

Ernst Otto Fischer und Hermann Wolfgang Wehner

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CIV¹⁾

Cyclopentadienyl-rhenium(I)-benzol, eine neue metallorganische Base und ihr Verhalten bei der Acetylierung nach Friedel-Crafts

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München (Eingegangen am 1. August 1967)

Es wird über die Darstellung von diamagnetischem, sublimierbarem, hellgelbem $C_5H_5Re^I C_6H_6$ (1) im System $ReCl_5/i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_6H_6-(1.3)/\text{Äther}$ berichtet. Es reagiert als metallorganische Base mit HCl unter Protonierung am Metall reversibel zu ebenfalls diamagnetischem $[C_5H_5Re^{III}HC_6H_6]^+ Cl^-$ (2). Die regulär verlaufende Acetylierung mit $CH_3COCl/AlBr_3$ in CS_2 überführt $C_5H_5Re^I C_6H_6$ in annähernd gleicher Ausbeute in ebenfalls noch am Metall protonierbares $CH_3COC_6H_5Re^I C_5H_5$ (3) und $CH_3COC_5H_4Re^I C_6H_6$ (4). ¹H-NMR-, IR- und Röntgenuntersuchungen stützen die Strukturvorschläge der neuen Verbindungen.

Elektrophile Substitutionsreaktionen vom Typ der Friedel-Crafts-Reaktion sind an Cyclopentadienyl-Metall- π -Komplexen wohl bekannt²⁾, während sie am π -gebundenen Benzolring bisher nur bei Verbindungen gelangen, in denen die Aromaten-Metall-Bindung durch CO-Liganden stabilisiert ist, wie etwa in $C_6H_6Cr(CO)_3$ ³⁾. Ein ganz anderes Verhalten zeigt Di-benzol-chrom(0), das unter acylierenden Bedingungen in sein stabiles Kation ausweicht⁴⁾. Erst kürzlich wurde eine neue interessante Möglichkeit des Reaktionsablaufes an gemischten Aromaten-Metall- π -Komplexen $C_5H_5MC_6H_6$ (M = Cr, Mn) gefunden, die hierbei unter Einschub eines $\{R-C^+\}$ -Fragmentes in den Sechsring zu Kationen des Typs $[C_5H_5MC_7H_6R]^+$ reagieren⁵⁾.

Acylierungsversuche an dem bislang unbekanntem $C_5H_5Re^I C_6H_6$ ließen außer der Ringerweiterung auch andere Reaktionswege erhoffen. Im Falle einer normalen Acylierung bot sich die reizvolle Möglichkeit zu Reaktivitätsvergleichen von Fünf- und Sechsring, welche an das gleiche Metallatom gebunden sind. Als gangbarer Syntheseweg zu $C_5H_5Re^I C_6H_6$ versprach die Grignard-Reaktion mit Metallhalogenid und entsprechenden Olefinen gute Aussichten. Wegen der starken Olefinpolymerisation wurde jedoch auf UV-Bestrahlung verzichtet. Die Einhaltung kurzer Reaktionszeiten erwies sich als vorteilhaft.

¹⁾ CIII. Mitteil.: E. O. Fischer und H. Wawersik, Chem. Ber. 101, 150 (1968).

²⁾ Vgl. den Übersichtsartikel von K. Plesske, Angew. Chem. 74, 301, 347 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 312, 394 (1962).

³⁾ R. Ercoli und F. Calderazzo, Chim. e Ind. [Milano] 41, 404 (1959).

⁴⁾ J. Seeholzer, Dissertat., Techn. Hochschule München 1960.

⁵⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 167 (1963); Chem. Ber. 99, 2213 (1966).

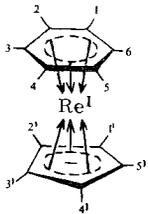
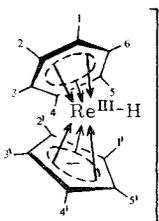
Cyclopentadienyl-rhenium(I)-benzol

Nach mehrstündiger Umsetzung des Systems $\text{ReCl}_5/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}/\text{C}_6\text{H}_8\text{(1.3)}$ in Äther erhielten wir nach Zersetzung des überschüssigen Grignard-Gemisches und Abziehen der flüchtigen Bestandteile einen dunklen Rückstand, der nach Adsorption an Al_2O_3 (Woelm) in zwei Komponenten aufgespalten wurde. Die schneller wandernde Zone I hinterließ ein zähes Produkt, dem noch erhebliche Mengen polymerer Öle anhafteten. Der aus Hexan unter Tiefkühlung erhaltene graubraune Niederschlag ließ sich an eine Frittenplatte sublimieren, wobei in 1–2proz. Ausbeute hellgelbe Nadelchen resultierten. Die Ausbeute konnte jedoch erheblich gesteigert werden, als von dem bald festgestellten Basencharakter der Verbindung Gebrauch gemacht wurde. Hierzu überführt man diese am besten mittels $2n\text{HCl}$ oder trockenem Chlorwasserstoffgas in ihr Hydrochlorid. Nach Rückgewinnung der freien Base, Sublimation und Reinigung in Hexan ergeben sich in ca. 8proz. Ausbeute gelbe Kristalle, die als das gesuchte $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^1\text{C}_6\text{H}_6$ (**1**) identifiziert werden konnten.

Der diamagnetische Komplex schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei $85\text{--}88^\circ$ (Zers.). An Luft ist er kristallin kurz beständig, in organischen Medien, wie Äther, Benzol oder Hexan gelöst, wird er jedoch schnell oxydativ zerstört. Sein Dipolmoment fand sich (in Benzol bei 25°) zu $\mu = 0.8$ Debye.

Das PMR-Spektrum (Tab. 1) bestätigt das Vorliegen eines symmetrischen, π -gebundenen Fünf- und Sechsrings. Die Resonanzlinien der Cyclopentadienyl- und Benzolprotonen liegen in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^1\text{C}_6\text{H}_6$ vergleichsweise bei 6.07 und 5.29 τ^{51} . Die Signalinversion dürfte wahrscheinlich auf eine Änderung des Ladungszustandes der Liganden zurückzuführen sein.

Tab. 1. PMR-Spektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReC}_6\text{H}_6$ (**1**) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ReHC}_6\text{H}_6]^+\text{Cl}^-$ (**2**)

	τ -Wert	Form	Intensität	Stellung
	4.90	einf., scharf	5	1'–5'
	5.23	einf., scharf	6	1–6
	4.50	einf., scharf	6	1–6
	4.62	einf., scharf	5	1'–5'
	16.17	diffus, breit	1	Re–H

Die Spektren wurden in C_6D_6 (**1**) bzw. CF_3CO_2H (**2**) mit dem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen und auf int. TMS bezogen.

Das IR-Spektrum (Tab. 2) weist typische Absorptionen eines π -gebundenen Fünf- und Sechsrings auf und ist bis auf das Fehlen der mittelstarken Bande bei 762/cm dem homologen $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ recht ähnlich⁶⁾. Die Verschiebung der ω -CC-Schwingungen von 1409 nach 1404/cm und von 1106 nach 1097/cm (also nach tieferen Frequenzen), wie die der γ -CH-Schwingungen von 808 nach 812/cm (also nach höheren Frequenzen) lassen auf einen stark kovalenten Charakter der Metall-cyclopentadienyl-Bindung schließen, der von Mangan zum Rhenium zunimmt. Auffällig ist allerdings das Zusammenfallen der δ -CH-Schwingungen um 1000/cm, das man an beiden Komplexen beobachtet, und der γ -E₁- und γ -A₁-CH-Schwingungen, welches nur an $C_5H_5Re^1C_6H_6$ gefunden wird. Aus der Verschiebung der ω -CC-Schwingungen von 1427 nach 1417/cm und der γ -CH-Schwingungen von 808 nach 812/cm (also nach tieferen bzw. höheren Wellenzahlen) ist eine Verfestigung der Metall-benzol-Bindung vom Mangan zum Rhenium hin zu folgern. Aufgrund der spektroskopischen Befunde und des sehr kleinen Dipolmomentes (0.8 Debye) nehmen wir in $C_5H_5Re^1C_6H_6$ eine Doppelkegelstruktur mit parallelstehenden Ringen an (**1**).

Im Massenspektrum von **1** (Atlas CH4-Gerät, Ionenquelle TO4, Direkteinlaß, 50eV) treten hauptsächlich die Ionen $C_{11}H_{11}Re^+$ (rel. Intensität $I_r = 100.0$), $C_9H_7Re^+$ ($I_r = 17.6$), $C_7H_7Re^+$ ($I_r = 4.4$), $C_5H_5Re^+$ ($I_r = 1.3$) und $C_{11}H_{11}Re^{2+}$ ($I_r = 13.2$) auf⁷⁾. Es weist gegenüber dem Spektrum von $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ erhebliche Unterschiede auf⁸⁾. So tritt bei $C_5H_5Re^1C_6H_6$ das Molekülion intensiver in Erscheinung. In der Manganverbindung ist demgegenüber das Fragmentierungsprodukt $C_5H_5Mn^+$ am häufigsten. Ähnliche Unterschiede beobachtet man auch bei den Di-cyclopentadienyl-Verbindungen der Eisengruppe⁹⁾.

Die röntgenographischen Untersuchungen beschränkten sich auf die Ermittlung der Gitterparameter¹⁰⁾. Wie $Ru(C_5H_5)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ weist auch $C_5H_5Re^1C_6H_6$ ein orthorhombisches Gitter auf ($a = 7.37 \text{ \AA}$, $b = 9.34 \text{ \AA}$, $c = 12.56 \text{ \AA}$, $V_z = 865 \text{ \AA}^3$). Da bekanntlich $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ monokline Kristalle bildet, ist die Änderung des Gittertyps, wie auch ein Vergleich des Ferrocens mit dem Osmocen zeigt, wohl auf den Einfluß des schwereren Zentralatoms zurückzuführen.

Di-cyclopentadienyl-rhenium-hydrid

Zone II der Säulenchromatographie (S. 455) hinterläßt nach dem Abziehen des Solvens einen braunen Rückstand, der aus Hexan ca. 8% hellgelbe Nadeln liefert und spektroskopisch und analytisch eindeutig als $(C_5H_5)_2ReH$ charakterisierbar ist. Da alle Reinigungsoperationen ohne Anwendung höherer Temperaturen erfolgten, ist anzunehmen, daß $(C_5H_5)_2ReH$ direkt in der Umsetzung, wahrscheinlich durch

⁶⁾ H. P. Fritz und J. Manchot, J. organomet. Chem. **2**, 8 (1964).

⁷⁾ Nach Messungen von Dr. J. Müller.

⁸⁾ ^{8a)} R. G. Denning und R. A. D. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4619 (1966). ^{8b)} J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem., im Druck (1968).

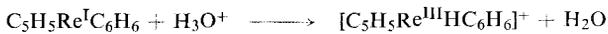
⁹⁾ J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

¹⁰⁾ Nach Untersuchungen von Dr. P. F. Lindley.

Zerfall von Cyclopentadienyl-metall-alkyl-Verbindungen entstanden ist, womit die Existenz von Metall-hydrid-Zwischenstufen bei Grignard-Reaktionen nachhaltig gestützt wird.

Cyclopentadienyl-rhenium-benzol-hydrochlorid

$C_5H_5Re^I C_6H_6$ weist im Gegensatz zu $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ basische Eigenschaften auf, da es nach



in 2*n* HCl löslich ist oder, in organischen Solvenzien gelöst, mit Chlorwasserstoffgas als Hydrochlorid gefällt werden kann. Sein IR-Spektrum (Tab. 2) ist dem der freien Base sehr ähnlich. In der äußerst schwachen Bande bei 1705/cm vermuten wir eine Rhenium-Wasserstoff-Valenzschwingung, deren Intensität und Lage auf ein geringes Übergangsmoment und damit auf eine stark unpolare ReH-Bindung schließen lassen. Das PMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt im Bereich hoher Felder ein breites Signal, das wir einem metallgebundenen Wasserstoffatom zuschreiben. Seine Halbwertsbreite (55 Hz) und das Fehlen einer Dublettaufspaltung der aromatisch gebundenen Protonen weisen wie im $(C_5H_5)_2RuH$ -Kation¹¹⁾ auf eine Wechselwirkung des hydridischen Wasserstoffatoms mit dem Lösungsmittel und damit auf eine relativ geringe Basizität des Neutralkomplexes hin.

Da für das Hydrochlorid eine Carbonium-Struktur (protonierte CC-Doppelbindung) ausscheidet, nehmen wir im $[C_5H_5Re^{III}HC_6H_6]^+$ -Kation abgewinkelte Ringe und eine Rhenium-Wasserstoff-Bindung an (2). Für den neuen Verbindungstyp sind, ähnlich wie bei $(C_5H_5)_2MH_x$ -Komplexen¹²⁾, durch Kombination der neun spd-Zustände des Metalls mit den sechs a_1 - und e_1 -Orbitalen des Fünf- und Sechsrings sechs bindende Molecular Orbitals und ein $\psi_0(sp)$ - sowie ein doppelt entartetes $\psi_{\pm y}(spd_{x^2-y^2}, d_{22})$ -Hybridorbital erhältlich, die nichtbindend und in Richtung der *x*-Achse bzw. der beiden Winkelhalbierenden orientiert sind und wegen ihres größeren Radialanteiles mit der 1s-Bahn-Funktion des Wasserstoffatoms besser überlappen als vergleichsweise die Hybridorbitale des Eisens im $[(C_5H_5)_2FeH]^+$ -Kation. Wegen der energetisch günstiger liegenden antibindenden e_2 -Niveaus des Benzolliganden sollte eine stärkere Rückbindung des Metalles möglich sein und damit $C_5H_5Re^I C_6H_6$ eine geringere Basizität aufweisen als das isoelektronische $(C_5H_5)_2ReH$ ¹³⁾. Quantitative Untersuchungen sollen dies bestätigen. Möglicherweise ist im $[C_5H_5Re^{III}HC_6H_6]^+$ -Kation das Wasserstoffatom wie in $(C_5H_5)_2ReH$ in einem $\psi_0(sp)$ -Orbital lokalisiert.

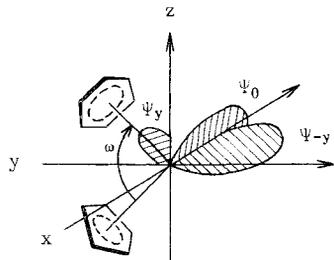
Trocknet man 2 längere Zeit im Hochvakuum, so wird praktisch quantitativ die freie Base zurückgebildet. Das Salz ist gelöst nur in saurem Medium beständig, da bei Neutralisation nach



¹¹⁾ T. J. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum und J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5249 (1960).

¹²⁾ C. J. Ballhausen und J. P. Dahl, Acta chem. scand. **15**, 1333 (1961).

¹³⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3916.



Wiederausfällung des ungeladenen Komplexes erfolgt. **2** schmilzt unter N_2 bei $118-127^\circ$ (Zers.) und ist auch im festen Zustand stark hygroskopisch und extrem luftempfindlich.

Tab. 2. IR-Spektren von 5/6-Ring-Metall-Komplexen des Rheniums, aufgenommen in KBr mit einem Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer Modell 21

$C_5H_5ReC_6H_6$ 1	$C_5H_5ReHC_6H_6]^+Cl^-$ 2	$AcC_6H_5ReC_5H_5$ 3	$AcC_5H_4ReC_6H_6$ 4
	3098 s		
3050 w (νA_1 -CH-5,6)		3040 w	
2936 m (νE_1 -CH-5,6)		2915 s	2907 m
2865 sw (5,6)		2849 sh	2841 sw
1778 w (5,6)			
1695 w (5,6)	1705 sw	1667 ss (νCO)	1661 ss (νCO)
1638 w (5,6)		1490 m	
1460 (5,6)		1464 sw	
		1458 sh	1451 s
	1423 s	1429 w	
1417 s (ωE_1 -CC-6)		1410 w	1418 m
1404 s (ωE_1 -CC-5)	1403 m	1387 m	1389 w
1383 w (5)		1357 s	1366 m
1366 w (5)		1276 s	1353 w
		1261 s	1339 sh
			1274 ss
1195 w (5)	1178 w		
			1136 w
1123 m (6)			1125 m
1097 ss (ωA_1 -CC-5)	1102 s	1100 s	1109 s
		1064 sw	1053 sw
		1043 m	1036 s
		1015 sw	1016 m
			1005 w
993 sh (5,6)		996 w	990 s
988 ss (δE_1 -CH-5,6)	992 s	987 sh	
		983 m	
968 ss (ωA_1 -CC-6)	972 s		970 ss
964 sh (6)			961 sh
		952 m	
			934 sw
			891 sh
881 m (γE_1 -CH-5,6)	882 m	878 w	883 m
			875 w
		847 s	
			837 sh
			831 w
		820 w	822 sh
812 ss (γA_1 -CH-5,6)	814 ss	814 s	817 ss

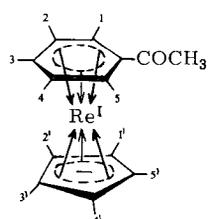
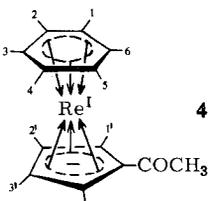
Intensitätsbezeichnungen: sw = sehr schwach, s = stark, w = schwach, ss = sehr stark, m = mittel, sh = Schulter.

Acetylierungsversuche an $C_5H_5Re^IC_6H_6$ und Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte

Ein Vorversuch, in dem die in CS_2 gelösten Reaktionspartner $C_5H_5Re^IC_6H_6$, CH_3COCl und $AlBr_3$ in der Kälte kurze Zeit miteinander reagierten, lieferte nach Hydrolyse eine hellgelbe wäßrige Lösung, aus der sich mit NH_4PF_6 kein komplexes Kation ausfällen ließ, während in der gelben organischen Phase qualitativ Rhenium nachweisbar war. Hielt man die Reaktionspartner mehrere Stunden auf Raumtemperatur, so war nach Abpumpen des Solvens aus der nunmehr orangerot gefärbten organischen Phase ein gelbbrauner Rückstand erhältlich, der an Al_2O_3 in drei Komponenten auftrennbar war. In der untersten, hellgelben Zone ließ sich IR-spektroskopisch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung nachweisen. Aus den beiden anderen Zonen sind in ungefähr gleichen Ausbeuten (16–18%) gelbe bzw. gelborangefarbene diamagnetische Kristalle erhältlich, die gleiches Mol.-Gew. und gleiche Zusammensetzung $C_{13}H_{13}ORe$ aufweisen. Es liegen somit zwei isomere Monoacetyl-Derivate der allgemeinen Formel $(CH_3CO)ReC_{11}H_{10}$ vor, deren Strukturaufklärung auf spektroskopischem Wege gelang.

Das IR-Spektrum der Substanz von Zone II (Tab. 2) zeigt scharfe Banden bei 1667 und 1270/cm, die einer Ketogruppe zugeordnet werden können. Entsprechend der 10–11 μ -Regel sind die charakteristischen Banden der unsubstituierten Verbindung um 970 und 880/cm, die von δ -CH- und γ -CH-Schwingungen eines Benzolringes herrühren, nur mehr sehr schwach vorhanden. Das PMR-Spektrum (Tab. 3) zeigt außer zwei scharfen Resonanzlinien ein in zwei Gruppen aufgespaltenes Signal, das von einem substituierten Benzolring herrührt. Der +I-Effekt der Acetylgruppe wirkt sich auf die *o*-ständigen Protonen am stärksten aus; ihr Signal wird deshalb bei tieferen Feldern beobachtet als das der *m*- und *p*-Wasserstoffatome. Es liegt somit eindeutig ein Cyclopentadienyl-rhenium(I)-acetophenon (3) vor.

Tab. 3. PMR-Spektren von $CH_3COC_6H_5Re^IC_5H_5$ und $CH_3COC_5H_4Re^IC_6H_6$ in C_6D_6 , rel. zu int. TMS

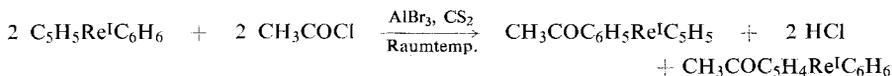
	τ -Wert	Form	Intensität	Stellung
	4.47	Multipllett	2	1, 5
	5.07	einf., scharf	5	1'–5'
	5.20	Tripllett	3	2, 3, 4
	7.90	einf., scharf	3	CO–CH ₃
	4.48	Tripllett	2	1', 4'
	4.98	Tripllett	2	2', 3'
	5.40	einf., scharf	6	1–6
	7.95	einf., scharf	3	CO–CH ₃

Die Lage der νCO -Absorption des zweiten Isomeren (Tab. 2) läßt im π -gebundenen Cyclopentadienylring auf eine etwas stärkere Elektronen-Donor-Funktion schließen als im Benzol, welches an das gleiche Zentralmetall koordiniert ist. Gemäß der 9–10 μ -Regel fehlt eine Absorption bei 1097/cm. Im PMR-Spektrum (Tab. 3) sind zwei flächengleiche unsymmetrische Triplets (A_2B_2 -System) einem substituierten Fünfring zuzuordnen, womit die Struktur eines Acetyl-cyclopentadienyl-rhenium(I)-benzols (4) als gesichert gelten kann.

3 (Schmp. unter N_2 113–115°) und 4 (Schmp. unter N_2 127–130°) sind in organischen Solvenzien leichter löslich und weniger luftempfindlich als 1. Beide Isomeren sind in starken Säuren unter Protonierung am Metall löslich (3 = 19.58 τ , 4 = 16.17 τ). Die Halbwertsbreiten der Hydridsignale (3 = 70 Hz, 4 = 80 Hz) lassen gegenüber 1 auf eine verringerte Basizität schließen. Im übrigen weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösungen von 3 und 4 in konz. Schwefelsäure ähnliche Signalgruppierungen wie die nicht protonierten zugehörigen Isomeren auf.

Vorstellungen zum Reaktionsablauf

Alle unsere Versuche zur Acetylierung nach Friedel-Crafts an 1 nahmen ausnahmslos einen normalen Verlauf unter Bildung von Acyl-Verbindungen. Auch unter extremen Reaktionsbedingungen wurden weder ein Diacetyl-Derivat noch ein $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^1\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3]^+$ -Kation isoliert. Die nach



unter Bildung von Monoacetyl-Verbindungen sowohl des Fünf- wie des Sechsrings regulär verlaufende Acylierung zeigt, daß in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^1\text{C}_6\text{H}_6$ doch etwas andere Verhältnisse als im homologen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^1\text{C}_6\text{H}_6$ vorliegen müssen, da letzteres ausschließlich eine Ringerweiterung des Benzolliganden eingeht. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^1\text{C}_6\text{H}_6$ ähnelt in seinem Verhalten gegenüber elektrophilen Agentien fast eher dem Osmocen, von dem ebenfalls keine Diacetyl-Verbindung zugänglich ist¹⁴). Aus dem Ausbeuteverhältnis der beiden Derivate ist im übrigen auf eine annähernd gleiche Reaktivität und damit wohl auch auf einen recht ähnlichen Ladungscharakter des Cyclopentadienyl- und Benzolliganden zu schließen. Obwohl neuere Untersuchungen an Ferrocen-Verbindungen den Einfluß des Metallatoms bei elektrophilen Substitutionsreaktionen als fraglich erscheinen lassen¹⁵), möchten wir vorerst folgern, daß bei Acylierungsversuchen nach Friedel-Crafts zumindest an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^1\text{C}_6\text{H}_6$ dem Zentralatom eine entscheidendere Bedeutung zukommt, als den die strukturelle Verschiedenheit bedingenden Liganden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sind wir für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verbunden. Die Herren Dr. H. P. Fritz, Dr. R. D. Fischer, Dr. C. G. Kreiter und Dr. K. E. Schwarzthans waren uns bei der Diskussion der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren behilflich.

¹⁴) M. D. Rausch, E. O. Fischer und H. Grubert, Chem. and Ind. 1958, 756.

¹⁵) M. Rosenblum und F. W. Abbate, J. Amer. chem. Soc. 88, 4178 (1966).

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Operationen werden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Alle Lösungsmittel müssen absolut wasserfrei und N_2 -gesättigt sein.

1. *Cyclopentadienyl-rhenium(I)-benzol* (1): In einem 0.5-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter befinden sich 250 ccm Äther und 6 g (250 mg-Atom) *Magnesiumspäne*. Man läßt unter Rühren 25 ccm (270 mMol) *Isopropylbromid* zutropfen. Nach vollständiger Umsetzung werden unter Stickstoff langsam 10 ccm (122 mMol) frisch dest. *Cyclopentadien*, das zuvor noch über $CaCl_2$ getrocknet worden ist, zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird ca. $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt.

In einem 1-l-Dreihalskolben mit N_2 -Ansatz, Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilberventil werden sodann 5.68 g (16 mMol) $ReCl_5$ unter magnetischem Rühren in 400 ccm absol. Äther gelöst. Nach Abkühlung auf -30° werden 20 ccm (210 mMol) *Cyclohexadien(1,3)* zugegeben. Dann läßt man unter intensivem Rühren die zuvor bereitete Grignard-Mischung zutropfen; die Lösung färbt sich unter langsamer Gasentwicklung braun. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Kältebad, rührt 4 Stdn. bei Raumtemp., kühlt wiederum auf -30° ab und zersetzt die noch vorhandene Grignard-Lösung mit ca. 30 ccm (750 mMol) Methanol unter kräftigem Rühren. Das ausgefallene Methylat wird über Glaswolle und Filterflocken auf einer G3-Fritte abgesaugt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Ölpumpenvak. abgezogen. Um polymere Öle möglichst zu entfernen, trocknet man 3 Stdn. i. Hochvak. bei $40-50^\circ$. Der noch zähflüssige Rückstand wird in 250 ccm Benzol aufgenommen und erneut filtriert. Man chromatographiert die eingeengte dunkle Lösung (5–10 ccm) auf einer Säule (1.5 m \times 2 cm) an neutralem Al_2O_3 (Woelm, 3% H_2O). Das Chromatogramm, welches bald in zwei Komponenten auftrennt, wird mit Benzol entwickelt. Die untere, schneller wandernde, gelbbraune Zone I eluiert man mit C_6H_6 , die langsamere laufende, gelbe Zone II sodann mit Äther.

Das in Zone I enthaltene, in Benzol gelöste $C_5H_5Re^I C_6H_6$ wird mit *Chlorwasserstoffgas* als Hydrochlorid ausgefällt und dadurch von noch vorhandenen Olefinpolymeren vollständig abgetrennt. Das Salz wird auf einer G3-Fritte gesammelt und gründlich mit Benzol gewaschen. Die noch unreine Substanz löst man in 50 ccm N_2 -gesätt. $2n$ HCl unter gelindem Erwärmen, überschichtet die hellgelbe anorganische Phase im Scheidetrichter mit Benzol und macht unter kräftigem Schütteln mit N_2 -gesätt. konz. *Kalilauge* alkalisch. Die gelbe Benzolschicht wird i. Ölpumpenvak. bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand bei $80-90^\circ$ i. Hochvak. sublimiert. Um etwaige hartnäckig anhaftende Ölrreste zu entfernen, werden die hellgelben Nadelchen nochmals aus Hexan unter Tiefkühlung umkristallisiert. Ausb. 103 mg $C_5H_5Re^I C_6H_6$ (1, 8.4%, bez. auf $ReCl_5$), Schmp. unter N_2 $85-88^\circ$ (Zers.).

UV (Hexan): 17 800, 19 100, 26 000, 31 700, 34 000, 40 600 ($\log \epsilon = 4.1$), 44 800/cm.

$ReC_{11}H_{11}$ (329.4) Ber. C 40.09 H 3.37 Re 56.54

Gef. C 40.31 H 3.47 Re 57.20

Mol.-Gew. 337 (osmometr. in Benzol)

2. *Di-cyclopentadienyl-rhenium-hydrid*: Von dem unter 1. beschriebenen Ansatz verbleibt aus Zone II nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. ein feuchtes graugelbes Produkt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan unter Tiefkühlung resultieren gelbe Nadeln vom Schmp. 159° . Ausb. 145 mg $(C_5H_5)_2ReH$ (8.6%, bez. auf $ReCl_5$).

$ReC_{10}H_{11}$ (317.4) Ber. C 37.84 H 3.49 Gef. C 38.26 H 3.55

3. *Cyclopentadienyl-rhenium-benzol-hydrochlorid* (2): Aus einer Vorratsbombe werden in ein 250-ccm-Dreihalskölbchen, in dem sich 150 mg (0.45 mMol) $C_5H_5Re^1C_6H_6$ befinden und das auf -78° (Trockeneis/Methanol) abgekühlt ist, ca. 150 ccm Dimethyläther einkondensiert. Sobald die Substanz gelöst ist, leitet man 5 Min. einen kräftigen HCl-Strom ein, dem durch Waschen mit salzsaurer $CrCl_2$ -Lösung und konz. Schwefelsäure letzte Luft- und Feuchtigkeitsreste entzogen sind. Nach kurzer Zeit bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der portionsweise — die überstehende Lösung wird jeweils mit einer Pipette schnell abgehoben — mit Dimethyläther behandelt wird. Anschließend nimmt man das Kölbchen aus dem Kältebad und läßt auf Raumtemp. kommen. Nach mehrstdg. Trocknen im N_2 -Strom bei 30° werden hellgelbe verfilzte Nadelchen erhalten. Ausb. 134 mg $C_5H_5Re^{III}HC_6H_6/Cl$ (2, 85%, bez. auf $C_5H_5Re^1C_6H_6$), Schmp. unter N_2 118—127° (Zers.).

$ReC_{11}H_{12}Cl$ (365.9) Ber. C 36.09 H 3.31 Cl 9.69 Re 50.90
Gef. C 36.18 H 3.32 Cl 9.23 Re 50.40

4. *Cyclopentadienyl-rhenium(I)-acetophenon* (3): In einem 250-ccm-Dreihalskölbchen mit N_2 -Ansatz und Hg-Rückschlagventil werden 0.21 ccm (3 mMol) *Acetylchlorid* und 800 mg (3 mMol) $AlBr_3$ in 80 ccm absol. N_2 -gesätt. CS_2 gelöst und mit Methanol/Trockeneis auf ca. -30° gekühlt. Dann läßt man langsam eine Lösung von 500 mg (1.5 mMol) $C_5H_5Re^1C_6H_6$ in 50 ccm CS_2 unter magnetischem Rühren zutropfen. Nach Vereinigung der Komponenten steigert man die Temp. allmählich auf $+15$ bis $+20^\circ$ und rührt 3 Stdn. Nach beendeter Reaktion tropft man in die gelbrote, auf -15° gekühlte Lösung unter Rühren 50 ccm N_2 -gesätt. Wasser. Die organische und die saure wäbr. Phase werden unter N_2 getrennt, aus der ersteren die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen und der verbleibende, noch etwas feuchte Rückstand in 50 ccm C_6H_6 gelöst. Die orangefarbene wäbr. Phase wird mit Benzol überschichtet und mit konz. Kalilauge unter Schütteln alkalisiert. Man vereinigt die gelbe Benzolschicht mit der ursprünglichen organischen Phase und chromatographiert nach dem Einengen (10 ccm) auf der Säule (1.5 m \times 2 cm) an neutralem Al_2O_3 (Woelm, 4% H_2O). Nach kurzer Zeit trennt sich das Chromatogramm, das mit Benzol entwickelt wird, in drei Zonen auf. Die hellgelbe, am schnellsten wandernde Zone I läßt sich mit C_6H_6 eluieren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt aus ihr ein gelber Kristallbrei, der nach dem Trocknen 80 mg gelbe Nadeln liefert, durch IR-Vergleich als nicht umgesetztes $C_5H_5Re^1C_6H_6$ identifiziert. Die langsamer wandernden Zonen II (gelb) und III (gelbrot) werden mit Benzol/Äther (1:1) ausgewaschen.

Zone II wird am Säulenfuß nochmals in eine hellrote und eine braune Komponente aufgespalten. Nach dem Abpumpen des Lösungsmittels der braunen Schicht verbleibt ein grauer Rückstand, aus dem bei 80° i. Hochvak. an einen mit Wasser gekühlten Finger gelbe, etwas feuchte Nadeln sublimieren, die aus Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 38 mg $CH_3COC_6H_5Re^1C_5H_5$ (3, 16%, bez. auf $C_5H_5Re^1C_6H_6$), Schmp. unter N_2 113—115°.

$ReC_{13}H_{13}O$ (371.5) Ber. C 42.02 H 3.53 O 4.31
Gef. C 42.39 H 3.84 O 4.40 Mol.-Gew. 382 (osmometr. in Benzol)

5. *Acetyl-cyclopentadienyl-rhenium(I)-benzol* (4): Von dem unter 4. beschriebenen Ansatz verbleibt aus der am langsamsten wandernden Zone III ein braunes Produkt, das ebenfalls bei 80 — 90° sublimiert wird. Am gekühlten Finger sammeln sich gelbrote Nadelchen, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan unter Tiefkühlung von hartnäckig anhaftenden Ölresten befreit werden. Ausb. 43 mg $CH_3COC_5H_4Re^1C_6H_6$ (4, 18%, bez. auf $C_5H_5Re^1C_6H_6$), Schmp. unter N_2 127—130°.

$ReC_{13}H_{13}O$ (371.5) Ber. C 42.02 H 3.53 O 4.31
Gef. C 42.05 H 3.74 O 4.30 Mol.-Gew. 385 (osmometr. in Benzol)