

## Insertionsreaktionen von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium mit monosubstituierten Acetylenen

G.E. Herberich\* und W. Barlage

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1,  
 D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Januar 1987)

### Abstract

Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  undergoes stereospecific *trans* insertion reactions when treated with monosubstituted acetylenes  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}, \text{CF}_3$ ). The *cis* alkenyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-(Z)\text{-CH=CHR}]$  thus formed isomerize thermally or under acid catalysis to produce the *trans* isomers  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-(E)\text{-CH=CHR}]$ . When  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  adds to  $\text{HC}\equiv\text{CCOMe}$  only the *trans* isomer is observed. The regioselective  $\beta$ -addition of  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  contrasts with the  $\alpha$ -addition of  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  and  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ . The insertion of acetylenes  $\text{HC}\equiv\text{CR}'$  into the metal-carbon bond of some alkenyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-(E)\text{-CH=CHR}]$  affords butadienyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-\{(1E,3E)\text{-CH=CHR}'\text{CH=CHR}\}]$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{COMe}, \text{CO}_2\text{Me}$ ). The (*E,E*)-configuration of these compounds is deduced from  $^3J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  coupling constants.

### Zusammenfassung

Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  reagiert mit den monosubstituierten Acetylenen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}, \text{CF}_3$ ) stereospezifisch unter *trans*-Insertion. Die gebildeten *cis*-Alkenyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-(Z)\text{-CH=CHR}]$  isomerisieren thermisch oder säurekatalysiert zu den *trans*-Isomeren  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-(E)\text{-CH=CHR}]$ . Bei der Addition von  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  an  $\text{HC}\equiv\text{CCOMe}$  wird nur das *trans*-Isomer beobachtet. Die regioselective  $\beta$ -Addition von  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  steht im Gegensatz zur  $\alpha$ -Addition von  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ . Die Insertion von Acetylenen  $\text{HC}\equiv\text{CR}'$  in die Metall-Kohlenstoff-Bindung einiger Alkenyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-(E)\text{-CH=CHR}]$  führt zu Butadienyl-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1-\{(1E,3E)\text{-CH=CHR}'\text{CH=CHR}\}]$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{COMe}, \text{CO}_2\text{Me}$ ). Die (*E,E*)-Konfiguration dieser Verbindungen wird aus  $^3J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten abgeleitet.

Die koordinativ gesättigten Metallocenhydride  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  reagieren mit den symmetrisch disubstituierten, elektronenarmen Acetylenen  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  mit  $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CF}_3$  und  $\text{CN}$  unter stereospezifischer *trans*-Insertion. Dabei werden gemäss Gl. 1 die entsprechenden  $\eta^1$ -[(*Z*)-alkenyl]-Komplexe gebildet [1].



(  $[\text{M}] = \text{Cp}_2\text{MoH}$  ,  $\text{Cp}_2\text{WH}$  ,  $\text{Cp}_2\text{Re}$  ;

$\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$  ,  $\text{CF}_3$  ,  $\text{CN}$  )

In Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten [1] beschreiben wir nun die Reaktion von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium mit monosubstituierten, elektronenarmen Acetylenen.

### Insertionen in die Rhenium-Wasserstoff-Bindung

Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium ( $\text{Cp}_2\text{ReH}$ ) reagiert mit  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CCF}_3$  und  $\text{HC}\equiv\text{CCOMe}$  unter Insertion. Um Zwischenstufen beobachten zu können und um die jeweils günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurden die Reaktanden in Toluol- $d_8$  unter  $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle stufenweise erwärmt. Unsere Beobachtungen, die wir im folgenden detailliert beschreiben, lassen sich summarisch durch Schema 1 wiedergeben.

$\text{Cp}_2\text{ReH}$  ist bereits von Dubeck und Schell 1964 mit Propiolsäuremethylester  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  umgesetzt worden. Dabei trat bei  $20^\circ\text{C}$  in Ethanol Reaktion ein: als Produkt wurde die *trans*-Alkenyl-Verbindung IIa beschrieben [2]. Wenn man die gleiche Reaktion in Benzol durchführt, beobachtet man  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nach einem Tag bei  $65^\circ\text{C}$  neben den Edukten zunächst die bisher unbekannt *cis*-Alkenyl-Verbindung Ia. Nach drei Tagen ist die Reaktion abgeschlossen; das Produkt der kinetischen Kontrolle Ia ist zum stabileren *trans*-Isomeren IIa umgelagert, die Isomeren Ia und IIa liegen im Verhältnis 3/1 vor. Bei längerem Erhitzen auf  $70^\circ\text{C}$  oder durch Katalyse von Trifluoressigsäurespuren bei Raumtemperatur oder beim Versuch der Chromatographie an Aluminiumoxid isomerisiert Ia vollständig zu IIa. Wegen dieser leichten Isomerisierbarkeit konnte Ia nicht in Substanz erhalten werden.

Cyanacetylen  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$  reagiert bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  mit  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  zum *cis*-Alkenyl-Komplex Ib, welcher sich bei  $80^\circ\text{C}$  langsam oder bei  $20^\circ\text{C}$  durch Säurekatalyse schnell in sein *trans*-Isomer IIB umwandelt. Die thermische Isomerisierung wird dabei durch Methanol oder Pyridin nicht wesentlich beeinflusst.

Die Umsetzung von Trifluorpropin  $\text{HC}\equiv\text{CCF}_3$  mit  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  liefert bei Raumtemperatur sehr langsam den *cis*-Alkenyl-Komplex Ic. Die Reaktion ist aber bei  $80^\circ\text{C}$  auch nach einem Tag noch nicht vollständig abgelaufen. Bei  $80$ – $90^\circ\text{C}$  erfolgt die langsame Isomerisierung zu IIC, die unter Säurekatalyse bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde vollständig ist.



Tabelle 1

<sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Komplexe Ia–Ic und IIa–IIId <sup>a</sup>

Komplex	H(1)	H(2)	<sup>3</sup> J <sub>12</sub> (Hz)	Cp	Me	Solvens
Ia	9.29d	7.13d	12.5	4.13s	3.59s(MeO)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
IIa	10.49d	6.51d	16	3.99s	3.66s(MeO)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Ib	8.76d	6.17d	12.5	4.04s		C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>
IIb	9.96d	5.25d	17.5	3.91s		C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>
Ic <sup>b</sup>	8.63dq <sup>c</sup>	6.50dq <sup>d</sup>	13	3.92s		C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>
IIc <sup>e</sup>	8.65dq <sup>f</sup>	5.84dq <sup>g</sup>	17	3.84s		C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>
IIId	10.49d	6.44d	16	4.67s	1.94s(MeCO)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a</sup> δ(<sup>1</sup>H)-Werte (ppm), gegen int. TMS, 80 MHz. <sup>b</sup> δ(<sup>19</sup>F) – 57.35 ppm gg. int. C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, d (<sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 9 Hz), in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>. <sup>c</sup> <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 0.6 Hz. <sup>d</sup> <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 9 Hz. <sup>e</sup> δ(<sup>19</sup>F) – 62.16 ppm gg. int. C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, dd (<sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 6 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 2 Hz), in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>. <sup>f</sup> <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 2 Hz. <sup>g</sup> <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F–<sup>1</sup>H) 6 Hz.

PhC≡CCOMe reagiert Cp<sub>2</sub>ReH auch bei mehrtägigem Erhitzen (110 °C) in Toluol nicht.

### Insertionen in die Rhenium–Kohlenstoff-Bindung

Die Alkenyl-Komplexe IIa und IIId reagieren mit überschüssigem Acetylen (HC≡CCO<sub>2</sub>Me bzw. HC≡CCOMe) zu den Butadienyl-Komplexen IIIa und IIIb (Schema 1). Diese Butadienyl-Verbindungen können prinzipiell durch Insertion des zweiten Acetylen-Moleküls in die Metall–C-Bindung [3–5] oder durch Insertion in die zum Metallatom β-ständige, olefinische C–H-Bindung [5–7] entstanden sein. Durch Umsetzung des mit Propiolsäuremethylester gebildeten Alkenyl-Komplexes IIa mit Butinon zum Butadienyl-Komplex IIIc wird bewiesen, dass hier formal eine *cis*-Insertion in die Metall–Kohlenstoff-Bindung erfolgt.

Die analoge Reaktion von Propiolsäuremethylester mit dem Alkenyl-Komplex IIId führt mit schlechter Ausbeute zum Butadienyl-Komplex IIIId, der jedoch nur unvollständig charakterisiert werden konnte.

Die Strukturen dieser Butadienyl-Komplexe lassen sich aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tabelle 2 und 3, Figur 1) ableiten. Die Zuordnung der olefinischen Protonen von IIIa–d stützt sich auf die Inkrementenmethode [8]. Die <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H)-Kopplungen zwischen den Carbonyl-Gruppen und den olefinischen H-Atomen sind kleiner als 10 Hz und damit auf *cis*-Kopplungen [1,9,10] zurückzuführen. Die (*E*)-Konfiguration der dem Metall benachbarten Doppelbindung wird durch die <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H)-Kopplung des olefinischen C-Atoms C(3) (Tabelle 3, Fig. 1) auch für die

(Fortsetzung s. S. 69)

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe IIIa–IIIId <sup>a</sup>

Komplex	H(1)	H(3)	H(4)	<sup>3</sup> J <sub>12</sub> (Hz)	Cp	MeO bzw. MeCO	Solvens
IIIa	10.68s	8.65d	7.26d	16.5	3.89s	3.54s, 3.51s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
IIIb	10.49s	7.90d	6.77d	16.5	4.42s	2.27s, 2.24s	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
IIIc	10.48s	8.00d	6.52d	16.5	4.42s	3.72s, 2.22s	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
IIIId	10.53s	8.11d	6.79d	16.5	4.40s	3.71s, 2.30s	CDCl <sub>3</sub>

<sup>a</sup> δ-Werte (ppm), gegen int. TMS, 80 MHz.

Tabelle 3

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe IIIa–IIIc <sup>a</sup>

Gruppe	IIIa $\delta$ (ppm) ( $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz))	IIIb $\delta$ (ppm) ( $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz))	IIIc $\delta$ (ppm) ( $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz))
Cp	72.6dquin ( $^1J$ 182, $^{2,3}J$ 6.5)	73.1dquin ( $^1J$ 182, $^{2,3}J$ 6.5)	73.1dquin ( $^1J$ 182, $^{2,3}J$ 6.5)
C(1)	170.7dd ( $^1J$ 147, $^3J$ 4) <sup>b</sup>	175.8d ( $^1J$ 141) <sup>c</sup>	171.4d ( $^1J$ 141) <sup>c</sup>
C(2)	139.7m ( $^3J$ 4, $^2J$ 2)	150.0s	149.6s <sup>c</sup>
C(3)	149.1dd ( $^1J$ 154, $^3J$ 11) <sup>b</sup>	147.1dd ( $^1J$ 153, $^3J$ 11)	148.4dd ( $^1J$ 155, $^3J$ 12)
C(4)	117.8dd ( $^1J$ 167, $^3J$ 3)	127.3d ( $^1J$ 161)	117.8d ( $^1J$ 167)
R'(CO)	164.6m (t: $^3J$ 8)	196.4m <sup>d</sup>	196.1m <sup>d</sup>
R'(CH <sub>3</sub> )	50.9q ( $^1J$ 146) <sup>b</sup>	28.2q ( $^1J$ 127)	28.0q ( $^1J$ 127) <sup>b</sup>
R(CO)	169.6m (d: $^3J$ 7, d: $^2J$ 3)	200.1m <sup>d</sup>	169.6m (d: $^3J$ 7, d: $^2J$ 2)
R(CH <sub>3</sub> )	51.0q ( $^1J$ 146) <sup>b</sup>	27.9qd ( $^1J$ 127, $^3J$ 2) <sup>b</sup>	51.4q ( $^1J$ 146) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Gemessen gg. int. TMS, 67.88 MHz, digitale Auflösung ca. 1 Hz, 298 K, IIIa in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, IIIb, c in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Bestimmt bei selektiver Entkopplung. <sup>c</sup> Weitere Kopplung bei "gated decoupling" nur als leichte Linienverbreiterung bemerkbar. <sup>d</sup> Auflösung auch bei selektiver Entkopplung und bei "gated decoupling" nicht ausreichend.

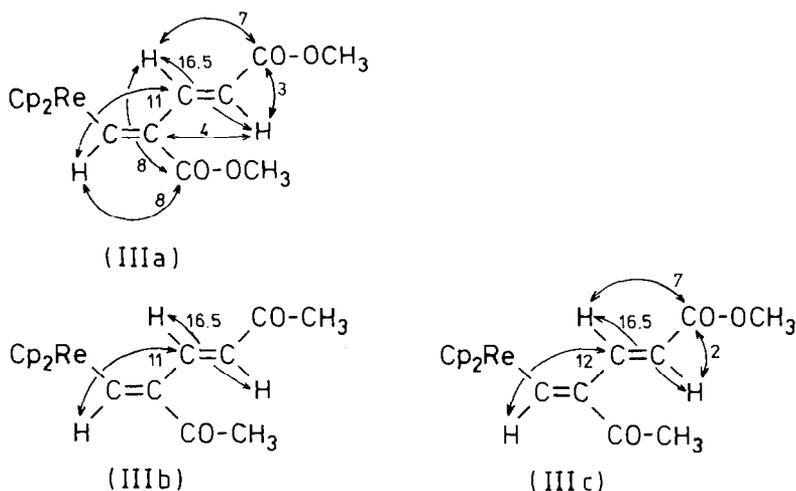


Fig. 1. Ausgewählte Kopplungskonstanten der Butadienyl-Komplexe IIIa–IIIc.

Tabelle 4  
Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex	Molmasse (g/mol)	MS <sup>a</sup> Temp. (°C)	$m/z$ ( $M_{rel}$ )	Analysen (Gef. (ber.) (%))		Farbe	Schmp. (°C)
				C	H		
Ib	ReC <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N	95	369(100)	42.21 (42.38)	3.29 (3.28)	orangefarben	146.5–147.5
IIb	ReC <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N	95	369(100)	42.30 (42.38)	3.32 (3.28)	orangefarben	157.5–138.5
Ic	ReC <sub>11</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub>	25	412(100)	38.08 (37.95)	3.06 (2.94)	orangefarben	44.5–45.5
IIc	ReC <sub>11</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub>	25	412(100)	38.12 (37.95)	3.09 (2.94)	orangefarben	122–124
IIId	ReC <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O	65	386(100), 42(100)	43.34 (43.62)	4.01 (3.92)	goldgelb	> 133 (Zers.)
IIIa	ReC <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub>	125	486(98), 317(100) <sup>b</sup>	44.41 (44.53)	4.04 (3.94)	dunkelrot	143–144
IIIb	ReC <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	135	454(34), 318(100)	47.41 (47.67)	4.38 (4.22)	dunkelrot	151–152.5
IIIc	ReC <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub>	50	470(62), 317(100) <sup>b</sup>	45.87 (46.04)	3.98 (4.08)	rotviolett	154–155
IIId	ReC <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub>	60	470(13), 317(100) <sup>b</sup>	—	—	dunkelrot	—

<sup>a</sup> Nominale Energie: 70 eV. <sup>b</sup> ReC<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. <sup>c</sup> Nicht gemessen.

Fälle bewiesen [11], in denen die Signale der Carbonyl-C-Atome nicht mehr aufgelöst werden konnten. Da im Fall von IIIId kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vorliegt, ist hier die (*E,E*)-Konfiguration zum Teil nur in Analogie zu IIIa–c angenommen.

Im Gegensatz zu Butinon und Propiolsäuremethylester reagiert überschüssiges Cyanacetylen mit  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  nicht unter Insertion in die Re–C-Bindung des zuerst gebildeten Alkenyl-Komplexes Ib, sondern unter Angriff an einem Cyclopentadienyl-Ring zu einem Produkt der Zusammensetzung  $\text{CpRe}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3)$  [12].

## Diskussion

Die Insertion von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  mit monosubstituierten und damit polarisierten Acetylenen  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3$ ) führt primär zu *cis*-Alkenyl-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{Re}[\eta^1\text{-(Z)-CH=CHR}]$ , die zu den thermodynamisch stabileren *trans*-Verbindungen isomerisierbar sind. In diesen drei Fällen folgt aus der Stereochemie der kinetisch kontrollierten Produkte, der *cis*-Alkenyl-Komplexe IIIa–c, eindeutig die Stereochemie der Reaktion: Es liegen *trans*-Insertionsreaktionen vor.

Bei der Reaktion mit Butinon ( $\text{R} = \text{COME}$ ) wird nur das *trans*-Isomer beobachtet. Allerdings isomerisieren polarisierte Alkene  $\text{XCH=CHY}$  umso leichter, je stärker die Polarisierung und die Konjugation mit X und Y ausgeprägt sind, wobei für die aktivierende Wirkung der Gruppe Y die Reihe  $\text{H} < \text{CN} < \text{CO}_2\text{Me} < \text{COME}$  gilt [13].



Für die *cis*-Alkenyl-Komplexe I zeigen unsere Befunde, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit den obigen Aussagen in der Reihe  $\text{CF}_3 < \text{CN} < \text{CO}_2\text{Me}$  zunimmt. Man darf daher durch Extrapolation annehmen, dass  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  auch mit Butinon primär zu einem *cis*-Alkenyl-Komplex, dem hypothetischen Id, reagiert, welches sofort zum thermodynamisch stabileren *trans*-Produkt IId isomerisiert. Damit gilt einheitlich, dass  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  mit aktivierten Acetylenen *trans*-Insertionsreaktionen eingeht, wie wir es für disubstituierte Acetylene bereits früher dargelegt haben [1].

Die Insertionsreaktionen der Metallocenhydride mit monosubstituierten Acetylenen zeigen eine uneinheitliche Regiochemie.  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  ergibt, wie oben ausgeführt,  $\beta$ -Insertionen. Dagegen zeigen die Dihydride  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$   $\alpha$ -Additionsreaktionen und liefern z.B. mit  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$  die Komplexe  $\text{Cp}_2\text{MH}[\eta^1\text{-}\{\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2\}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) [14], während die Zweitinsertionen dieser Komplexe mit  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$  wieder  $\beta$ -Insertionen sind [14]. Die Gründe für diese Unterschiede sind noch ungeklärt.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff; die Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften sauerstofffrei gemacht.

$\text{Cp}_2\text{ReH}$  [15] wurde nach der Literatur dargestellt [16]. Die präparativen und analytischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

*Umsetzung von Cp<sub>2</sub>ReH mit HC≡CCO<sub>2</sub>Me*

*(a) Bis(η-cyclopentadienyl)[η<sup>1</sup>-{(Z)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl}]rhenium (Ia)*

Die Umsetzung von Cp<sub>2</sub>ReH und HC≡CCO<sub>2</sub>Me in CD<sub>3</sub>CN oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 50–65 °C zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Bildung von Ia. Nach dreitägigem Erhitzen von 101 mg (0.32 mmol) Cp<sub>2</sub>ReH mit 30 μl (0.34 mmol) HC≡CCO<sub>2</sub>Me in 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ist das Cp<sub>2</sub>ReH vollständig umgesetzt und Ia und IIa liegen im Verhältnis 3/1 vor. Beim Versuch der Chromatographie an Kieselgel bei –30 °C isomerisiert Ia vollständig zu IIa. Fraktionierte Kristallisation aus Ether oder Hexan führte ebenfalls nicht zu reinem Produkt.

*(b) Bis(η-cyclopentadienyl)[η<sup>1</sup>-{(E)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl}]rhenium (IIa)*

1.50 g (4.7 mmol) Cp<sub>2</sub>ReH und 1.2 ml (8 mmol) HC≡CCO<sub>2</sub>Me in 15 ml Toluol werden 3 Tage auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand über Aluminiumoxid (neutral, 7% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (2/1) wird zuerst ein rotes Eluat mit 0.24 g (0.49 mmol; 10%) IIIa und anschliessend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein orangefarbenes Eluat mit 1.60 g (3.99 mmol; 84%) gelbbraunem IIa erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von IIa (in CDCl<sub>3</sub>) stimmen mit den Literaturangaben [2] überein.

*(c) [η<sup>1</sup>-{(1E,3E)-2,4-bis(methoxycarbonyl)-1,3-butadienyl}]bis(η-cyclopentadienyl)-rhenium (IIIa)*

120 mg (0.30 mmol) IIa werden mit 0.2 ml (2.3 mmol) HC≡CCO<sub>2</sub>Me in 2 ml Benzol 7 d bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Aluminiumoxid (neutral, 7% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Aus der ersten dunkelroten Fraktion erhält man 45 mg (93 μmol; 31%) dunkelrote Kristalle von IIIa, löslich in Benzol, leicht löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. IR (KBr): 1715sh, 1700vs, 1610m cm<sup>-1</sup>. Eine anschliessend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (10/1) eluierbare, orangefarbene Lösung zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum breite Signale im Bereich der Methoxyprotonen, aber keine Signale im Bereich der Cyclopentadienylprotonen, was auf Polymerisate des Methylpropiolats hinweist.

*Umsetzung von Cp<sub>2</sub>ReH mit HC≡CCOMe*

48.2 mg (0.152 mmol) Cp<sub>2</sub>ReH in 0.4 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden mit 11.9 μl HC≡CCOMe (0.152 mmol) versetzt. Nach 16 h bei 20 °C findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektren IId (ca. 90%), IIb (ca. 5%) und nicht umgesetztes Cp<sub>2</sub>ReH (ca. 5%). Nach Zusatz von 25 μl (0.32 mmol) HC≡CCOMe und zwei weiteren Tagen bei 20 °C ist IIb einziges Produkt.

*(a) Bis(η-cyclopentadienyl)[η<sup>1</sup>-{(E)-3-oxobutenyl}]rhenium (IId)*

497 mg (1.57 mmol) Cp<sub>2</sub>ReH in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden mit 123 μl (1.57 mmol) HC≡CCOMe versetzt. Nach 2 d bei 20 °C entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert an Silicagel. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird zuerst eine rote Lösung von IIId eluiert und anschliessend mit THF eine orangefarbene Lösung mit 311 mg (0.81 mmol; 52%) IId erhalten. IR (KBr): 1622w, 1570vs cm<sup>-1</sup>.

*(b) [η<sup>1</sup>-{(1E,3E)-2-acetyl-5-oxo-1,3-hexadienyl}]bis(η-cyclopentadienyl)rhenium (IIb)*

Der aus HC≡CCOMe und IId gebildete Komplex IIId ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut löslich.

Nach Zugabe von Toluol zu dieser Lösung und Abziehen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Vakuum fällt das in Toluol wenig lösliche IIIb rein aus. IR (KBr): 1695vs, 1652s, 1600m  $\text{cm}^{-1}$ .

*[ $\eta^1$ -{(1E,3E)-2-acetyl-4-(methoxycarbonyl)-1,3-butadienyl}]bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)rhenium (IIIc)*

1.63 g (4.06 mmol) IIa in 20 ml Toluol werden mit 1 ml (13 mmol) Butinon 2 d bei 50 °C gerührt. Chromatographie mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Aluminiumoxid (basisch, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) liefert ein dunkelrotes Eluat mit 453 mg (0.96 mmol; 24%) IIIc. IR (KBr): 1696vs, 1652s, 1599m  $\text{cm}^{-1}$ . Ein nachfolgendes orangegelbes Eluat enthält nach seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum organisches Polymer.

*Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -{(1E,3E)-5-oxo-2-(methoxycarbonyl)-1,3-hexadienyl}]rhenium (IIId)*

0.70 g (1.8 mmol) IID in 30 ml THF werden mit 7 ml (8 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  2 d bei 80 °C gerührt. Durch viermalige Chromatographie mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Aluminiumoxid (neutral, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) wird das anfangs stark durch Polymere verunreinigte Produkt IIId fast rein erhalten (40 mg, 85  $\mu\text{mol}$ ; 5%) und durch  $^1\text{H-NMR}$ -, MS- und IR-Spektren identifiziert. IR (KBr): 1700vs, 1595m  $\text{cm}^{-1}$ . Andere metallorganische Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

*Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  mit  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$*

*(a) [ $\eta^1$ -{(Z)-2-cyanethenyl}]bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)rhenium (Ib)*

Die Darstellung von Cyanacetylen [17] und seine Umsetzung mit Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridorhenium werden miteinander verbunden. Hierzu werden in einem 100 ml-Schlenkkolben mit Magnetrührer 0.5 g Propiolsäureamid und 10 g Phosphorpentoxid in 25 ml Paraffinöl suspendiert. In einem zweiten 100 ml-Schlenkkolben werden 500 mg  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Man verbindet die Kolben durch ein Glasrohr, evakuiert und erhitzt dann den Reaktionskolben 0.5 h auf 160–180 °C unter gleichzeitiger Kühlung des Vorlagekolbens. Dabei sublimiert das gebildete Cyanacetylen direkt in die Vorlage. Danach wird die Vorlage mit Stickstoff gefüllt und der Inhalt der Vorlage 1 h bei -20 °C gerührt. Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie des Reaktionsgemischs bei -30 °C mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Aluminiumoxid (basisch, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) liefert zuerst eine orangefarbene Lösung mit Ib. IR (KBr): 2195s, 1529m  $\text{cm}^{-1}$ . Das nachfolgende gelbe Eluat enthält die oben bereits erwähnte Verbindung  $\text{CpRe}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3)$  [12].

*(b) [ $\eta^1$ -{(E)-2-cyanethenyl}]bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)rhenium (IIb)*

Das *trans*-Isomer IIb wird aus Ib durch Chromatographie an Aluminiumoxid (sauer; 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) erhalten. IR (KBr): 2170s, 1478m  $\text{cm}^{-1}$ .

*Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  mit  $\text{HC}\equiv\text{CCF}_3$*

*(a) Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -{(Z)-3,3,3-trifluorpropenyl}]rhenium (Ic)*

3,3,3-Trifluorpropin wird aus 3 g (15 mmol)  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$  und Zn dargestellt [18] und in eine auf -80 °C gekühlte Ampulle mit 578 mg (1.82 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  in

10 ml Toluol eingeleitet. Die abgeschmolzene Ampulle wird 2 d auf 35-40°C erhitzt. Man kühlt die Ampulle mit flüssigem Stickstoff, öffnet sie, zieht das Solvens ab und extrahiert den Rückstand mit 40 ml Pentan. Chromatographie des Extrakts, welcher ein Gemisch von Ic und Cp<sub>2</sub>ReH (3/1) enthält, an Aluminiumoxid (basisch, 7% H<sub>2</sub>O) ergibt mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisch (100/1) ein gelbes Eluat mit 51 mg (0.12 mmol; 7%) Ic, kristallisiert aus Pentan. IR (KBr): 1582m, 1263s, 1100vs cm<sup>-1</sup>. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird Cp<sub>2</sub>ReH als zweite Zone eluiert. Weiteres Cp<sub>2</sub>ReH wird aus dem Rückstand der Pentan-Extraktion mit Toluol extrahiert. Insgesamt lassen sich 0.23 g Cp<sub>2</sub>ReH zurückgewinnen.

*(b) Bis(η-cyclopentadienyl){η<sup>1</sup>-[(E)-3,3,3-trifluorpropenyl]}rhenium (Iic)*

In benzolischer Lösung wird Ic bei 20°C durch katalytische Mengen von CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in 0.5 h vollständig zu Iic isomerisiert, wobei die Reaktion <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch kontrolliert wird. Das Produkt kann aus Pentan umkristallisiert werden. IR (KBr): 1566m, 1268vs, 1258vs, 1115s, 1107vs, 1069vs, 1087vs cm<sup>-1</sup>.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 G.E. Herberich und W. Barlage, *Organometallics*, im Druck und dort zit. Lit.
- 2 M. Dubeck und R.A. Schell, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1757.
- 3 J.J. Alexander, Insertion into Transition Metal-Carbon Bonds, in F.R. Hartley und S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Bd. 2, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 4 H.C. Clark, C.R.C. Milne und C.S. Wong, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 265.
- 5 H. Eshtiagh-Hosseini, J.F. Nixon und J.S. Poland, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 107.
- 6 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 106.
- 7 L.E. Smart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 390.
- 8 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 2.Aufl., 1983.
- 9 J.L. Marshall, *Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings, Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida, 1983.
- 10 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 11 U. Vögeli und W. von Philipshorn, *Org. Magn. Res.*, 7 (1975) 617; M. Michalik, K. Peseke und R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.*, 323 (1981) 506.
- 12 W. Barlage, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1985.
- 13 H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Top. Stereochem.*, 7 (1973) 295.
- 14 L. Gomes de Lima, M. Cariou, H. Scordia, R. Kergoat, M.M. Kubicki und J.F. Guerschais, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 321 und dort zit. Lit.
- 15 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3421.
- 16 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1974.
- 17 A.J. Saggiomo, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1171.
- 18 M. Rubner und W. Deits, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20 (1982) 2043.