

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

LXXIII*. ACYLIERUNGEN AN CYCLOPENTADIENYL-RHENIUM-TRICARBONYL UND CYCLOPENTADIENYL-TECHNETIUM-TRICARBONYL

ERNST OTTO FISCHER UND WERNER FELLMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, München,
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule
München (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. April 1963)

In der Chemie der Aromaten-Metall- π -Komplexe zählt die Friedel-Crafts-Acylierung zu den wichtigsten Darstellungsmöglichkeiten von ringsubstituierten Verbindungen. Ausser von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^2$ sind bisher von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ sowie von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2$ und einigen seiner Derivate Ketone auf diese Weise erhalten worden**.

Im eigenen Arbeitskreis wurden in diesem Zusammenhang bei Acylierungen von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ interessante Reaktivitätsabstufungen gegenüber $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gefunden¹. Während sich von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ glatt Mono- und heteroannulare Diacyl-Derivate gewinnen lassen, bilden sich bei $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ unter gleichen Bedingungen bevorzugt monosubstituierte Produkte. Von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ schliesslich konnten bisher überhaupt nur Mono-acylverbindungen gefasst werden. Die Bereitschaft zur elektrophilen Substitution sinkt offensichtlich mit Schwerkwerden des Zentralmetalls ab. Wir deuten dies vorerst mit der damit konform anwachsenden Verstärkung der Metall-Ring-Bindung und der dann zugleich sich verringernden π -Elektronendichte in den Ringen.

Ähnlich wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ lässt sich auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in vorzüglichen Ausbeuten von ~60% acetylieren und benzoylieren^{5,6,7}. Die Derivate sind an der Luft stabile, kristalline Verbindungen. Dies legte den Gedanken nahe, nun auch sein höchstes Homologes, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ ^{8,9}, nochmals ähnlich vergleichend auf eine Veränderung der Substitutionsbereitschaft zu überprüfen. Qualitativ sollte ferner auch das erst kürzlich dargestellte Zwischenglied $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tc}(\text{CO})_3$ ¹⁰ in die Untersuchungen mit einbezogen werden, obwohl durch die Kostspieligkeit des Metalls hier vergleichende Ansätze vorerst ausgeschlossen waren.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Für die benötigten umfangreicheren Mengen des Ausgangsmaterials $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ erwiesen sich die bisherigen Darstellungsverfahren bezüglich Ausbeute und Reinheit des Produkts als wenig befriedigend. Bei seiner Darstellung aus $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ unter CO-Druck bei 225° wurde es früher als gelbe Verbindung vom Schmp. 111–114° beschrieben

* LXXII. Mitteilung. S. Ref. 1.

** Vgl. Literaturüberblick².

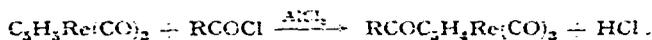
ben⁸, wogegen es, aus der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Dicyclopentadien gewonnen, als farblos und vom Schmp. 104–105° angegeben wird⁹. Wir wählten einen neuen Weg und setzten $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in siedendem Benzol mit einem grossen Überschuss an Natriumcyclopentadienyl um. Dabei entstand nach



$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ in 89% Ausbeute. Das sublimierte und abschliessend nochmals umkristallisierte, völlig farblose Produkt wurde durch Totalanalyse gesichert und zeigte einen Schmp. von 112°.*

Das neue Verfahren für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ erwies sich bei einigen Versuchen auch als vorzüglich geeignet zur Gewinnung von bisher unbekanntem Indenyl-rhenium-tricarbonyl $\text{C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3$. Durch Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit überschüssigem Natriumindenyl in siedendem Benzol liess es sich als im Hochvakuum bei ca. 90° sublimierende, hellgelbe, fast farblose Verbindung vom Schmp. 89° isolieren.

Für den das eigentliche Problem bildenden Reaktivitätsvergleich zwischen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurden bei den nachfolgenden Acylierungen die seinerzeit bei der Mn-Verbindung gewählten Molverhältnisse $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_3:\text{RCOCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1.2:2$ wieder sorgfältig eingehalten und auch sonst auf gleiche Bedingungen geachtet. Zugrunde gelegt wurde eine Reaktionsfolge gemäss



Wir liessen zunächst Benzoylchlorid mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ und AlCl_3 in siedendem Schwefelkohlenstoff 4 Stunden miteinander reagieren. Es entstand bald eine leuchtend orangerote Lösung, aus der nach Solvolyse mit Methanol und weiterer Aufarbeitung monosubstituiertes Benzoyl-cyclopentadienyl-rhenium-tricarbonyl als Rohprodukt in 41%-iger Ausbeute gewonnen werden konnte. Bei analoger Versuchsführung waren demgegenüber früher 93% Ausbeute an $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ erhalten worden⁵. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ zuletzt in Form derber, farbloser, licht- und luftbeständiger Kristalle vom Schmp. 101° gefasst. Sie lösen sich gut in allen üblichen organischen Solvenzien.

Wählte man für die Acetylierung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ wiederum die gleichen Bedingungen wie früher für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, so sank auch hier die Ausbeute an Acetylcyclopentadienyl-rhenium-tricarbonyl bis auf 43% ab. $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ war seinerzeit in 88% Ausbeute erhalten worden⁵. Die farblosen, licht- und luftbeständigen Kristalle von $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ schmelzen bei 78°. In Lösung ist der Komplex lichtempfindlich, weshalb man bei seiner Darstellung zweckmässigerweise unter Lichtausschluss arbeitet.

Aus diesen Ergebnissen bei der Benzoylierung und Acetylierung folgern wir, dass auch der Fünfring in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ durchaus noch aromatische Reaktivität im Sinne einer Bereitschaft zu elektrophilen Substitutionen zeigt. Diese ist jedoch gegenüber $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ erheblich schwächer. Damit ergeben sich beim Gang zum höheren Homologen recht ähnliche Verhältnisse wie bei dem Paar $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Die in beiden Vergleichsfällen sich schliesslich in der Farbaufhellung von gelb bzw. orange nach

* Anmerkung bei der Korrektur: Unabhängig berichteten vor kurzem auch A. N. NESMEYANOV und Mitarbeiter über eine ebensolche Synthese, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1963) 192.

farblos anzeigende Verfestigung der Metall-Ring-Bindung, die auch in den Symmetrie-Kraftkonstanten $C_5H_5Mn(CO)_3$ 2.40 mdyne/Å, $C_5H_5Re(CO)_3$ 3.41 mdyne/Å bzw. $Fe(C_5H_5)_2$ 2.7 mdyne/Å, $Os(C_5H_5)_2$ 2.8 mdyne/Å zum Ausdruck kommt¹¹, führt zur Abminderung der aromatischen Reaktivität der Ringe hinsichtlich elektrophiler Substitutionen. Ein Vergleich bezüglich ihrer nucleophilen Substitutionsbereitschaft, die sich bei $Fe(C_5H_5)_2$ und $Os(C_5H_5)_2$ bei Metallierungen mittels Lithiumbutyl folgerichtig in umgekehrter Reihenfolge fand, lässt sich bei beiden Cyclopentadienyl-metall-carbonyle nicht durchführen, da hier sofort Reaktion an den Carbonylgruppen einsetzt.

An Hand der am Mn- und Re-Komplex gewonnenen Erfahrungen wurde sodann auch noch die Acylierung von $C_5H_5Tc(CO)_3$ versucht. Die Schwierigkeit bestand hier jedoch von vornherein darin, dass das Ausgangsmaterial nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung stand. Zudem mussten wegen der β -Aktivität des ⁹⁹Tc besondere Vorsichtsmassnahmen ergriffen werden. Die Arbeiten wurden daher weitestgehend in einer "glove box" durchgeführt.

Da vergleichbare Reaktionsbedingungen sich vorerst nicht ermöglichen liessen, wählten wir hier einen etwas modifizierten Reaktionsweg. Wir liessen $C_5H_5Tc(CO)_3$ in Schwefelkohlenstoff gelöst, allmählich zu einer gekühlten Mischung von Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff tropfen und erwärmten das Reaktionsgemisch anschliessend nur kürzere Zeit auf Rückfluss. Nach Solvolyse und weiterer Aufarbeitung wurde Benzoyl-cyclopentadienyl-technetium-tricarbonyl durch Chromatographie und anschliessende Sublimation rein als farblose Verbindung vom Schmp. 87° erhalten.

Wenn damit auch für $C_5H_5Tc(CO)_3$ noch keine Reaktivitätsvergleiche, wie etwa zuvor bei der Re-Verbindung, gezogen werden können, so steht mit der gelungenen Benzoylierung doch prinzipiell die Substitutionsmöglichkeit des Ringes über Acylierungen in einer Friedel-Crafts-Reaktion auch hier fest. Eine mehr zu $C_5H_5Re(CO)_3$ als $C_5H_5Mn(CO)_3$ liegende Mittelstellung in der aromatischen Reaktivität dürfte zu erwarten sein.

Im folgenden wurden die neuen Verbindungen hinsichtlich ihrer Konstitution spektroskopisch noch weiter abgesichert.

PMR- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN**

(a) Benzoyl-cyclopentadienyl-rhenium-tricarbonyl

Das IR-Spektrum der Verbindung wurde in einer Nujol/Hostafion-Aufschlammung vermessen. Die ν -C-O-Schwingungen liegen bei 2037, 1946 und 1916 cm^{-1} . Sie sind gegenüber dem Ausgangsprodukt $C_5H_5Re(CO)_3$ leicht nach höheren Frequenzen verschoben und spalten auf, was neben Kristallfeld-Einflüssen auch auf eine Wechselwirkung zwischen Keto-CO und Carbonyl-CO zurückzuführen sein dürfte. Diese Aufspaltung tritt bei der Verbindung des Rheniums, wie auch der des Technetiums stärker in Erscheinung als beim analogen Komplex des Mangans. Die Keto-CO-Bande des $C_6H_5COC_5H_4Re(CO)_3$ liegt bei 1639 cm^{-1} . Sie ist bei allen drei Verbindungen konstant

* Herrn Priv. Dozent Dr. F. BAUMGÄRTNER, Inst. f. Radiochemie der Techn. Hochschule München, sind wir für den von ihm zur Verfügung gestellten Arbeitsplatz an der Reaktorstation Garching sowie für zahlreiche wertvolle Ratschläge sehr zu Dank verbunden.

** Herrn Priv. Dozent Dr. H. P. FRITZ (IR) und Dipl. Chem. C. G. KREITER (PMR) sei für Auswertung und Diskussion herzlichst gedankt.

innerhalb der Fehlergrenzen, was auf eine praktisch gleiche elektronische Beanspruchung des Substituenten schliessen lässt. Zugleich ist zu ersehen, dass die Keto- ν -C-O-Schwingungen der drei $C_6H_5COC_5H_4Me(CO)_3$ -Komplexe tiefer liegen als die der Diaryl-ketone. Sie bewegen sich in der Grössenordnung der Benzoyl-Ferrocene und -Ruthenocene.

Die Gültigkeit der "9,10 μ -Regel", wonach die Banden bei *ca.* 1100 und 1000 cm^{-1} , d.h. bei 9 und 10 μ wegfallen, sobald die C_5H_5 -Liganden Substituenten tragen, findet sich auch hier bestätigt. Bei 1451, 1362, 719 und 690 cm^{-1} erscheinen die Phenylbanden, bei 836 und 852 cm^{-1} tritt die ν_{CH} des C_5H_5 -Liganden auf, bei 1410 cm^{-1} seine ω_{CC} -Frequenz.

Das in Aceton aufgenommene PMR-Spektrum lässt sich in zwei Teilprobleme überführen:

(α) *Die 5 Phenylprotonen.* Da der Sechsring keine Komplexbindung eingeht, müssen die Protonensignale in dem Gebiet zu beobachten sein, in dem normalerweise Phenylprotonen erscheinen. Dies ist der Fall. Bei 471 Hz (rel. TMS, Bandenmitte) wird mit der rel. Intensität 2 das Signal der beiden zur Carbonylgruppe orthoständigen Protonen festgestellt. Die Signale der meta- und paraständigen Protonen erscheinen bei etwa 456 Hz als strukturierte Bande mit der Intensität 3.

(β) *Die 4 Cyclopentadienylprotonen.* Monosubstitution im Fünfring bewirkt die Entstehung zweier voneinander verschiedener Protonensorten. Theoretisch ist also ein A_2B_2 -Spektrum für die Cyclopentadienylprotonen zu erwarten. Tatsächlich erscheinen bei 378 und 348 Hz zwei Triplets mit den Intensitäten 2 und 2, genauer Quintetts, jedoch ist die Lage der zwei sehr kleinen, zwischen den drei starken Banden liegenden Signale nicht mehr genau zu bestimmen.

Da die Benzoylgruppe ein "elektronenziehender" Substituent ist, ist das Signal bei 378 Hz den ihr direkt benachbarten zwei Protonen, und das bei 348 Hz den beiden restlichen Fünfringprotonen zuzuschreiben.

Die relative Lage der Signale spricht eindeutig für die Komplexbildung durch den Fünfring.

(b) *Acetyl-cyclopentadienyl-rhenium-tricarbonyl*

Das IR-Spektrum der Verbindung wurde an einem KBr-Pressling aufgenommen. Die ν -C-O-Banden treten bei 2033 und 1919 cm^{-1} auf. Die Keto-CO-Schwingung erscheint bei 1686 cm^{-1} eindeutig im Bereich der ν_{CO} von Arylketonen. Für den C_5H_5 -Liganden charakteristische Absorptionsmaxima finden sich u.a. bei 3115 und 1412 cm^{-1} , während bei 1453 cm^{-1} eine asymm. und bei 1364 cm^{-1} eine symm. CH_2 -Deformationsschwingung auftritt. Das Absorptionsmaximum bei 2933 cm^{-1} ist einer CH_3 -Valenzschwingung zuzuordnen. Die "9,10 μ -Regel" konnte nicht überprüft werden, da bei 1114 cm^{-1} Eigenabsorption des Substituenten (Acetylgruppe) auftritt.

PMR-Spektrum (in CS_2): Ähnlich wie bei der entsprechenden Benzoylverbindung erscheinen die Signale der 4 Fünfringprotonen als ausgeprägtes A_2B_2 -System. Bei 359 und 326 Hz links von TMS bei 60 MHz können zwei sich zueinander symmetrisch verhaltende Triplets mit den relativen Intensitäten 2:2 beobachtet werden. Hierbei ist unter Berücksichtigung der "elektronenziehenden" Wirkung der Acetylgruppe das Triplett bei 359 Hz den beiden der Acetylgruppe unmittelbar benachbarten Protonen, das Triplett bei 326 Hz den beiden anderen Protonen zuzuschreiben. Das Signal der drei Methylprotonen der Acetylgruppe erscheint völlig erwartungsgemäss als eine

scharfe Resonanzlinie bei 137.5 Hz. Ihre Lage entspricht der von normalen Acetylgruppen.: Beispielsweise erscheint das Methylsignal von Acetophenon bei 155 Hz.

(c) *Indenyl-rhenium-tricarbonyl*

Das IR-Spektrum der Verbindung wurde an einem KBr-Pressling aufgenommen. Die Absorptionsmaxima der ν -C-O-Schwingungen liegen bei 2024 und 1908 cm^{-1} . Durch Vergleich mit Diindenyl-Verbindungen¹² kann sicher ein Indenyl-Ligand angenommen werden. Es treten ähnlich charakteristische Veränderungen auf wie zwischen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$.

PMR-Spektrum (in CS_2):

(α) *Die 4 Protonen des 6-Rings.* Nimmt man die Lage des Zentralmetalls als in der zur Indenyl-Ebene senkrecht stehenden Spiegelebene befindlich an, so wird man zwei verschiedene Protonensorten im 6-Ring erwarten. Das Spektrum zeigt damit völlig im Einklang ein A_2B_2 -Bandensystem bei 446 und 426 Hz (Bandenmitten, rel. zu i.TMS bei 60 MHz) mit den Intensitäten 2 und 2. Die Lage deutet darauf hin, dass der 6-Ring in keine unmittelbare Wechselwirkung mit dem Zentralmetall tritt.

(β) Gilt die Annahme bezüglich der Lage des Zentralmetalls zur Indenyl-Molekülebene, so wird man für die 3 Protonen des 5-Rings ein AB_2 -Bandensystem erwarten. Bei 342 Hz erscheint auch ein Multiplett mit der Intensität 3, welches unschwer als AB_2 -System erkannt werden kann. Die Struktur entspricht weitgehend dem Fall, wenn die Differenz der chemischen Verschiebungen der Protonen A und B halb so gross ist wie die Kopplungskonstante zwischen den Protonen A und B. Die chemische Verschiebung der Fünfringprotonen spricht für eine Bindung Fünfring-Metall.

(d) *Benzoyl-cyclopentadienyl-technetium-tricarbonyl*

Das IR-Spektrum der Verbindung wurde in einer Nujol/Hostafloer-Aufschlammung aufgenommen. Die ν -C-O-Banden werden wie bei der analogen Rhenium-Verbindung aufgespalten, was wohl ebenso wie dort zu erklären ist. Sie erscheinen bei 2045, 1961 und 1923 cm^{-1} . Bei 1637 cm^{-1} tritt die Keto-CO-Bande auf. Bei 1454, 1364, 719 und 690 cm^{-1} zeigt der Phenylring Absorptionsmaxima, während die γ CH-Schwingungen bei 853 und 830 cm^{-1} liegen. Die Bande bei 1411 cm^{-1} ist der C_5H_5 - ω CC-Schwingung zuzuordnen. Auch durch diese Verbindung wird wieder die Gültigkeit der "9,10 μ -Regel" bestätigt. Bemerkenswert ist noch die vorzügliche Übereinstimmung der Spektren von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_5\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{COC}_5\text{H}_4\text{Tc}(\text{CO})_3$.

Wegen der äusserst geringen Mengen konnte von der Verbindung kein PMR-Spektrum aufgenommen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$

In einen 100-ml-Kolben mit N_2 -Ansatz bringt man unter Stickstoff 4.0 g (11.1 mMol) feinerriesenes $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}^{13}$ und einen grossen Überschuss an NaC_5H_5 , etwa 3.0 g (34.1 mMol) ein. Dann gibt man unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer 50 ml absolutes, N_2 -gesättigtes Benzol zu und setzt einen Rückflusskühler mit Hg-Ventil auf. Die Schliffverbindung zwischen Kolben und Kühler wird am besten durch eine Teflonmanschette abgedichtet. Man erwärmt die farblose Suspension über Nacht (ca.

15 Stdn.) auf Rückfluss. Nach Abkühlen filtriert man den gesamten Kolbeninhalt durch eine G₃-Fritte mit staubfeinem CaCO₃ als Filterhilfe in ein Schlenkrohr, wäscht zweimal mit einigen ml Benzol nach und zieht das fast farblose Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab. Zurück bleibt das gewünschte Produkt, das im Hochvakuum getrocknet wird. Seine weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation im Hochvakuum bei ca. 60° oder besser durch Umkristallisation aus *n*-Hexan. Man erhält so die Verbindung in derben, farblosen, luftbeständigen Kristallen vom Schmp. 112°. Ausbeute 3.3 g entspr. 89% d.Th. bez. auf Re(CO)₅Cl. (Gef.: C, 28.73; H, 1.58; O, 14.30; Re, 56.20; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 340. C₃H₇O₃Re ber.: C, 28.65; H, 1.50; O, 14.31; Re, 55.54%; Mol.-Gew., 335.4)

(2) C₃H₇Re(CO)₃

Zur Darstellung des C₃H₇Re(CO)₃ verfährt man, wie unter (1) beschrieben und lässt 800 mg (2.2 mMol) Re(CO)₅Cl mit 2.0 g (14.5 mMol) Na-Indenyl in 25 ml Benzol unter 15-stündigem Kochen unter Rückfluss reagieren. Man arbeitet wie dort auf und erhält nach Sublimation im Hochvakuum bei ~ 90° und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan das Produkt in Form hellgelber, fast farbloser, luftbeständiger Kristalle vom Schmp. 89°. Die Ausbeute beträgt 680 mg entspr. 80% d.Th. bez. auf Re(CO)₅Cl. (Gef.: C, 37.51; H, 1.80; O, 12.10; Re, 48.50; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 370. C₁₂H₇O₃Re ber.: C, 37.39; H, 1.83; O, 12.45; Re, 48.33%; Mol.-Gew., 385.5.)

(3) C₆H₅COC₂H₄Re(CO)₃

In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit Magnetrührer und N₂-Ansatz versehen ist, löst man unter Stickstoff 1 g (3.0 mMol) C₃H₇Re(CO)₃ in 50 ml wasserfreiem Schwefelkohlenstoff. Anschliessend gibt man 0.41 ml (3.6 mMol) Benzoylchlorid und 790 mg (5.9 mMol) AlCl₃ zu und setzt einen Rückflusskühler mit Hg-Ventil auf. Die Lösung ist zunächst gelb, verfärbt sich jedoch beim Erwärmen auf Rückfluss bald leuchtend orangerot. An der Kolbenwand setzt sich ein tieferer Niederschlag ab. Nach 4 Stdn. lässt man abkühlen und solvolysiert das Produkt schonend, indem man unter Eiskühlung und Rühren 30 ml Methanol in die Reaktionsmischung eintropft. Es bilden sich zwei klare gelbe Schichten. Die untere CS₂-Schicht trennt man ab, während die Methanollösung mit verd. 2N HCl angesäuert und dreimal mit CS₂ ausgeschüttelt wird. Die gesamten Schwefelkohlenstofflösungen vereinigt man in einem Schlenkrohr und zieht darin das Lösungsmittel ab. Alle diese Operationen erfolgen zweckmässigerweise unter N₂-Schutz, da das entstehende Produkt in Lösung etwas luftempfindlich ist. Es bleibt ein zähflüssiger grüngelber Rückstand zurück. Die anschliessende Reinigung durch HV-Destillation erfolgt am besten, indem man das Schlenkrohr horizontal in einen elektrisch beheizbaren Ofen bis etwa zur Hälfte einführt, so dass sich das Destillat an den kälteren Teilen des Rohres niederschlagen kann. Ab ca. 90° destilliert eine fast farblose Flüssigkeit mit schwachem Stich nach Grüngelb, die bald zu Kristallen erstarrt. Ausbeute 540 mg entspr. 41% bez. auf C₃H₇Re(CO)₃.

Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 101°. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich und in festem Zustand licht- und luftbeständig. (Gef.: C, 41.08; H, 2.02; O, 14.60; Re, 42.30; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 432. C₁₅H₉O₂Re ber.: C, 40.99; H, 2.05; O, 14.56; Re, 42.39%; Mol.-Gew., 439.6.)

(4) $CH_3COC_5H_4Re(CO)_3$

In der unter (3) beschriebenen Apparatur werden 1 g (3.0 mMol) $C_5H_5Re(CO)_3$, 0.25 ml (3.6 mMol) Acetylchlorid und 795 mg (6.0 mMol) wasserfreies $AlCl_3$ in 30 ml CS_2 durch vierstündiges Kochen unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Man arbeitet wie unter (3), jedoch zweckmässigerweise unter Lichtausschluss, auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein zähflüssiger dunkelbrauner Rückstand, den man im Hochvakuum destilliert. Bei 90–130° geht eine gelblich grüne Flüssigkeit über, die zu Kristallen erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 480 mg, entspr. 43 % d.Th. bez. auf $C_5H_5Re(CO)_3$. Sehr rein, in Form farbloser Kristalle, erhält man die Verbindung durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan. Schmp. 78°. Sie ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich und in festem Zustand licht- und luftbeständig. (Gef.: C, 32.00; H, 1.80; O, 17.20; Re, 49.10; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 366. $C_{10}H_7O_4Re$ ber.: C, 31.82; H, 1.87; O, 16.95; Re, 49.36 %; Mol.-Gew. 377.5.)

(5) $C_6H_5COC_5H_4Tc(CO)_3$

Zur Darstellung des $C_6H_5COC_5H_4Tc(CO)_3$ bedient man sich einer Apparatur, die aus einem 80-ml-Kolben mit N_2 -Ansatz, einem Tropftrichter und einem Magnetrührgerät mit Heizplatte besteht. Sämtliche Operationen erfolgen unter Stickstoff, weitestgehendem Lichtausschluss und unter Beachtung der im Umgang mit radioaktiven Substanzen nötigen Vorsichtsmaßnahmen. Im Kolben vereint man unter Eiskühlung und Rühren 140 mg (1.05 mMol) staubfeines $AlCl_3$ und 0.07 ml (0.61 mMol) Benzoylchlorid mit 5 ml CS_2 . Dazu lässt man allmählich eine Lösung von 80 mg (0.32 mMol) $C_5H_5Tc(CO)_3^{10}$ in 5 ml CS_2 tropfen und rührt ca. 20 Min. bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel verfärbt sich dabei hellgelb. Dann ersetzt man den Tropftrichter durch einen Rückflusskühler mit Hg-Ventil, erwärmt vorsichtig 40 Min. auf Rückfluss und leitet zugleich ständig einen schwachen N_2 -Strom durch die Apparatur. An der Kolbenwand setzt sich ein roter Niederschlag ab. Nach Abkühlen verdünnt man mit 10 ml CS_2 und solvolysiert das Reaktionsgemisch vorsichtig unter Eiskühlung und Rühren mit 5 ml Methanol, die man aus einem Tropftrichter zutropfen lässt. Es bilden sich zwei klare gelbe Schichten. Der Tropftrichter wird durch einen Kernaufsatz mit Hahn ersetzt, wodurch der Kolben als Scheidetrichter zu verwenden ist. Die schwerere CS_2 -Schicht wird in ein Schlenkrohr abgelassen, die Methanolschicht mit verd. HCl schwach angesäuert und noch zweimal mit je 1 ml CS_2 extrahiert. Die im Schlenkrohr vereinten CS_2 -Lösungen werden mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Dann verbindet man das Schlenkrohr mit einem Gefäss zum Einkondensieren des Lösungsmittels und legt an die ganze Apparatur Vakuum an. Man schliesst den Hahn am Schlenkrohr und kondensiert mit flüssigem Stickstoff im geschlossenen System das gesamte Lösungsmittel in das vorgelegte Gefäss um. Gegen Ende erwärmt man das Schlenkrohr schwach mit einem Fön. Zurück bleibt ein hell orangebraunes Produkt von öliger Konsistenz.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 2 ml Benzol gelöst und über neutrales Al_2O_3 (Produkt der Fa. Woelin, Eschwege) der Aktivitätsstufe III mit Benzol chromatographiert (Säulendurchmesser 1.7 cm, Füllhöhe 22 cm). Es bleibt eine braune Zone zurück, die sich allmählich hellviolett verfärbt. Da $C_6H_5COC_5H_4Tc(CO)_3$ farblos ist, wird es am besten mit dem Geigerzähler nachgewiesen. Hierzu bringt man das Zählrohr so am Ende der Säule an, dass die Lösung aus der Säule dicht am Zählrohr vorbei in ein Schlenkrohr tropft. Dabei lässt man den Tropfen ständig vom Schlenkrohr

her Stickstoff entgegenströmen. Ca. 12 ml zeigen starke Aktivität. Sie werden getrennt aufgefangen. Nach Abziehen des Benzols und Trocknen im Hochvakuum bleibt das farblose kristalline Produkt in guter Ausbeute von ~ 50% zurück. Zur weiteren Reinigung wird es ab ca. 70° im Hochvakuum sublimiert. Schmp. 87.5°. (Gef.: C, 51.53; H, 2.20. C₁₅H₉O₄Tc ber.: C, 51.15; H, 2.58%.)

DANK

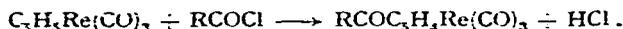
Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Cyclopentadienyl-rhenium-tricarbonyl, für das eine neue Darstellung gemäss



entwickelt wurde, zeigt wie C₅H₅Mn(CO)₃, jedoch nach Vergleichsversuchen erheblich abgeschwächt, in CS₂ bei Anwesenheit von AlCl₃ Bereitschaft zu Ringacylierungen gemäss



Darstellung, Eigenschaften, IR- und PMR-Spektren von CH₃COC₅H₄Re(CO)₃ und C₆H₅COC₅H₄Re(CO)₃ werden beschrieben.

Im orientierenden Kleinversuch konnte Cyclopentadienyl-technetium-tricarbonyl ganz ähnlich zu C₆H₅COC₅H₄Tc(CO)₃ umgesetzt werden.

Nach dem eingangs erwähnten Verfahren wurde ferner farbloses Indenyl-rhenium-tricarbonyl gemäss



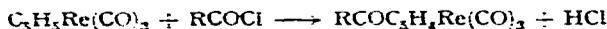
erstmals erhalten und näher charakterisiert.

SUMMARY

Cyclopentadienylrhenium tricarbonyl can be obtained through the reaction



Comparative studies show that its readiness to undergo acylation in the ring ligand in presence of AlCl₃ according to



is lessened compared with C₅H₅Mn(CO)₃.

Preparation, properties, IR and NMR spectra of CH₃COC₅H₄Re(CO)₃ and C₆H₅COC₅H₄Re(CO)₃ are described.

In an orienting small-scale run cyclopentadienyltechnetium tricarbonyl quite similarly yielded $C_6H_5COC_5H_4Tc(CO)_3$.

Using the first-mentioned method colourless indenylrhenium tricarbonyl was obtained for the first time according to



It is characterized in detail.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2451.
- 2 R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM UND M. C. WHITING, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3458.
- 3 K. PLESSKE, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 301, 347.
- 4 M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER UND H. GRUBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 76.
- 5 E. O. FISCHER, Vortrag, Division of Inorganic Chemistry, 133rd Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, Calif., 13.-18.4.1958; E. O. FISCHER UND K. PLESSKE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2719.
- 6 J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN UND M. KLOVE, Division of Organic Chemistry 134th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., 7.- 12.9.1958; J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN UND M. KLOVE, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2995.
- 7 F. A. COTTON UND J. R. LETO, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 3168.
- 8 R. L. PRUETT UND E. L. MOREHOUSE, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 9So.
- 9 M. L. H. GREEN UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4314.
- 10 CH. PALM, E. O. FISCHER UND F. BAUMGÄRTNER, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 156.
- 11 H. P. FRITZ, Habilitationsschrift, Universität München, 1962.
- 12 R. SCHNEIDER, Dissertation, Universität München, 1962.
- 13 W. HIEBER, R. SCHUH UND H. FUCHS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 248 (1941) 243.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 191-199