)
C(202)-C(203)-C(208)	128(4)
C(204)-C(203)-C(208)	124(4)
C(202)-C(203)-Re(2)	74.3(14)
C(204)-C(203)-Re(2)	69.1(16)
C(208)-C(203)-Re(2)	126.2(19)
C(205)-C(204)-C(203)	106.8(17)
C(205)-C(204)-C(209)	126(3)
C(203)-C(204)-C(209)	126(3)
C(205)-C(204)-Re(2)	73.1(14)
C(203)-C(204)-Re(2)	73.6(17)
C(209)-C(204)-Re(2)	125.5(18)
C(201)-C(205)-C(204)	109.5(19)
C(201)-C(205)-C(210)	121(3)
C(204)-C(205)-C(210)	129(3)
C(201)-C(205)-Re(2)	75.2(15)
C(204)-C(205)-Re(2)	70.5(15)
C(210)-C(205)-Re(2)	128.2(18)
C(302)-C(301)-C(305)	104.4(14)
C(302)-C(301)-C(306)	127(2)
C(305)-C(301)-C(306)	129(3)
C(302)-C(301)-Re(2)	69.2(11)
C(305)-C(301)-Re(2)	69.4(11)
C(306)-C(301)-Re(2)	128.4(11)
C(303)-C(302)-C(301)	110.7(15)
C(303)-C(302)-C(307)	124(3)
C(301)-C(302)-C(307)	124(3)
C(303)-C(302)-Re(2)	72.9(13)
C(301)-C(302)-Re(2)	75.5(10)
C(307)-C(302)-Re(2)	128.4(11)
C(302)-C(303)-C(304)	107.7(13)
C(302)-C(303)-C(308)	128(3)
C(304)-C(303)-C(308)	125(3)
C(302)-C(303)-Re(2)	72.4(11)
C(304)-C(303)-Re(2)	70.0(10)
C(308)-C(303)-Re(2)	123.9(16)
C(305)-C(304)-C(303)	107.1(14)
C(305)-C(304)-C(309)	125(3)
C(303)-C(304)-C(309)	127(3)
C(305)-C(304)-Re(2)	74.2(10)
C(303)-C(304)-Re(2)	73.7(11)
C(309)-C(304)-Re(2)	123.8(10)
C(301)-C(305)-C(304)	109.9(15)
C(301)-C(305)-C(310)	123(3)

C(304)-C(305)-C(310)	126(3)
C(301)-C(305)-Re(2)	75.1(11)
C(304)-C(305)-Re(2)	70.2(10)
C(310)-C(305)-Re(2)	130.3(11)

[(triphos)Rh{µ- $^{1:1:2}$-P_4Ph}(Re(CO)$_2$Cp*)]OTf (48)

intern: 2034

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2034.

Summenformel	$C_{49}H_{47}Cl_4F_3O_3P_7RhS$	
Molmasse	1234.43	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 11.6901(7) Å	α = 112.592(8)°
	b = 14.9992(10) Å	β = 91.109(8)°
	c = 17.5602(12) Å	γ = 93.622(8)°
Zellvolumen	2833.9(3) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.447 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.773 mm^{-1}	
Kristallgröße	? x ? x ? mm	
Gemessener θ-Bereich	2.20 bis 26.03°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40908	
Unabhängige Reflexe	10402 (Rint = 0.0678)	
Absorptionskorrektur	keine	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	10402 / 0 / 552	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.1146, wR2 = 0.3344	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1359, wR2 = 0.3506	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.1590P)^2+0.0000P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.720	
Größtes Maximum und Minimum	8.555 und -0.709 eÅ^{-3}	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. weighted Reflexe wurden wegen sehr negativem F^2 oder wegen potentieller systematischer Fehler nicht einbezogen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung werden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Wegen massiver Fehlordnungsprobleme im Bereich der Anionen und des Lösemittels konnte die Struktur nicht zufriedenstellend verfeinert werden.

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 2034.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	3931(1)	1879(1)	7737(1)	34(1)
P(2)	3097(2)	2467(2)	9029(1)	37(1)
P(3)	2094(2)	1289(2)	7064(2)	39(1)
P(4)	4383(2)	3393(2)	7641(2)	45(1)
P(5)	3990(2)	359(2)	7845(2)	38(1)
P(6)	6015(2)	2087(2)	7965(2)	52(1)
P(7)	6078(2)	3003(2)	7207(2)	59(1)
P(8)	5400(3)	1447(2)	6706(2)	53(1)
C(10)	2536(8)	3677(6)	9429(6)	42(2)
C(12)	1728(9)	634(7)	8416(7)	47(2)
C(13)	1430(8)	442(7)	7475(7)	45(2)
C(14)	1269(14)	-692(12)	4686(10)	86(5)
C(15)	5323(8)	167(7)	8295(6)	43(2)
C(18)	2855(9)	179(7)	8484(6)	45(2)
C(19)	5537(10)	488(7)	9145(7)	51(2)
C(20)	962(8)	2114(7)	7105(6)	45(2)
C(21)	3768(9)	3853(7)	6925(7)	51(2)
C(22)	5131(10)	2933(7)	9974(7)	52(3)
C(23)	-653(11)	3391(11)	7125(10)	76(4)
C(24)	4671(11)	4498(7)	8574(8)	61(3)
C(26)	1105(10)	2698(8)	6655(8)	56(3)
C(28)	3820(9)	-754(7)	6912(6)	43(2)
C(30)	1259(10)	-207(8)	5577(7)	63(3)
C(31)	2043(9)	599(7)	5945(6)	50(2)
C(32)	4008(9)	2515(7)	9911(6)	46(2)
C(33)	3570(2)	3748(14)	5488(12)	109(6)
C(34)	-25(9)	2155(8)	7570(7)	56(3)
C(35)	2878(17)	4547(15)	5795(13)	104(6)
C(36)	2628(12)	4248(9)	10269(7)	67(3)
C(37)	1932(10)	3983(8)	8910(7)	56(3)
C(38)	2777(11)	903(10)	5469(7)	63(3)
C(40)	3942(11)	-754(8)	6137(7)	57(3)
C(42)	1455(11)	4862(8)	9202(8)	62(3)
C(43)	1765(9)	1719(7)	8995(6)	45(2)
C(44)	735(11)	126(9)	8709(8)	62(3)
C(47)	3641(11)	2183(9)	10506(7)	58(3)
C(48)	5511(13)	2659(9)	11214(8)	68(3)
C(49)	3081(11)	4643(9)	7205(9)	66(3)
C(51)	6193(11)	-270(10)	7771(8)	65(3)
C(52)	6619(12)	379(9)	9458(8)	69(3)
C(53)	-837(10)	2809(10)	7576(9)	68(3)
C(54)	7444(11)	-42(12)	8970(10)	76(4)
C(55)	4379(14)	2226(10)	11150(8)	73(4)
C(57)	5869(11)	3009(8)	10625(7)	63(3)
C(59)	282(11)	3344(10)	6686(9)	72(4)
C(60)	2161(15)	5149(10)	10567(8)	81(4)
C(61)	1958(14)	-388(13)	4250(9)	86(5)
C(62)	4038(13)	3426(10)	6092(8)	70(3)
C(63)	2656(15)	4976(11)	6622(12)	88(5)
C(64)	1559(13)	5436(9)	10032(10)	80(4)
C(65)	2717(14)	430(12)	4620(8)	85(5)
C(66)	3669(16)	-2495(10)	5535(9)	85(4)
C(67)	3858(13)	-1636(9)	5424(8)	73(4)
C(69)	3636(16)	-1639(8)	7000(9)	82(4)
C(71)	7241(12)	-372(11)	8096(10)	80(4)
C(80)	3561(18)	-2531(9)	6295(11)	97(5)
C(102)	-410(3)	2560(3)	4000(2)	160(13)
Cl(2)	829(9)	2027(8)	4087(8)	169(5)
Cl(1)	-441(13)	3770(10)	4619(9)	228(8)
C(103)	6900(7)	5380(6)	7060(5)	160(3)
Cl(4)	6410(2)	6777(15)	6704(8)	266(15)
Cl(3)	7310(4)	4932(14)	6315(18)	390(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2034.

Rh(1)-P(2)	2.353(3)
Rh(1)-P(5)	2.364(2)
Rh(1)-P(4)	2.369(2)
Rh(1)-P(3)	2.377(2)
Rh(1)-P(6)	2.442(3)
Rh(1)-P(8)	2.451(3)
P(2)-C(32)	1.838(9)
P(2)-C(43)	1.846(10)
P(2)-C(10)	1.845(9)
P(3)-C(31)	1.834(10)
P(3)-C(13)	1.827(10)
P(3)-C(20)	1.852(10)
P(4)-C(21)	1.808(11)
P(4)-C(24)	1.834(11)
P(4)-P(7)	2.170(4)
P(5)-C(28)	1.832(9)
P(5)-C(18)	1.827(11)
P(5)-C(15)	1.821(9)
P(6)-P(8)	2.131(4)
P(6)-P(7)	2.248(4)
P(7)-P(8)	2.238(4)
C(10)-C(37)	1.370(15)
C(10)-C(36)	1.390(14)
C(12)-C(43)	1.551(13)
C(12)-C(44)	1.551(15)
C(12)-C(18)	1.544(14)
C(12)-C(13)	1.591(15)
C(14)-C(61)	1.30(2)
C(14)-C(30)	1.450(19)
C(15)-C(51)	1.403(17)
C(15)-C(19)	1.393(15)
C(19)-C(52)	1.413(16)
C(20)-C(34)	1.416(16)
C(20)-C(26)	1.393(16)
C(21)-C(49)	1.407(16)
C(21)-C(62)	1.405(17)
C(22)-C(57)	1.383(14)
C(22)-C(32)	1.401(16)
C(23)-C(59)	1.34(2)
C(23)-C(53)	1.40(2)
C(26)-C(59)	1.396(16)
C(28)-C(40)	1.371(15)
C(28)-C(69)	1.398(16)
C(30)-C(31)	1.399(15)
C(31)-C(38)	1.382(18)
C(32)-C(47)	1.383(16)
C(33)-C(62)	1.436(19)
C(33)-C(35)	1.42(3)
C(34)-C(53)	1.404(16)
C(35)-C(63)	1.38(3)
C(36)-C(60)	1.400(17)
C(37)-C(42)	1.377(16)
C(38)-C(65)	1.383(16)
C(40)-C(67)	1.426(15)
C(42)-C(64)	1.377(19)
C(47)-C(55)	1.389(17)
C(48)-C(57)	1.387(18)
C(48)-C(55)	1.42(2)
C(49)-C(63)	1.396(19)
C(51)-C(71)	1.383(17)
C(52)-C(54)	1.33(2)
C(54)-C(71)	1.43(2)
C(60)-C(64)	1.37(2)
C(61)-C(65)	1.39(2)
C(66)-C(80)	1.36(2)
C(66)-C(67)	1.38(2)
C(69)-C(80)	1.428(19)
C(102)-Cl(1)	1.72(4)
C(102)-Cl(2)	1.73(4)
C(103)-Cl(4)	2.51(8)
C(103)-Cl(3)	1.34(8)

P(2)-Rh(1)-P(5)	88.65(9)
P(2)-Rh(1)-P(4)	97.54(9)
P(5)-Rh(1)-P(4)	165.46(9)
P(2)-Rh(1)-P(3)	90.62(9)
P(5)-Rh(1)-P(3)	86.16(8)
P(4)-Rh(1)-P(3)	106.83(9)
P(2)-Rh(1)-P(6)	108.43(10)
P(5)-Rh(1)-P(6)	88.01(9)
P(4)-Rh(1)-P(6)	77.56(9)
P(3)-Rh(1)-P(6)	159.93(10)
P(2)-Rh(1)-P(8)	160.08(10)
P(5)-Rh(1)-P(8)	90.39(10)
P(4)-Rh(1)-P(8)	79.31(10)
P(3)-Rh(1)-P(8)	109.17(10)
P(6)-Rh(1)-P(8)	51.64(11)
C(32)-P(2)-C(43)	107.7(5)
C(32)-P(2)-C(10)	101.8(4)
C(43)-P(2)-C(10)	99.5(4)
C(32)-P(2)-Rh(1)	115.7(4)
C(43)-P(2)-Rh(1)	109.8(3)
C(10)-P(2)-Rh(1)	120.5(3)
C(31)-P(3)-C(13)	104.1(5)
C(31)-P(3)-C(20)	98.7(4)
C(13)-P(3)-C(20)	104.1(5)
C(31)-P(3)-Rh(1)	117.4(4)
C(13)-P(3)-Rh(1)	108.8(3)
C(20)-P(3)-Rh(1)	121.7(3)
C(21)-P(4)-C(24)	102.2(5)
C(21)-P(4)-P(7)	105.2(4)
C(24)-P(4)-P(7)	103.9(4)
C(21)-P(4)-Rh(1)	127.9(4)
C(24)-P(4)-Rh(1)	120.8(4)
P(7)-P(4)-Rh(1)	92.47(12)
C(28)-P(5)-C(18)	103.0(5)
C(28)-P(5)-C(15)	100.1(4)
C(18)-P(5)-C(15)	105.9(5)
C(28)-P(5)-Rh(1)	119.7(3)
C(18)-P(5)-Rh(1)	111.1(3)
C(15)-P(5)-Rh(1)	115.4(3)
P(8)-P(6)-P(7)	61.40(14)
P(8)-P(6)-Rh(1)	64.39(11)
P(7)-P(6)-Rh(1)	88.68(12)

P(4)-P(7)-P(8)	88.51(14)	Cl(1)-C(102)-Cl(2)	116(2)
P(4)-P(7)-P(6)	86.02(15)	Cl(4)-C(103)-Cl(3)	91(4)
P(8)-P(7)-P(6)	56.74(13)		
P(6)-P(8)-P(7)	61.85(14)		
P(6)-P(8)-Rh(1)	63.96(11)		
P(7)-P(8)-Rh(1)	88.68(13)		
C(37)-C(10)-C(36)	119.3(9)		
C(37)-C(10)-P(2)	120.1(7)		
C(36)-C(10)-P(2)	120.4(8)		
C(43)-C(12)-C(44)	105.6(9)		
C(43)-C(12)-C(18)	112.0(8)		
C(44)-C(12)-C(18)	108.9(9)		
C(43)-C(12)-C(13)	113.2(8)		
C(44)-C(12)-C(13)	107.1(8)		
C(18)-C(12)-C(13)	109.7(8)		
C(12)-C(13)-P(3)	117.6(6)		
C(61)-C(14)-C(30)	121.9(14)		
C(51)-C(15)-C(19)	118.5(9)		
C(51)-C(15)-P(5)	119.0(8)		
C(19)-C(15)-P(5)	122.3(8)		
C(12)-C(18)-P(5)	114.8(7)		
C(15)-C(19)-C(52)	119.7(11)		
C(34)-C(20)-C(26)	120.3(10)		
C(34)-C(20)-P(3)	122.0(8)		
C(26)-C(20)-P(3)	117.6(8)		
C(49)-C(21)-C(62)	121.3(11)		
C(49)-C(21)-P(4)	120.6(9)		
C(62)-C(21)-P(4)	118.1(9)		
C(57)-C(22)-C(32)	120.2(11)		
C(59)-C(23)-C(53)	121.6(12)		
C(59)-C(26)-C(20)	119.2(12)		
C(40)-C(28)-C(69)	119.0(10)		
C(40)-C(28)-P(5)	122.3(8)		
C(69)-C(28)-P(5)	118.5(9)		
C(31)-C(30)-C(14)	116.5(14)		
C(38)-C(31)-C(30)	120.6(11)		
C(38)-C(31)-P(3)	118.8(8)		
C(30)-C(31)-P(3)	120.6(10)		
C(22)-C(32)-C(47)	119.6(9)		
C(22)-C(32)-P(2)	116.5(8)		
C(47)-C(32)-P(2)	123.9(8)		
C(62)-C(33)-C(35)	116.1(17)		
C(20)-C(34)-C(53)	118.5(12)		
C(63)-C(35)-C(33)	121.9(15)		
C(10)-C(36)-C(60)	119.8(11)		
C(10)-C(37)-C(42)	121.1(10)		
C(31)-C(38)-C(65)	120.1(13)		
C(28)-C(40)-C(67)	121.1(12)		
C(64)-C(42)-C(37)	119.8(11)		
C(12)-C(43)-P(2)	116.7(7)		
C(55)-C(47)-C(32)	121.1(12)		
C(57)-C(48)-C(55)	119.8(11)		
C(21)-C(49)-C(63)	117.6(14)		
C(15)-C(51)-C(71)	120.5(12)		
C(54)-C(52)-C(19)	122.4(12)		
C(23)-C(53)-C(34)	119.4(13)		
C(52)-C(54)-C(71)	118.6(11)		
C(48)-C(55)-C(47)	118.9(12)		
C(22)-C(57)-C(48)	120.4(12)		
C(26)-C(59)-C(23)	120.9(13)		
C(64)-C(60)-C(36)	119.6(11)		
C(14)-C(61)-C(65)	121.3(13)		
C(21)-C(62)-C(33)	120.9(14)		
C(35)-C(63)-C(49)	122.1(15)		
C(60)-C(64)-C(42)	120.3(11)		
C(38)-C(65)-C(61)	119.5(17)		
C(80)-C(66)-C(67)	122.7(12)		
C(66)-C(67)-C(40)	118.2(13)		
C(28)-C(69)-C(80)	120.8(13)		
C(51)-C(71)-C(54)	120.3(13)		
C(66)-C(80)-C(69)	118.1(13)		

Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Herrn Dr. G. Wolmershäuser für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft
- Herrn Dr. M. Peruzzini und allen Mitarbeitern des ISSECC-CNR, Florenz, für die freundliche Aufnahme an das Institut und die gute Zusammenarbeit
- dem Phosphorgraduiertenkolleg „Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ für die finanzielle Unterstützung während des Aufenthaltes am ISSECC-CNR, Florenz
- Frau Dr. G. Hornung und Herrn Dr. R. Graf (Universität des Saarlandes) für die Aufnahme der Massenspektren
- Frau Dr. B. Koch, Herrn Dr. J. Meiers, Herrn Dr. P. Barbaro, Herrn Dr. T. Hilt, Herrn Dr. S. Weigel, Herrn Dipl.-Chem. F. Fuchs und Herrn Dipl.-Chem. J. Ertl für die Aufnahme einiger NMR-Spektren
- Herrn Dr. Dietmar Ullrich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der „Rhenium-Phosphaalkin-Chemie“
- Herrn Dipl.-Chem. S. Danner für die theoretischen Molekülberechnungen
- Frau Dr. Andrea Thommet, Herrn Dipl.-Chem. U. Gumsheimer, Herrn Dipl.-Chem. C. Müller und Herrn Dr. J. Meiers für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit
- Frau B. Menéndez Pérez und Frau Dipl.-Chem. A. Groß für die engagierte Mitarbeit im Rahmen des ACII-Fortgeschrittenen-Praktikums
- Birgit, Christian, Jörg und Udo für die sehr gute Zusammenarbeit im Labor
- bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. O. J. Scherer und Prof. Dr. H. Sitzmann für das sehr angenehme Arbeitsklima
- Hartmut Rock, Thomas Hilt, Jörg Meiers, Dietmar Ullrich, Sandra Motsch, Andrea Thommet, Oliver Schmitt, Dirk Saurenz, Sascha Weigel und allen, die jetzt vergessen wurden, für viele schöne Stunden abseits der Chemie.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Schmitt
Vorname	Guido Johannes
geboren	08.01.1972
Geburtsort	Saarburg
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
Eltern:	Johann-Werner Schmitt und Maria Schmitt, geb. Rhein

Schulbildung

1978 – 1982	Grundschule Besch
1982 – 1991	Staatl. Gymnasium Saarburg
27.05.1991	allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

1991 – 1998	Studium an der Universität Kaiserslautern, Fach: Diplom Chemie
11/97 – 07/98	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer, FB Chemie, Universität Kaiserslautern
30.07.1998	Diplom in Chemie
seit 08/98	Promotionsarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer