

Die photochemische Reaktion von Decacarbonyl-dirhenium mit 1,3-Butadien

The Photochemical Reaction of Decacarbonyl-dirhenium with 1,3-Butadiene

Karl-Heinz Franzreb und Cornelius G. Kreiter*

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **37b**, 1058–1069 (1982); eingegangen am 8. März 1982

η^4 -Butadiene, μ - η^2 - σ -Butadienyl, μ - η^6 -1,6-Octadiene-3,8-diyl Dirhenium Complexes

The photochemical reaction of decacarbonyl-dirhenium(0) (**1**) with 1,3-butadiene yields a mixture of six complexes, which were isolated by HPL-chromatography and characterized by spectroscopic means. As minor products the allylic complexes **E** and **Z** tetra-carbonyl- η^3 -1-buten-3-yl-rhenium(I) (**2**, **3**) and RR, SS and SR \equiv RS Octacarbonyl- μ -[1-3:6-8- η -(1,6-octadiene-3,8-diyl)]-dirhenium(I) (**7**, **8**) are obtained. Reaction temperatures of 240 K favour the formation of the novel μ -hydrido-octacarbonyl- μ -[1-2- η -1- σ -(1,3-butadien-1-yl)]-dirhenium(I) (**4**). At lower temperatures (188 K) octacarbonyl- η -*cis*-1,3-butadienedirhenium(0) (**5**) results in comparable amounts. **4** rearranges in solution to octacarbonyl- μ - η -*trans*-1,3-butadiene-dirhenium(0) (**6**).

Einführung

Die photochemische Reaktion von Übergangsmetallcarbonylen mit konjugierten Dienen führt im allgemeinen zu einfachen η -Dien-Komplexen. Hier-von weicht Decacarbonyl-dimangan(0) grundlegend ab, über dessen photochemische Reaktion mit 1,3-Butadien vor kurzem berichtet wurde [1].

Da die Chemie von Mangan und Rhenium häufig recht unterschiedlich ist, haben wir unsere Unter-suchungen auf die Umsetzung von Decacarbonyl-dirhenium (**1**) mit 1,3-Butadien ausgedehnt.

Die photochemische Reaktion von **1** mit 1,3-Butadien wurde in *n*-Hexan bei Temperaturen von 188 K bis 253 K durchgeführt. Unter diesen Bedin-gungen wird das eingesetzte $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ nach 40 min nahezu vollständig verbraucht. Bei Temperaturen oberhalb von 238 K treten bei der Bestrahlung größere Mengen in Hexan unlöslicher Zersetzungs-produkte auf. Unterhalb von 238 K werden Zer-setzungsprodukte erst nach längeren Bestrahlungs-zeiten beobachtet.

Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch anhand der ν_{CO} -Banden und mit der analytischen HPLC (Abb. 1, 2) verfolgt. Zur Abschätzung der Konzentrationen der Reaktionsprodukte wurden die HPLC-Brechungsindexdiagramme herangezo-gen.

Die Reaktionslösungen wurden durch die prä-parative Hochdruckflüssigkeitschromatographie in

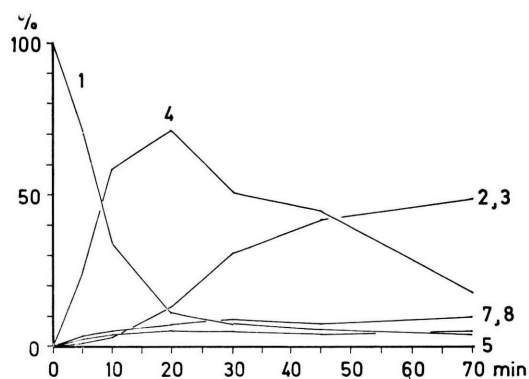


Abb. 1. Photochemische Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1,3-Butadien bei 238 K. Produktverteilung (%) in der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (min).

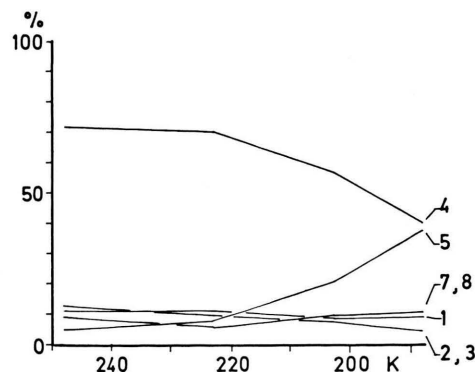
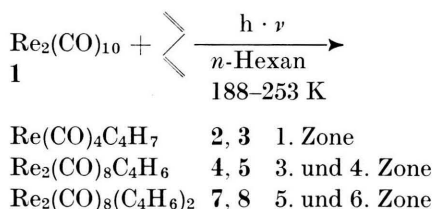


Abb. 2. Photochemische Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1,3-Butadien. Produktverteilung (%) in der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (K).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Cornelius G. Kreiter.

reinem *n*-Hexan aufgetrennt. Insgesamt konnten sechs Zonen unterschieden und die darin enthaltenen Produkte isoliert werden.

Die zweite Zone enthält die Ausgangsverbindung **1**, die übrigen Komplexe der Zusammensetzung $\text{Re}(\text{CO})_4\text{C}_4\text{H}_7$ (**2**, **3**), $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (**4**, **5**) und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{C}_8\text{H}_{12}$ (**7**, **8**).



Die Verbindungen **2** und **3** bilden ein Gemisch und konnten mit Hilfe der HPLC nicht weiter aufgetrennt werden. Sie sind aber anhand ihrer ^1H -NMR-Spektren gut zu charakterisieren. Die übrigen Verbindungen fallen kristallin an und sind farblos, bzw. blaßgelb gefärbt. Proben von **8** sind meist etwas mit **7** verunreinigt.

Die optimale Ausbeute der Reaktionsprodukte wurde einerseits durch die Bestimmung der Konzentrationen in Abhängigkeit zur Reaktionsdauer (Abb. 1), andererseits durch die Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur (Abb. 2) ermittelt.

Nach 20 min Bestrahlungszeit (bei 248 K) ist Komplex **4** die Hauptkomponente der Reaktionslösung. Zu diesem Zeitpunkt ist die Ausgangsverbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ bereits zum größten Teil verbraucht. Bei fortgesetzter Bestrahlung entstehen bevorzugt die Komplexe **2** und **3**. Absenkung der Reaktionstemperatur begünstigt die Bildung von Komplex **5** zuungunsten von Komplex **4**. Die Komplexe **7** und **8** entstehen bei allen genannten Reaktionsbedingungen nur in geringen Mengen. In Lösung lagert sich **4** in einen Komplex **6** gleicher Zusammensetzung um.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe **2** bis **8** wurden im ν_{CO} -Bereich an *n*-Hexan-Lösungen aufgenommen.

Verhältnismäßig einfach sind die ν_{CO} -Spektren für das Gemisch der Verbindungen **2** und **3** sowie der Komplexe **7** und **8** (Tab. I). Für diese vier Komplexe beobachtet man jeweils vier starke ν_{CO} -Schwingungen, die charakteristisch für *cis*-substituierte oktaedrische Tetracarbonylkomplexe sind. Näherungsweise wird für die $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheit lokale C_{2v} -

Symmetrie angenommen. Die Berechnung der CO-Kraftkonstanten für solche Komplexe (Tab. I) wurde nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung [3] durchgeführt.

Tab. I. ν_{CO} -Schwingungen [cm^{-1}] und Kraftkonstanten [N/m] der Komplexe **2**, **3**, **7** und **8**.

Lösungsmittel: *n*-Hexan.

	$\text{A}_1^{(1)}$	B_1	$\text{A}_1^{(2)}$	B_2	k_1	k_2	k_3
2, 3	2086	1995	1983	1962	1568	1672	32
7	2080	1995	1980	1960	1582	1668	30
8	2080	1995	1980	1960	1582	1668	30

Deutlich komplizierter sind dagegen die ν_{CO} -Spektren der Komplexe **4** und **5**.

Im ν_{CO} -Bereich von **5** können die Banden einer $\text{Re}(\text{CO})_5$ - und einer *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Einheit (Tab. II) zugeordnet werden. Die Wechselwirkungen zwischen beiden Gruppierungen sind offenbar gering.

Eine andere Situation ergibt sich im IR-Spektrum von Komplex **4**. Die ν_{CO} -Signale (Tab. II) können als Überlagerung zweier *cis*- $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Spektren interpretiert werden. Die Schwingungen zweier $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten sind hier offenbar stark miteinander gekoppelt.

Tab. II. ν_{CO} -Schwingungen [cm^{-1}] der Komplexe **4** und **5**, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

4	2110s	2080m	2015st	1995st	1985st	1975m	1967st
5	2100s ^a	2005st ^a	1992m ^b	1977m ^a	1950m ^b	1940s ^b	

^a $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Rest; ^b $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Rest; s = schwach, m = mittel, st = stark.

^1H -NMR-Spektren

Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. III) der aus der ersten HPLC-Zone isolierten Substanzen **2** und **3** sind 10 Signale zu erkennen. Die Signale sind paarweise sehr ähnlich strukturiert; die relativen Intensitäten korrespondierender Signale verhalten sich wie 3 zu 2. Daraus folgt, daß ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen **2** und **3** vorliegt. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen von **2** und **3** ist eine sichere Zuordnung der Signale zu beiden Spezies möglich.

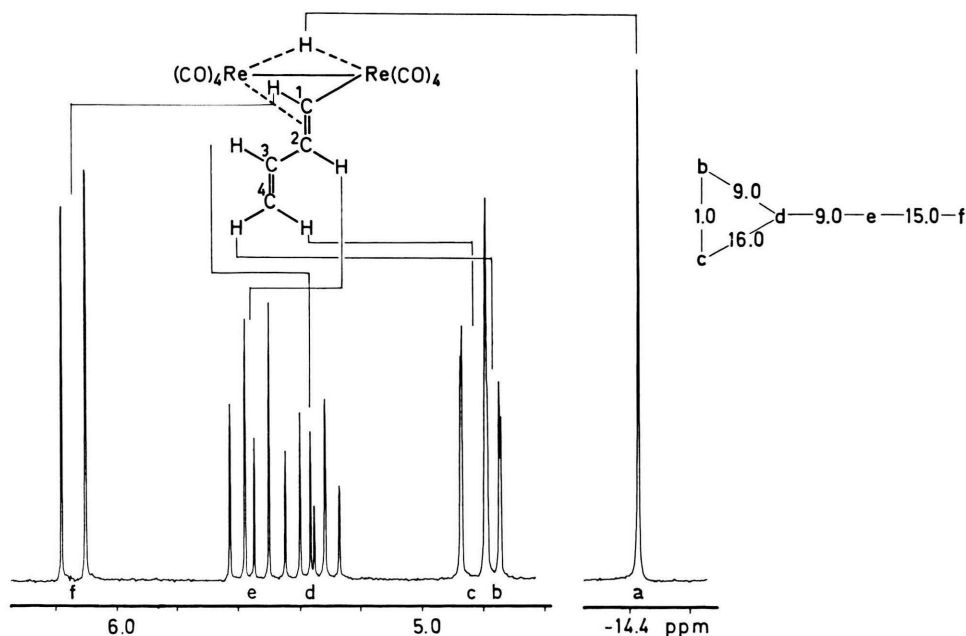
Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind für η^3 -1-Buten-3-yl-Komplexe charakteristisch, die sich durch Anordnung der Methylgruppe in E- oder Z-Position voneinander unterscheiden.

Tab. III. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe 2–8 in δ ppm rel. in TMS. In Klammern relative Intensitäten und Signalformen (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett).

2, CD_2Cl_2 , 298 K		3, CD_2Cl_2 , 298 K		4, C_7D_8 , 273 K		5, CDCl_3 , 298 K	
$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung
1,57 (1, ddd)	1 Z	1,68 (3, d)	4	—14,43	Re–H–Re	0,50 (2, m)	1 Z, 4 Z
1,91 (3, d)	4	2,29 (1, ddd)	1 Z	4,77 (1, dd)	4 E	2,20 (2, m)	1 E, 4 E
2,59 (1, ddd)	1 E	3,12 (1, ddd)	1 E	4,83 (1, dd)	4 Z	5,16 (2, m)	2, 3
3,00 (1, m)	3 Z	4,04 (1, m)	3 E	5,36 (1, dt)	3		
4,73 (1, dt)	2	4,75 (1, dt)	2	5,56 (1, dd)	2		
				6,14 (1, d)	1 Z		
6, CD_3COCD_3 , 298 K		7, CD_2Cl_2 , 298 K		8, CD_2Cl_2 , 298 K			
$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung		
2,54 (2, m)	1 Z, 4 Z	1,68 (2, ddd)	1 Z, 8 Z	1,67 (2, ddd)	1 Z, 8 Z		
2,73 (2, m)	2, 3	2,15 (4, ,,t'')	4, 5	2,15 (4, m)	4, 5		
3,06 (2, m)	1 E, 4 E	2,68 (2, ddd)	1 E, 8 E	2,66 (2, ddd)	1 E, 8 E		
		2,89 (2, m)	3 Z, 6 Z	2,92 (2, m)	3 Z, 6 Z		
		4,76 (2, dt)	2, 7	4,72 (2, dt)	2, 7		

Im ^1H -NMR-Spektrum von 4 beobachtet man 6 Signale (Tab. III, Abb. 3) gleicher Intensität; besonders auffällig ist ein nach sehr hohem Feld verschobenes Signal, welches typisch für Übergangsmetallhydride ist. Das hydridische Proton bei $\delta = -14,4$ [ppm] steht mit den übrigen Protonen nicht in Spin-Spin-Wechselwirkung. Aus dem Kopp-

lungskonstanten-Protonensorten-Diagramm (Abb. 3) dieser Protonen folgt, daß ein 5-Spin-System vorliegt, welches sich vom 1,3-Butadien durch Entfernen eines Protons in 1 E-Stellung ableitet. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten sprechen nicht für eine klassische π -Bindung dieses 1,3-Butadien-1-yl-Liganden in 4.

Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von μ -[1-2- η -1- σ -(1,3-Butadien-1-yl)]-octacarbonyl- μ -hydrido-dirhenium(I) (4) [D_8]-Toluol bei 273 K. Kopplungskonstanten in Hz.

Komplex **5** weist die gleiche Zusammensetzung wie Komplex **4** auf, doch unterscheiden sich die ^1H -NMR-Spektren dieser beiden Verbindungen grundlegend voneinander. Man findet im ^1H -NMR-Spektrum von **5** (Tab. III, Abb. 4) 3 gleichintensive Signale, die durch Spin-Spin-Wechselwirkung stark aufgespalten sind. Entkopplungsexperimente zeigen, daß es sich bei den 3 Signalen um ein $\text{AA}'\text{MM}'\text{XX}'$ -System handelt, wie es für einen Butadien-Liganden erwartet werden kann. Aus dem Kopplungskonstanten-Protonensorten-Diagramm (Abb. 4) folgt die Korrelation mit einem *s-cis*-1.3-Butadien-System.

Das Isomerisierungsprodukt von **4**, Komplex **6**, zeigt ebenfalls 3 gleichintensive Signale, die einem $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'$ -System angehören (Abb. 5, Tab. III). Aus der Kopplungskonstante der Protonen H(2) und H(3) folgt, daß nunmehr ein Butadienligand in der *s-trans*-Form vorliegt.

Die Komplexe **7** und **8** zeigen sehr ähnliche ^1H -NMR-Spektren mit jeweils fünf Signalen der relativen Intensitäten 1:1:1:2:1 (Tab. III, Abb. 6). Bei beiden Komplexen sind die drei Signale a, c und e leicht zu deuten und beweisen das Vorliegen von E-monosubstituierten η^3 -Allyl-Einheiten. Die Struktur der Signale b und d ist komplex und auch durch Entkopplungsexperimente nicht analysierbar. Die Zuordnung der Signale d zu den Z-ständigen terminalen Enylprotonen wird jedoch durch diese Experimente bewiesen. Das intensivste Signal entspricht zwei Protonen und zeigt bei **7** eine Art Triplettsstruktur, bei **8** ein Multiplett.

Die Elementaranalyse der Komplexe **7** und **8** zeigt, daß pro Rheniumatom 4 CO-Liganden und ein C_4H_6 -Rest anzusetzen sind. Die Koordination von 1.3-Butadien an ein $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Komplexfragment führt zu einer effektiven Elektronenzahl von 19 am

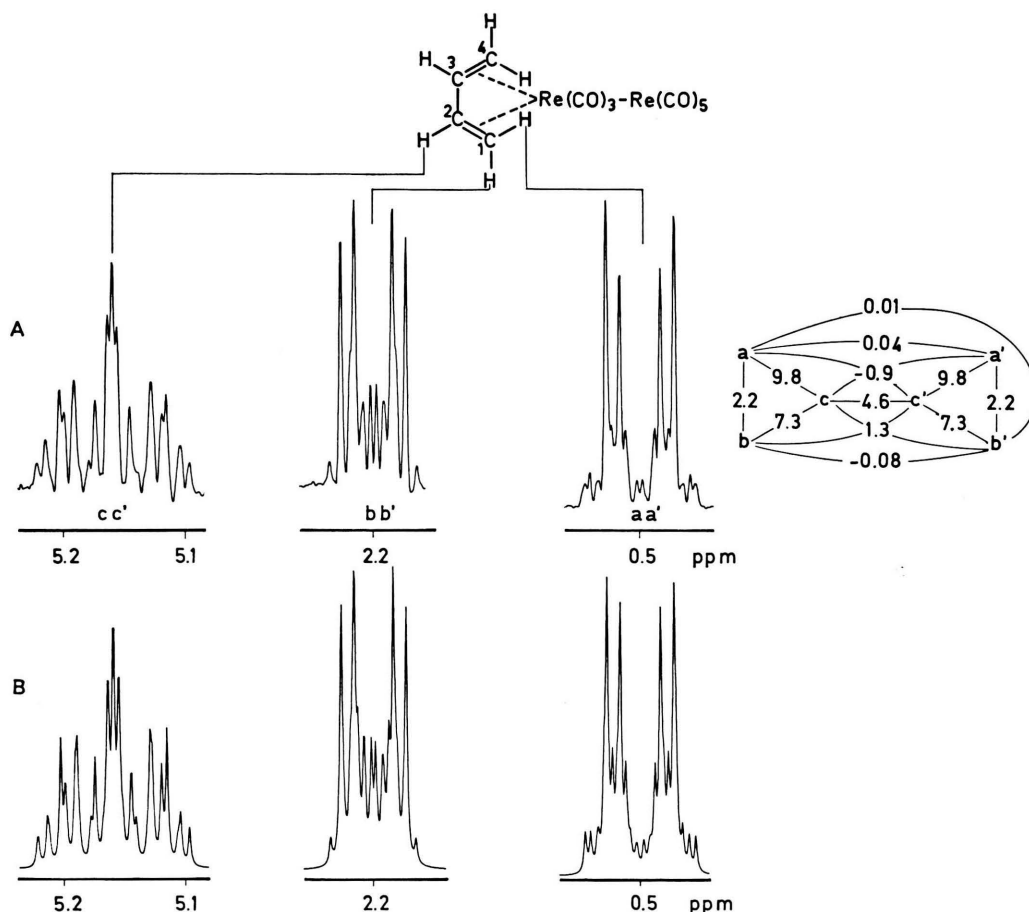


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von η -1.3-Butadien-octacarbonyl-dirhenium(0) (**5**) in $[\text{D}_1]$ -Chloroform bei 298 K. A) Experimentelles Spektrum. B) Berechnetes Spektrum. Kopplungskonstanten in Hz.

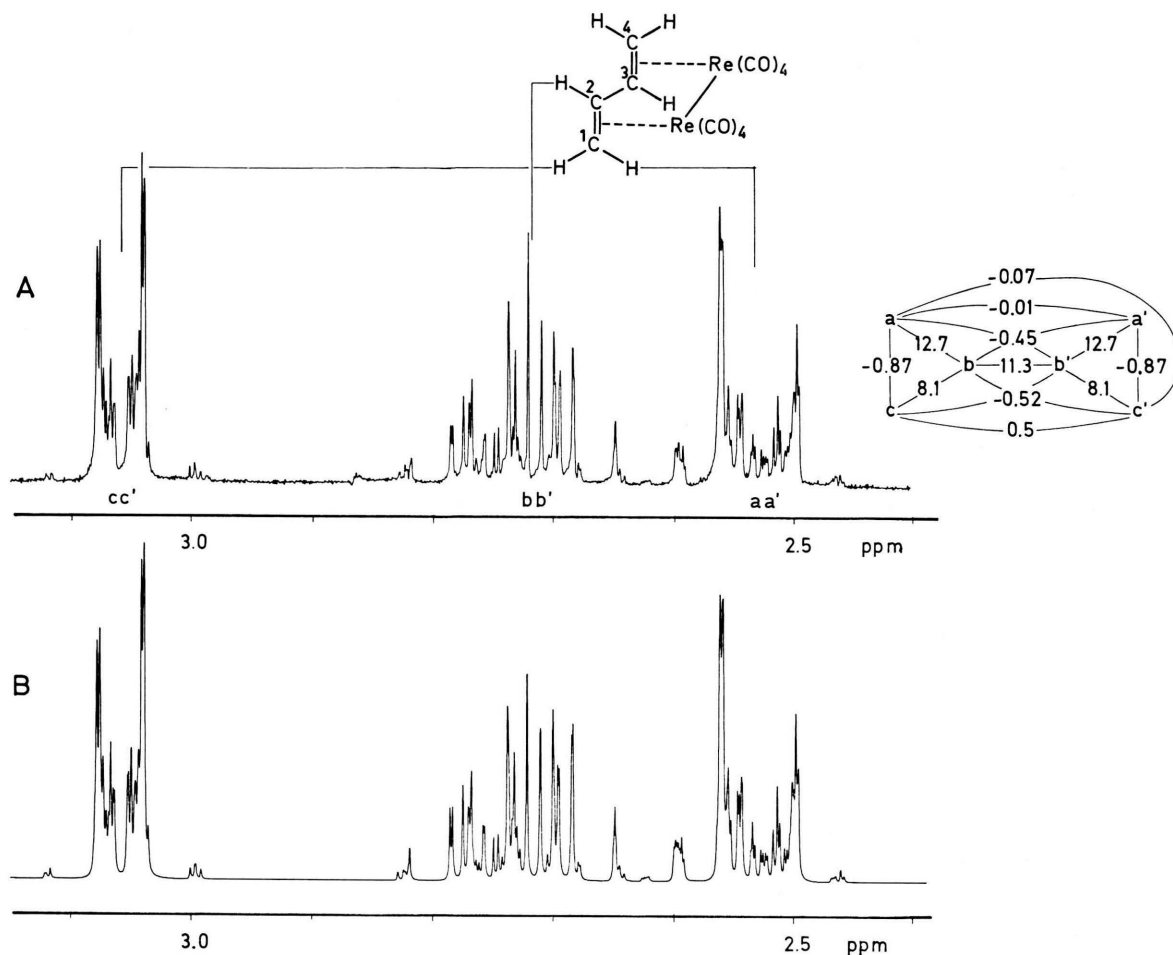


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von μ - η -1,3-Butadien-octacarbonyl-dirhenium(0) (**6**) in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei 298 K. A) Experimentelles Spektrum. B) Berechnetes Spektrum. Kopplungskonstanten in Hz.

Rhenium. Da aufgrund der NMR-Daten nur drei C-Atome des Butadiens allylisch am Rhenium koordiniert sind, bleibt eines der 4 π -Elektronen an der freien Methylengruppe übrig. Somit ist es sinnvoll, für diese Komplexe eine dimere Struktur anzunehmen, in welcher 2 1-Buten-3,4-diyl-Reste über die C-Atome 4 miteinander verknüpft sind, d.h., daß es sich bei **7** und **8** um zweikernige 1,6-Octadien-3,8-diyl-Komplexe handelt. Dies erklärt zwanglos die komplexen Strukturen der Signale b und d (Abb. 6), da b einer Ethylengruppierung mit AA'BB'-Spinsystem entspricht und somit kein einfaches Aufspaltungsmuster zeigen kann.

^{13}C -NMR-Spektren

Komplex **4** weist 8 ^{13}C -NMR-Signale auf (Tab. IV). Zwischen 111 und 144 ppm beobachtet man ein

Methylen- und drei Methinsignale, die mit den Protonensignalen des 1,3-Butadien-1-yl-Liganden leicht korreliert und somit zugeordnet werden können.

Die Kopplungskonstanten $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ von C(2), C(3) und C(4) sind gegenüber den entsprechenden Werten in freiem 1,3-Butadien [1] nur geringfügig erhöht. Die Absenkung der Kopplungskonstante von C(1) weist auf eine drastische Änderung der Bindungsverhältnisse von C(1) hin. Lediglich C(2) ist stärker gegenüber 1,3-Butadien nach höheren Feldern verschoben. Die vier gleichintensiven Signale im CO-Bereich bleiben bis 190 K unverändert und weisen auf eine scheinbare C_s -Symmetrie des Moleküls hin.

5 zeigt bei 203 K 1 Methin- und 1 Methylensignal, entsprechend dem *s-cis*-1,3-Butadien-Liganden. Im

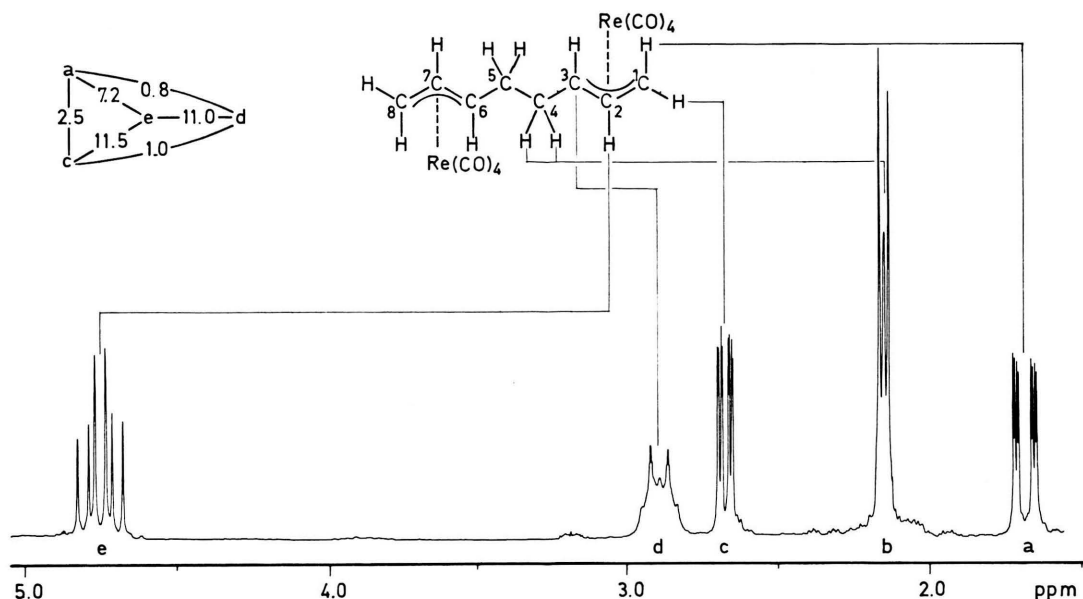


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von Octacarbonyl- $\mu[1-3:6-8-\eta-(1,6\text{-octadien-3,8-diyl})]$ -dirhenium(I) (**7**) in $[\text{D}_2]$ -Methylenchlorid bei 298 K. Kopplungskonstanten der Enylprotonen in Hz.

CO-Bereich treten 4 Signale mit den ungefähren Intensitäten 1:1:4:2 auf, die einer $\text{Re}(\text{CO})_5$ - und einer $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe zugeordnet werden können.

Bei Raumtemperatur bilden die Signale der $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe ein breites Signal, was einen Platzwechsel der CO-Liganden anzeigt, die Resonanzen der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe und des Butadien-Liganden bleiben unverändert.

Die Signale des *s-trans*-Butadien-Liganden von **6** sind noch stärker hochfeldverschoben als bei **5**. Im CO-Bereich beobachtet man 4 gleichintensive Signale, woraus unter Berücksichtigung der C_{2h} -Symmetrie des *s-trans*-Butadiens C_2 -Symmetrie für den Komplex **6** folgt.

Von **7** konnten, bedingt durch die eingeschränkte Zugänglichkeit, nur die Signale des C_8H_{12} -Liganden beobachtet werden.

Tab. IV. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe **4**, **5**, **6** und **7** in δ ppm rel. in TMS. In Klammern $1J$ ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Hz, in eckigen Klammern ungefähre Intensitäten.

4 , C_7D_8 , 273 K		5 , CD_2Cl_2 , 203 K		298 K		6 , CDCl_3 , 298 K	
$\delta^{13}\text{C}$	Zuordnung	$\delta^{13}\text{C}$	Zuordnung	$\delta^{13}\text{C}$	Zuordnung	$\delta^{13}\text{C}$	Zuordnung
111,17 (155)	2	39,54 (159)	1, 4	39,62 [159]	1, 4	26,52 (164)	1, 4
117,51 (160)	4	79,32 (171)	2, 3	78,88 [171]	2, 3	67,14 (154)	2, 3
120,49 (138)	1	184,09 [1]	CO f'	183,43 [1]	CO f'	187,49 [1]	CO
144,01 (155)	3	193,59 [1]	CO f	193,36 [4]	CO b'-e'	188,97 [1]	CO
182,13 [1]	CO	194,02 [4]	CO b'-e'	~ 195,85 [3]	CO bcf	188,36 [1]	CO
183,42 [1]	CO	197,97 [2]	CO bc			192,68 [1]	CO
184,63 [1]	CO						
185,45 [1]	CO						

7 , CD_2Cl_2 , 298 K	
$\delta^{13}\text{C}$	Zuordnung
25,61	4, 5
65,67	1, 2
101,77	3, 6
120,10	2, 7

Diskussion

Bei **2** und **3** handelt es sich aufgrund ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR- sowie IR-spektroskopischer Untersuchungen um Tetracarbonyl- η^3 -1-buten-3-yl-rhenium-Komplexe.

Der Butenylligand kann in zwei Formen, mit der Methylgruppe in E- oder Z-Position, vorliegen. Beide Verbindungen sind bereits bekannt und durch Umsetzung von Bromopentacarbonyl-rhenium und 1-Buten-3-yl-trimethyl-stannan als Gemisch erhältlich [4].

Die spektroskopischen Daten und die C-H-Elementaranalyse beweisen für **4** die Zusammensetzung $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$. Das Erscheinen eines Hydridsignals im ^1H -NMR-Spektrum ist besonders bemerkenswert. Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen anderer bekannter Hydrido-Rhe-

nium-Carbonyl-Komplexe (Tab. V) spricht für einen die zwei Rheniumatome verbrückenden Hydrido-Liganden.

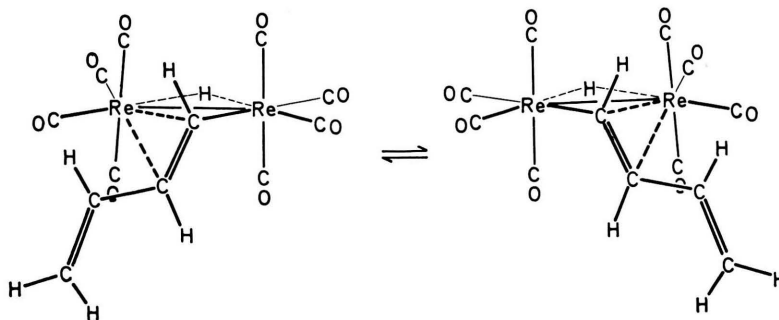
Weiterhin enthält der Komplex **4** einen 1.3-Butadien-1-yl-Liganden, der über C(1) koordiniert ist. Die große vicinale Kopplungskonstante $^3J_{1,2} = 15,0$ Hz spricht für die Koordination in E-Position. Die Verknüpfung des C_4H_5 -Liganden mit den beiden Rheniumatomen erfolgt mit großer Sicherheit ähnlich wie in den dreikernigen Osmium- μ - η -Vinyl-Komplexen $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CR}=\text{CHR}')$ [11–13] und dem zweikernigen Bisindenyl- μ - η -divinyl-dirhodium [14]. Die Molekülstrukturen von $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ [15] und dem entsprechenden *cis*-Stilbenyl-Derivat [16] zeigen, daß der Vinylrest über eine σ -Bindung an ein Os-Atom und über eine Art π -Bindung an ein zweites gebunden ist.

Eine solche Koordination hätte für **4** C_1 -Symmetrie zur Folge, wogegen die ^{13}C -NMR-Resultate scheinbar sprechen. Die **4** auch bei tiefen Meßtemperaturen (190 K) beobachteten CO-Signale wären mit C_s -Symmetrie von **4** vereinbar. Nun wurde für die dreikernigen Osmium- μ - η -Vinyl-Komplexe Ligandenbeweglichkeit nachgewiesen [16, 17], durch die der Vinyligand seine Bindungsfunktion zu den beiden Os-Atomen vertauscht. Mit einer solchen Bewegung läßt sich auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** zufriedenstellend erklären.

Tab. V. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen von Hydrido-Liganden in Rhenium-Komplexen.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	
$\text{HRe}(\text{CO})_5$	— 5,7 ^a	[5]
$[\text{ReH}_9]^{2-}$	— 8,5 ^a	[6]
$\text{H}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$	— 9,0 ^b	[7]
4	— 14,4 ^b	
$\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$	— 17,1 ^b	[8]
$[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$	— 17,2 ^b	[9]
$[\text{H}_6\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$	— 17,4 ^b	[10]

^a Terminal; ^b μ_2 -H.



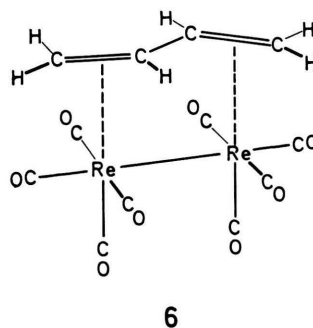
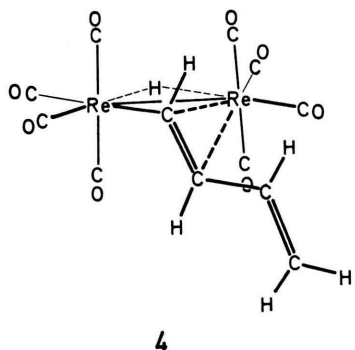
Versuche, die Kristallstruktur von **4** zu bestimmen, scheitern an der Empfindlichkeit dieser Verbindung. Als wesentlich stabiler hat sich ein μ -Hydrido- μ - η -1.3.5-cycloheptatrien-2-yl-octacarbonyl-dirhenium-Komplex erwiesen [18], dessen Kristallstruktur das erwartete Bild zeigt [19]. Bei diesem Komplex läßt sich auch die Ligandbewegung unschwer einfrieren. Die Bewegung des C_4H_5 -Liganden kann als pendelartig beschrieben werden, wobei

der Drehpunkt der Bewegung zwischen C(1) und C(2) anzunehmen ist. Weiterhin muß naturgemäß mit einer Rotation um die Bindung C(2)–C(3) wie im freien Butadien gerechnet werden.

Obwohl C(2) zeitlich gemittelt in π -Wechselwirkung mit beiden Re-Atomen steht, sind die chemischen Verschiebungen von H(2) und C(2) eher atypisch für eine π -gebundene sp^2 -Methingruppe.

Formal kann **4** als Derivat von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}_2$ angesehen werden, in dem ein $\mu\text{-H}$ -Ligand durch den $\mu\text{-}\eta\text{-C}_4\text{H}_5$ -Ligand ersetzt ist. Da dieser offenbar als Dreielektronen-Donator fungiert, kann zwischen den beiden Re-Atomen eine Einfachbindung angenommen werden.

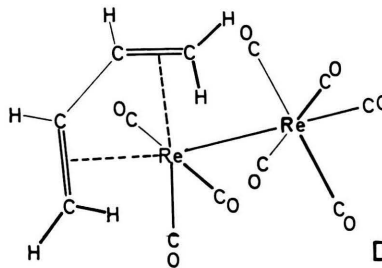
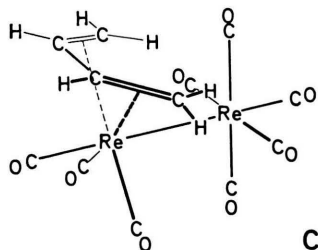
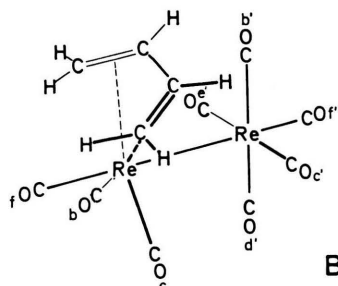
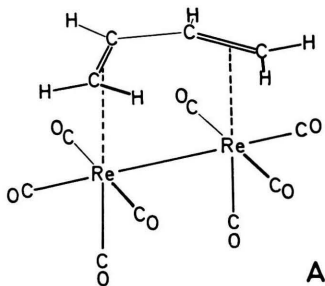
Die photochemische Entstehung von **4** aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 1.3-Butadien ist als Substitution zweier CO-Liganden und oxidative Addition einer C-H-Einheit an die Re-Re-Bindung anzusehen.



Das Konkurrenzprodukt zu **4**, Verbindung **5**, ist aufgrund spektroskopischer Ergebnisse ein *s-cis*-1.3-Butadien-Komplex. Dies beweist vor allem $^3J_{2,3}$ mit 4,6 Hz. Bei *s-trans*-Anordnung liegt der entsprechende Wert wesentlich höher.

Für die Koordination des *s-cis*-1.3-Butadienliganden an einen $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ -Rest gibt es mehrere Möglich-

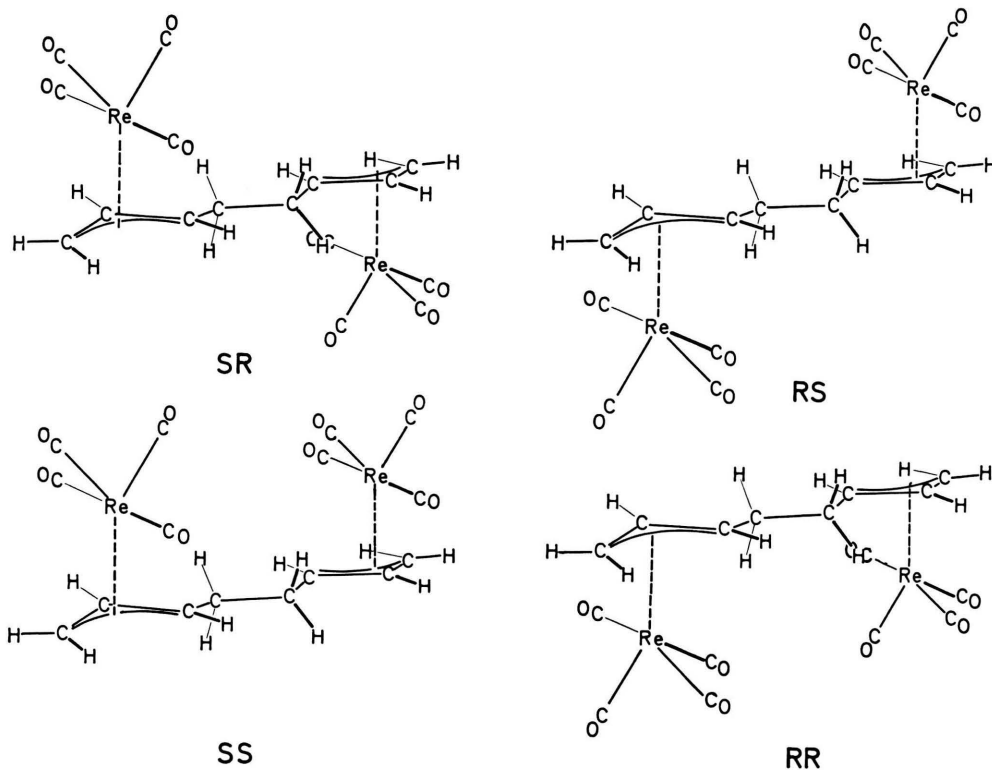
keiten. Zum einen kann die Koordination an beiden Re-Atomen erfolgen analog dem *s-trans*-1.3-Butadien-Komplex (A), zum anderen ist die Bindung an nur einem Re-Atom möglich. Hierzu muß bedacht werden, daß zwei äquatoriale Positionen (B, C) oder eine äquatoriale und eine axiale Position (D) vom Butadienliganden besetzt werden können.



Die Strukturen A und D sind aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten mit Sicherheit auszuschließen, da die CO-Signale eine $\text{Re}(\text{CO})_5$ - und eine $\text{fac-Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe beweisen. Zwischen den Alternativen B und C kann allerdings nicht eindeutig unterschieden werden. Das Zusammenfallen der beiden Signale der $\text{fac-Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe bei 298 K zeigt eine gehinderte Ligandenbewegung an, wie sie auch an strukturell vergleichbaren quasioktaedrischen Chromkomplexen konjugierter Diene nachgewiesen wurde [23, 24]. Auf eine genaue Bestimmung der Aktivierungsparameter wurde verzichtet, doch kann aus der Signalform bei 298 K $\Delta G^\ddagger_{298} = 56 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt werden.

Die Strukturen der Komplexe 7 und 8 unterscheiden sich nur wenig voneinander, was an den sehr

ähnlichen ^1H -NMR- und den IR-Spektren erkennbar ist. Die C-H-Elementaranalyse beweist für beide Verbindungen eine Zusammensetzung $\text{Re}(\text{CO})_4\text{C}_4\text{H}_6$. Die ^1H -NMR-Signale beider Komplexe zeigen eindeutig das Vorliegen von 1,6-Octadien-3,8-diyl-Liganden an. Aus dem Aufspaltungsmuster der Signale e folgt, daß 7 und 8 Komplexe des EE-Isomeren sind. Daß trotzdem zwei unterschiedliche Verbindungen erhalten werden, folgt aus den beiden Koordinationsmöglichkeiten R oder S der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Reste an die beiden Enyleinheiten des Liganden. Mithin entsprechen 7 und 8 den Diastereomeren SS, RR und $\text{SR} \equiv \text{RS}$. Eine sichere Entscheidung, welches Diastereomere 7 bzw. 8 entspricht, kann aufgrund ^1H -NMR-spektroskopischer Befunde nicht gefällt werden.

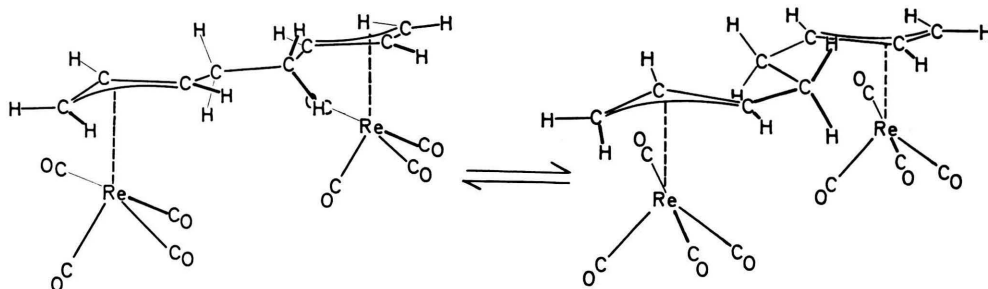


7 und 8 unterscheiden sich lediglich durch die chemischen Verschiebungen der 4- und 5-ständigen Methylenprotonen deutlich voneinander, deren Signale jedoch nicht vollständig analysiert werden können. In beiden Komplexen bilden diese Methylen-

protonen mit den benachbarten Enylprotonen H(3) und H(6) $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'$ -Spinsysteme.

In 7 haben AA' und BB' praktisch gleiche chemische Verschiebungen, in 8 sind sie um weniger als 0,1 ppm gegeneinander verschoben.

Diese geringen chemischen Unterschiede werden plausibel, wenn andere Konformationen des 1.6-Octadien-3.8-diyl-Liganden, in denen die Methylenprotonen ihre Positionen relativ zu den $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Resten nahezu vertauschen, berücksichtigt werden.

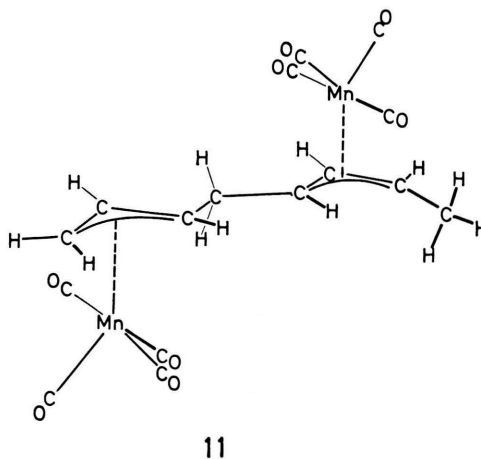
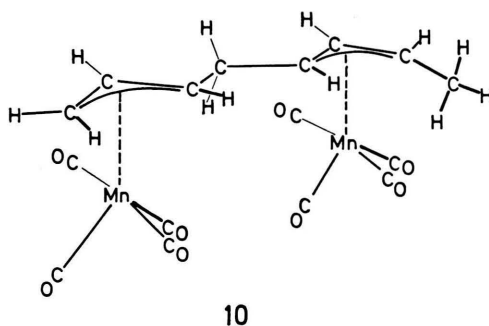
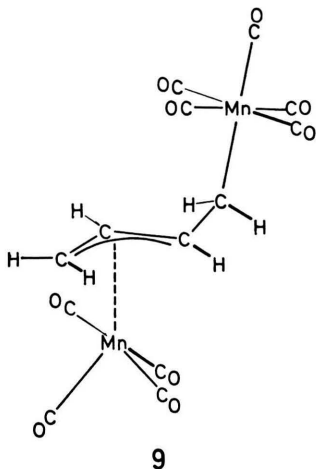


Die photochemische Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1.3-Butadien ergibt somit folgendes Bild: Als Hauptprodukte entstehen μ -Hydrido- μ - η -1.3-butadien-1-yl-octacarbonyl-dirhenium(I) (4) und bei tiefen Temperaturen daneben der Dienkomplex 5. Die

einkernigen 1-Buten-3-yl-Komplexe 2 und 3 bilden sich aus 4 bei längerer Bestrahlungsdauer in geringer Ausbeute neben nicht charakterisierten Zersetzungsprodukten, die zweikernigen 1.6-Octadien-3.8-diyl-Komplexe 7 und 8 sind lediglich Nebenprodukte.

Vergleicht man die Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1.3-Butadien unter photochemischen Bedingungen,

die als Hauptprodukt μ -[2.4- η -1- σ -(2-Buten-1.4-diyl)]-enneacarbonyl-dimangan(I) (9) aus dem bei längerer Bestrahlung zwei diastereotope μ -[1.3:5.7- η -(1.5-octadien-3.7-diyl)]-dimangan(I)-Komplexe (10, 11) entstehen [1], so fällt das Fehlen analoger Reaktionsprodukte bei Einsatz von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ auf.



Vor kurzem wurden als Reaktionsprodukte der Umsetzungen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 1.3-Butadien ein Re-Analoges von **9** und **6** beschrieben [25]. Wir führen dieses von unseren Befunden abweichende Ergebnis auf die unterschiedliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zurück.

Die differierenden Resultate in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallocarbonyl zeigen, daß gleiche Primärreaktionsschritte, die für die Photolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ diskutiert werden [26–28], nicht zu einer befriedigenden Erklärung herangezogen werden können. Die Existenz des für photochemische Reaktionen maßgeblichen $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikals wurde aus kinetischen Daten und Produktanalysen gefolgert. Ein echter Nachweis dieser Zwischenstufe konnte erst kürzlich erbracht werden, wobei allerdings $\text{HMn}(\text{CO})_5$ in CO-Matrix photolysiert wurde [29].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die benutzten Lösungsmittel wurden über Phosphorpentoxid absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur HPL-Chromatographie verwendete *n*-Hexan wurde zusätzlich über Aluminiumoxid (0% Wasser) filtriert.

UV-Lampe: TQ 150

(Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH);

Photoreaktor: Duran, drei Kammern;

Kryostat: UK 80 D (Lauda);

Hochdruckflüssigkeitschromatographie: SP 8000 (Spectra Physics);

HPLC-Säulen: Kieselgel Si 60 und Si 100 (Knauer);

NMR: WP-200, 200 MHz (^1H); 50,288 MHz (^{13}C) (Bruker);

IR: Modell 297 (Perkin-Elmer);

Masse: MAT 311 (Varian);

CH-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Photochemische Reaktion von Decacarbonyl-dirhenium mit 1.3-Butadien bei 238 und 188 K.

E- und Z-1.3- η -1-Buten-3-yl-tetracarbonyl-rhenium(I) (**2**, **3**), μ -[1.2- η -1- σ -(1.3-Butadien-1-yl)]-octacarbonyl- μ -hydrido-dirhenium(I) (**4**), η -1.3-Butadien-octacarbonyl-dirhenium(0) (**5**), Octacarbonyl- μ -[1.3:6.8- η -(1.6-octadien-3.8-diyl)]-dirhenium(I) (**7**, **8**).

In 200 ml *n*-Hexan-Lösung von 200 mg (0,31 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (**1**) werden ca. 10 ml 1.3-Butadien einkondensiert und das Gemisch unter Kühlung und Durchleiten von N_2 bestrahlt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Die Reaktionslösung wird auf 10 ml ein-

geengt und über Filterflocken filtriert. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches in 6 Zonen erfolgt durch HPLC mit *n*-Hexan als Laufmittel. Die mittels eines Differentialrefraktometers erkannten Fraktionen werden in Schlenkrohren aufgefangen.

Die erste Zone enthält die E-Z-Isomeren **2** und **3**, die nach Abziehen des Lösungsmittels als blaßgelbes Öl zurückbleiben.

Die zweite Zone liefert unumgesetztes Ausgangsmaterial **1**.

Die Fraktionen 3, 4, 5 und 6 enthalten die Komplexe **4**, **5**, **7** und **8**. Die Lösungen werden auf etwa 5 ml eingengt und auf 200 K abgekühlt, wobei die Komplexe auskristallisieren.

4 blaßgelbe Nadeln

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_8\text{Re}_2$ (650,57)

Ber. C 22,15 H 0,93,

Gef. C 22,4 H 1,03.

Mol.-Gew.: 651 (MS).

5 blaßgelbe Kristalle

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_8\text{Re}$ (650,57)

Ber. C 22,15 H 0,93,

Gef. C 22,6 H 1,01.

7 farblose Kristalle

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Re}_2$ (702,66)

Ber. C 27,27 H 1,72,

Gef. C 27,4 H 1,73.

8 blaßgelbe Kristalle

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Re}_2$ (702,66)

Ber. C 27,27 H 1,72,

Gef. C 27,5 H 1,75.

Ausbeuten bez. auf **1** in %.

	Reaktionstemperatur [K]	
	238	188
	Reaktionszeit [min]	
	20	20
2, 3	a	a
4	61	37
5	a	21
7	9	9
8	8	8

a Gering, Ausbeute nicht bestimmt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] C. G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.* **93**, 191 (1981); *Angew. Chem. Int. nat. Ed. Engl.* **20**, 201 (1981); C. G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.* **115**, 973 (1982).
- [2] M. Zöller und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 265 (1976).
- [3] F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).
- [4] E. W. Abel und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 1706.
- [5] A. Davison, J. Cleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133.
- [6] A. Ginsberg, *Transition Metal Chem.* **1**, 111 (1965).
- [7] M. Bennett, W. Graham, J. Hoyano und W. Huteheon, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6232 (1972).
- [8] M. Andrews, S. Kirtley und H. Kaesz, *Inorg. Synth.* **17**, 66 (1977).
- [9] M. Churchill, P. Bird, H. Kaesz, R. Bau und B. Fontal, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7135 (1968).
- [10] H. Kaesz, B. Fontal, R. Bau, S. Kirley und M. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1021 (1969).
- [11] A. J. Deeming, S. Hasso und M. Underhill, *J. Organomet. Chem.* **80**, C 53 (1974).
- [12] J. B. Keister und J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.* **85**, C 29 (1975).
- [13] W. G. Jackson, B. F. G. Johnson, J. W. Kelland, J. Lewis und K. T. Schorpp, *J. Organomet. Chem.* **87**, C 27 (1975).
- [14] P. Caddy, M. Green, L. E. Smart und N. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 839.
- [15] A. G. Orpen, A. N. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. M. Sheldrick und K. D. Rouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 723.
- [16] A. D. Clauss, M. Tachikawa, J. R. Shapley und C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **20**, 1528 (1981).
- [17] J. R. Shapley, S. I. Richter, M. Tachikawa und J. B. Keister, *J. Organomet. Chem.* **94**, C 43 (1975).
- [18] C. G. Kreiter und K. H. Franzreb, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Re(1)-Re(2) = 304(3); Re(1)-C(1) = 225(5); Re(2)-C(1) = 239(6); Re(2)-C(2) = 245(5) [pm]. U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] M. L. Ziegler, H. Haas und R. K. Sheline, *Chem. Ber.* **98**, 2454 (1965).
- [21] H. E. Sasse und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 167 (1972).
- [22] M. L. Ziegler und M. Zöller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 265 (1976).
- [23] C. G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.* **152**, C 13 (1978).
- [24] M. Kotzian, C. G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.* **229**, 29 (1982).
- [25] E. Guggolz, F. Oberdorfer und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1060 (1981).
- [26] M. S. Wrighton und D. S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2065 (1975).
- [27] A. Poe, *Inorg. Chem.* **20**, 4031 (1981).
- [28] S. B. Mc Cullen und T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **20**, 3528 (1981).
- [29] S. P. Church, M. Poliakoff, J. A. Timney und J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7515 (1981).