

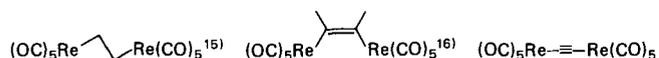
von $(OC)_5ReFBF_3$ mit $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$ oder mit $Me_3Sn-C\equiv C-SnMe_3$ in Gegenwart von Wasserspuren. Auffällig im IR-Spektrum von **2** ist die sehr intensive $\nu(CH)$ -Bande bei 3155 cm^{-1} (in Nujol). Die $C\equiv C$ -Bindung von **2** absorbiert bei 1870 cm^{-1} , ähnlich wie z. B. in einem σ,π - C_2H -verbrückten Dirhodium-Kation^{3b}). Im Massenspektrum von **2** tritt (auch nach der Felddesorptionsmethode) das Molekül-Ion **2** nicht auf; es erfolgt eine sukzessive CO-Abspaltung aus $[(OC)_5ReC_2H]^+$, $[(OC)_5Re]^+$ und $[(OC)_5ReC_2Re(CO)_5]^+$. Bei Temperaturerhöhung findet man nur noch die Reihe $[(OC)_nReC_2Re(CO)_n]^+$ ($n = 5-0$), was einer HBf_4 -Abspaltung aus **2** gleichkommt.

Durch Koordination von $(OC)_5Re^+$ an die Dreifach-Bindung von $(OC)_5Re-C\equiv C-H$ wird das H-Atom stark acid; so kann **2** mit Natriumethanolat zum σ,σ -Acetylid-verbrückten Komplex **3** deprotoniert werden¹⁷. **3** läßt sich mit $HBf_4 \cdot Et_2O$ wieder zu **2** protonieren. Mit konz. Salzsäure sowie mit reiner Fluorsulfonsäure entsteht aus **3** der Chlorobzw. Sulfonato-Komplex **4**¹⁸.

Im IR-Spektrum von **3** findet man für die $\nu(CO)$ -Banden das typische $Re(CO)_5$ -Muster. Die symmetrieverbotene $C\equiv C$ -Schwingung tritt nicht auf. Das Ra-Spektrum von **3** zeigt – wie für zentrosymmetrischen Bau (Punktgruppe D_{4d} oder D_{4h}) zu erwarten – die Gültigkeit des Alternativ-Verbots (vgl. Exp. Teil). Im 1H -NMR-Spektrum von **3** ist kein Signal zu beobachten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben einem schwachen Singulett bei 94.4 ppm für die acetylenischen C-Atome ein weiteres Singulett bei 180.0 ppm, das den Carbonyl-Gruppen zugeordnet werden kann. *cis*- und *trans*-ständige CO-Gruppen fallen hier – ähnlich wie bei **1** – zu einem einzigen Signal zusammen.

Mit **3** ist nunmehr die vollständige Reihe der C_2 -verbrückten Decacarbonyldirhenium-Verbindungen bekannt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, danken wir für die Überlassung der zinnorganischen Verbindungen, Herrn Professor Dr. H. Knözinger, München, für die Messung von Ra-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter getrocknetem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden absolutiert und mit Schutzgas gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 325. – Ra-Spektren: Dilor, Modell Z24; Ar-Laser (514.5 nm), Spectraphysics Modell 2025/03. – NMR-Spektren: Varian FT 80A, Jeol FX 90 Q. Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium, $(OC)_5ReFBF_3$, wurde durch Umsetzung von $(OC)_5ReCH_3$ mit Tetrafluoroborsäure-etherat dargestellt¹⁹. $(CH_3)_3Si-C\equiv C-H$ wurde von der Fa. Fluka (Neu-Ulm) bezogen.

Pentacarbonyl(1-propinyl)rhenium (1): Eine Suspension von 0.300 g (0.73 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren mit 0.15 g (0.74 mmol) $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-CH_3$ versetzt. Es ent-

steht sofort eine klare orangebraune Lösung. Nach 30 min Rühren wird mit 20 ml Hexan ein braunes Öl gefällt, das abgetrennt wird. Die gelbe, überstehende Lösung wird i. Vak. eingengt und der Rückstand bei $40-50^\circ C$ i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 0.05 g (19%). – IR (CH_2Cl_2): 2140 cm^{-1} , m, 2060 sh, 2022 vs, 1988 vs (νCO); 2110 s ($\nu C\equiv C$). – 1H -NMR (CD_2Cl_2 , ext. Standard): $\delta = 1.87$. – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , ext. Standard): $\delta = 6.0$ (CH_3); 63.0 ($Re-C\equiv C-CH_3$); 106.7 ($Re-C\equiv C-CH_3$); 179.6 (CO).

$C_8H_3O_5Re$ (365.3) Ber. C 26.30 H 0.83 Gef. C 26.12 H 0.74

$\mu-(\eta^1,\eta^2\text{-Ethynyl})\text{-bis}(\text{pentacarbonylrhenium})\text{-tetrafluoroborat (2):}$
a) 0.37 g (0.90 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei $0^\circ C$ 0.43 ml (3.04 mmol) $(CH_3)_3Si-C\equiv C-H$ zugegeben. Bei dieser Temperatur wird 15 min, nach Entfernen des Kühlbades noch 26 h gerührt. Der helle Niederschlag wird abgetrennt, viermal mit je 4 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.25 g (73%).

b) 0.235 g (0.57 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei Raumtemp. 0.100 g (0.28 mmol) $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Sn(CH_3)_3$ zugegeben. Nach 2 h Rühren wird der Niederschlag abgetrennt, viermal mit je 3 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.065 g (30%). – IR (Nujol): 2170 cm^{-1} s, 2165 vs, 2125 sh, 2115 sh, 2110 vs, 2055 vs, 2038 vs, 2012 vs (νCO); 3155 s (νCH); 1870 s ($\nu C\equiv C$); IR (KBr): 2170 cm^{-1} w, 2156 w, 2135 w, 2110 m, 2070 sh, 2050 sh, 2032 vs, 2010 vs, 1965 vs (νCO); 3150 s (νCH); 1865 s ($\nu C\equiv C$). – 1H -NMR (CD_3NO_2 , ext. Standard): $\delta = 4.55$. – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3NO_2 , ext. Standard): $\delta = 182.4, 181.7, 181.5, 180.7, 179.8, 178.5$ (CO); 82.4 ($Re-C\equiv C-H$); 57.6 ($Re-C\equiv C-H$); $^1J(^{13}C\ ^1H) = 134\text{ Hz}$. – MS (EI, 70 eV , $120^\circ C$): M/z (%) = 676 (57, (M – $HBf_4 = M'$), 648 (66, $M' - CO$), 620 (27, $M' - 2CO$), 592 (92, $M' - 3CO$), 564 (100, $M' - 4CO$), 536 (31, $M' - 5CO$), 508 (100, $M' - 6CO$), 480 (59, $M' - 7CO$), 452 (65, $M' - 8CO$), 424 (61, $M' - 9CO$), 396 (100, $M' - 10CO$), sowie m/z für $Re(CO)_n$ ($n = 0-5$), $Re(CO)_n C_2 H$ ($n = 0-5$). Die Re- bzw. Re_2 -Fragmente besitzen Isotopenmuster mit der Intensitätsverteilung 36:62 bzw. 14:47:39. Hier wurde nur der intensivste Isotopenpeak angegeben.

$C_{12}HBF_4O_{10}Re_2$ (764.3) Ber. C 18.86 H 0.13

Gef. C 19.25 H 0.31

$\mu\text{-Ethindiyldi-bis}(\text{pentacarbonylrhenium})$ (3): Eine Suspension von 0.250 g (0.33 mmol) **2** in 10 ml THF wird bei $-10^\circ C$ mit 0.05 g $NaOC_2H_5$ versetzt. Nach 30 min Rühren bei $-10^\circ C$ wird die nun klare Lösung auf Raumtemp. gebracht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand 9mal mit je 5 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Erneutes Abziehen des Lösungsmittels liefert ein blaßgelbes Produkt, das 2mal mit je 4 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.195 g (88%). Schmp. ab ca. $125^\circ C$ (Zers.). – IR (Nujol): 2135 cm^{-1} m, 2068 s, 2035 vs, 2003 vs, 1962 vs, 1920 sh (νCO); IR (CH_2Cl_2): 2135 cm^{-1} m, 2073 sh, 2032 vs, 1974 vs (νCO). – Ra (CH_2Cl_2): 2154 cm^{-1} s, 2073 m (νCO); 2002 vs ($\nu C\equiv C?$). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , ext. Standard): $\delta = 180.0$ (CO); 94.4 ($-C\equiv C-$). – MS (EI, 70 eV , $40-50^\circ C$): m/z (%) = 676 (100, M), 648 (67, $M - CO$), 620 (36, $M - 2CO$), 592 (84, $M - 3CO$), 564 (54, $M - 4CO$), 536 (21, $M - 5CO$), 508 (51, $M - 6CO$), 480 (33, $M - 7CO$), 452 (29, $M - 8CO$), 424 (30, $M - 9CO$), 396 (37, $M - 10CO$), sowie m/z für $Re_2(CO)_n C_2$ ($n = 0-10$). Die Re- bzw. Re_2 -Fragmente besitzen Isotopenmuster mit der Intensitätsverteilung 36:62 bzw. 14:47:39. Auch hier wurde nur der intensivste Isotopenpeak angegeben.

$C_{12}O_{10}Re_2$ (676.5) Ber. C 21.30 Gef. C 21.29

Reaktion von **3 mit $HBf_4 \cdot Et_2O$, HCl bzw. $HOSO_2F$:** 54 mg (0.06 mmol) **3** werden in 4 ml CH_2Cl_2 gelöst und 11 μ l (0.06 mmol)

HBF₄·Et₂O zugegeben. Bei Raumtemp. wird 15 min gerührt. Der hellgraue Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 57 mg (93%) **2**. Der Nachweis von **2** erfolgte IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch.

Analog wurde **3** mit konz. HCl und HOSO₂F in CH₂Cl₂ umgesetzt, wobei quantitativ (CO)₅ReCl (**4a**) bzw. (CO)₅ReOSO₂F (**4b**)¹⁸⁾ entstehen. Die Produkte **4a, b** wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

CAS-Registry-Nummern

1: 107743-83-9 / **2**: 107969-77-5 / **3**: 107969-18-6 / **4a**: 14099-01-5 / **4b**: 97295-59-5 / (OC)₅ReFBF₃: 78670-75-4 / (CH₃)₃-SnC≡CCH₃: 1692-19-9 / (CH₃)₃SnC≡CSn(CH₃)₃: 2117-50-2 / (CH₃)₃SiC≡CH: 1066-54-2

¹¹⁾ XXXI. Mitteilung: W. Sacher, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 895.

²⁾ R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **47** (1982) 89.

³⁾ ^{3a)} A. Sebald, B. Wrackmeyer, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 45; A. Furlani, S. Licoccia, M. V. Russo, A. Chiesi Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2197; P. O. Nubel, T. L. Brown, *Organometallics* **3** (1984) 29; A. M. Van den Bergen, R. L. Elliott, C. J. Lyons, K. P. Mackinnon, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **297** (1985) 361; A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. Mc Ewan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2121; M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1771; S. P. Deraniyagala, K. R. Grundy, *Organometallics* **4** (1985) 424; M. I. Bruce, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Swincer, *ibid.* **4** (1985) 501; K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *ibid.* **4** (1985) 2062; D. H. Berry, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7181; G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 463; H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 49; M. I. Bruce, P. A. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *ibid.* **303** (1986) 417; G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 372; G. K. Anderson, G. J. Lumetta, *Inorg. Chim. Acta* **118** (1986) L9; M. L. Valin, D. Moreiras, X. Solans, *Acta*

Crystallogr., Sect. C, **42** (1986) 977. — ^{3b)} M. Cowie, S. J. Loeb, *Organometallics* **4** (1985) 852.

⁴⁾ G. A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Coll, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C43.

⁵⁾ ^{5a)} M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 356. — ^{5b)} N. A. Ustynyuk, V. N. Vinogradova, P. V. Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1982**, 682 [*Chem. Abstr.* **97** (1982) 55962]; A. A. Koridze, O. A. Kizas, N. E. Kolobova, V. N. Vinogradova, N. A. Ustynyuk, P. V. Petrovskii, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1158.

⁶⁾ O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2311; G. A. Carriedo, V. Riera, D. Miguel, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) C17; D. Miguel, V. Riera, *ibid.* **293** (1985) 379.

⁷⁾ A. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4948.

⁸⁾ R. Nast, U. Kirner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **330** (1964) 311; R. Nast, P. Schneller, A. Hengefeld, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) 273.

⁹⁾ R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 411.

¹⁰⁾ H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1220.

¹¹⁾ M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, M. L. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 701.

¹²⁾ C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 767.

¹³⁾ A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1156; **40** (1985) 1481; *J. Organomet. Chem.* **304** (1986) 271; A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, *ibid.* **311** (1986) 233.

¹⁴⁾ H. C. Clark, R. J. O'Brien, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1020.

¹⁵⁾ B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466.

¹⁶⁾ W. Beck, M. J. Schweiger, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 889.

¹⁷⁾ **3** entsteht nicht bei der Umsetzung von Na₂C₂ oder Li₂C₂ mit Re(CO)₅FBF₃ (nach Versuchen von Dr. K. Raab, Universität München). Die Reaktion von Na₂C₂ oder Li₂C₂ mit Mn(CO)₅Br liefert Mn₂(CO)₁₀ (M. C. Manning und W. C. Trogler, *Inorg. Chim. Acta* **50** (1981) 247).

¹⁸⁾ S. P. Mallela, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2969.

¹⁹⁾ K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* **25**, im Druck.

[20/87]