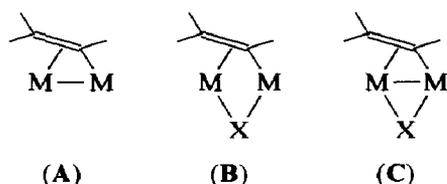


CF=CF-CF₃ [3], CH=CHCOCH₃ [4] sind bekannt. Im IR-Spektrum (Tab. 1) von **1** und **2** sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden wie erwartet sehr ähnlich [2]. Eine sehr schwache Bande bei 1535 cm⁻¹ ist der C=C-Streckschwingung zuzuordnen; sie ist gegenüber dem freien Ethylen um etwa 90 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Aufspaltung der Vinylprotonen (Fig. 1, Tab. 2). Es erscheinen drei Signalgruppen als Doppeldoublets, deren Zuordnung aufgrund des Kopplungsmusters möglich ist [5]. Ähnliche Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten wurden z.B. in (OC)₄Re(μ-H)(μ-η¹:η²-CH=CH₂)Re(CO)₄ [6] gefunden. Dagegen unterscheiden sich die NMR-Parameter von cyclopentadienyl-haltigen, CO- und vinyl-verbrückten kationischen Komplexe [7] deutlich von denen in **1**.

In der Literatur wurde bereits eine große Zahl von vinyl-verbrückten dimetalischen Komplexen [8] beschrieben, die jedoch eine Metall-Metall-Bindung (A) [9], einen unterstützenden zweiten Brückenliganden (B) [10] oder beides gleichzeitig (C) [6,7,11] enthalten:



Die Reaktion des η¹:η²-Ethinids **2** mit Basen wie Alkoholaten oder Re(CO)₅⁻ liefert den ethindiid-verbrückten Komplex (OC)₅Re-C≡C-Re(CO)₅ [2]. Entsprechend versuchten wir aus **1** den ethendiyl-verbrückten Komplex (OC)₅Re-CH=CH-Re(CO)₅ darzustellen. Die Umsetzung von **1** mit Methanolat in THF führte jedoch zu einem Angriff an einem Carbonylliganden, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

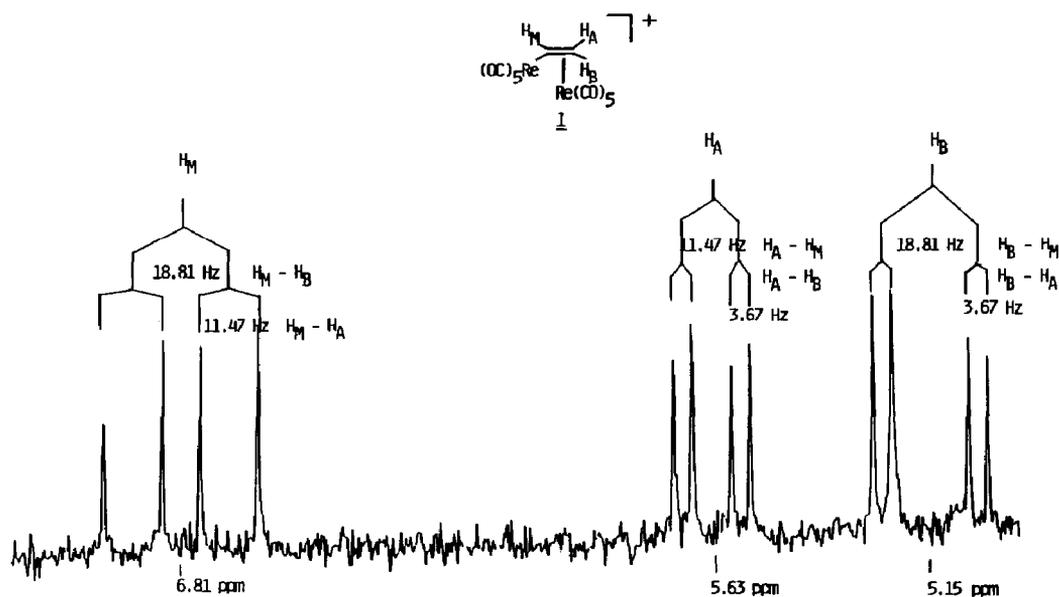


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **1**.

Tabelle 1

Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Komplexe 1 und 3–5

Komplex	$\nu(\text{CO})$				$\nu(\text{C}=\text{C})$	
1	2172vw	2156w	2132vw	2077m	2062sh	1535vw ^a
	2032vs	2012s	1977vs	1965s		
3	2110m	2040m	2010vs	1970s		^b
4	2174m	2055vs				^c
5	2140m	2035vs	2010vs	1985vs		^c

^a In KBr. ^b In CHCl_3 . ^c In Nujol.

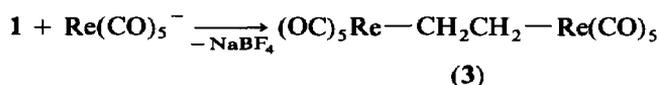
Tabelle 2

¹H-NMR-Daten (δ in ppm) der Komplexe 1, 3 und 4

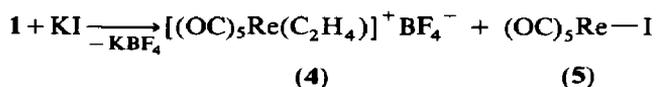
Komplex	δ (ppm)		
1	5.15 (dd, 1H)	5.63 (dd, 1H)	6.81 (dd, 1H) ^a
3	2.10 (s, 4H)		^b
4	5.12 (s, 4H)		^b

^a In CD_3NO_2 . ^b In Aceton-*d*₆.

Mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ als Base entsteht neben $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ der bekannte ethandiyl-verbückte Komplex 3 [12]:



Überraschend ist die Bildung von 4 aus der Reaktion von 1 mit Iodid, zumal bekannt ist, daß dieser Ethylenkomplex mit NaI in Aceton sofort unter Freisetzung von Ethylen zu 5 führt [14].



Die bekannten Komplexe 3, 4 und 5 wurden IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert [13,14]. Das zusätzliche H-Atom muß von Wasserspuren oder vom Lösungsmittel stammen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in ausgeheizten Schlenkrohren unter Stickstoff, der zur Trocknung über ein Molekularsieb (4 Å, Firma Merck) geleitet wurde.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert. Ausgangsverbindungen ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$) wurden über den Handel bezogen bzw. nach bekannten Literaturverfahren hergestellt ($(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ [15], $(\text{OC})_5\text{ReF}_3$ [16]).



Zu 220 mg (0.53 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReF}_3$, in 10 ml Methylenchlorid suspendiert, gibt man 0,8 ml (5.5 mmol) Trimethylvinylsilan und rührt den Ansatz 72 h bei

Raumtemperatur. Es wird eine gelbe Lösung und ein farbloser Niederschlag erhalten. Letzteren trennt man ab und trocknet am Hochvakuum. Ausbeute 80%. (Gef.: C, 18.57; H, 0.72. $C_{12}H_3O_{10}BF_4Re_2$ ber.: C, 18.80; H, 0.39%. Molmasse 766.4).

$(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ (3)

180 mg (0.23 mmol) **1** in 10 ml THF werden bei $-78^\circ C$ mit einer Lösung von etwa 0.45 mmol $Re(CO)_5^-$ in THF versetzt. Dann wird der Ansatz unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 20 min trennt man den gebildeten Niederschlag von $NaBF_4$ ab und zieht anschließend das Lösungsmittel vollständig ab. Der Rückstand wird mit 3 ml Methanol versetzt und 3 min gerührt. Man trennt einen hellgelben Niederschlag von der gelben Lösung ab, trocknet ihn kurz am Hochvakuum und befreit das Produkt durch mehrstündige Sublimation von ebenfalls gebildetem $Re_2(CO)_{10}$. Ausbeute 40%. (Gef.: C, 21.32; H, 0.80. $C_{12}H_4O_{10}Re_2$ ber.: C, 21.18; H, 0.59%. Molmasse 680.6).

$[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$ (4) und $(OC)_5ReI$ (5)

95 mg (0.125 mmol) **1** werden in 5 ml THF suspendiert. Man gibt 20 mg (0.125 mmol) KI zu und rührt den Ansatz 15 h bei Raumtemperatur. Dabei enthält man eine leicht gelbliche Lösung und einen farblosen Niederschlag. Bei dem Niederschlag handelt es sich um mit KBF_4 verunreinigtes $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+BF_4^-$, welches abzentrifugiert und getrocknet wird. Von der gelben Lösung wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der hierbei gebildete klebrige Niederschlag wird mit 4 ml Petrolether versetzt und 90 min bei $-78^\circ C$ gerührt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag von $(OC)_5ReI$ (5) aus, der abgetrennt und kurz am Hochvakuum getrocknet wird. Durch Sublimation bei $60^\circ C$ wird dieses Produkt analysenrein erhalten. Ausbeute 45%. (Gef.: C, 13.00; H, 0.27. C_5O_5IRe ber.: C, 13.23; H, 0.00%. Molmasse 453.3).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur

- 1 P.M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- 2 M. Appel, J. Heidrich und W. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 1087.
- 3 P.W. Jolly, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. (A), (1965) 5830; M.I. Bruce, P.W. Jolly und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. (A), (1966) 1602.
- 4 A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya, L.V. Rybin, V.S. Kaganovich und P.V. Petrovskii, J. Organomet. Chem., 31 (1971) 257; A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya, L.V. Rybin und V.S. Kaganovich, J. Organomet. Chem., 47 (1973) 1.
- 5 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 372.
- 6 P.O. Nubel und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 644.
- 7 S.C. Kao, P.P.Y. Lu und R. Pettit, Organometallics, 1 (1982) 911; Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White und G.E. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 319; B.P. Gracey, S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, A.G. Orpen und S.R. Stobart, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 1935; H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, J. Organomet. Chem., 342 (1988) 381.
- 8 Review: J. Holton, M.F. Lappert, R. Pearce und P.I.W. Yarrow, Chem. Rev., 83 (1983) 135.
- 9 Vgl. z.B. Ch.P. Casey, S.R. Marder und P.J. Fagan, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7197; I. Moldes, J. Ros, R. Mathieu, X. Solans und M. Font-Bardia, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1619; M.

- Rashidi und R.J. Puddephatt, *Organometallics*, 7 (1988) 1636; H. Suzuki, H. Omori und Y. Moro-Oka, *Organometallics*, 7 (1988) 2579.
- 10 Vgl. z.B. G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.
- 11 Vgl. z.B. K. Henrick, M. McPartlin, J.A. Iggo, A.C. Kemball, M.J. Mays und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2669; Ch.P. Casey und P.C. Vosejka, *Organometallics*, 7 (1988) 934; Ch. P. Casey, M.S. Konings, M.A. Gohdes und M.W. Meszaros, *Organometallics*, 7 (1988) 2103; J. Ros, J.M. Vinas, R. Mathieu, X. Solans und M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 281; X.L.R. Fontaine, G.B. Jacobsen, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 741; I. Moldes, J. Ros, R. Yanez, R. Mathieu, X. Solans und M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1417; A.D. Horton, A.C. Kemball und M.J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2953; J.C. Jeffery, M.J. Parrot und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 3017 und dort zit. Literatur.
- Für Komplexe mit terminalen sowie η^2 -Vinyl-Liganden siehe z.B. G.S. Bodner, D.E. Smith, W.G. Hatton, P.Ch. Heah, S. Georgiou, A.L. Rheingold, S.J. Geib, J.P. Hutchinson und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7688 und dort zitierte Literatur; G.C. Conole, M. Green, M. McPartlin, C. Reeve und C.M. Woolhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1310.
- 12 W. Beck und B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) C45; B. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 867; K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1466.
- 13 K. Raab, Dissertation Universität München 1984.
- 14 J.C. Hileman, D.K. Huggins und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 933.
- 15 W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959) 132; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, Vol. 26, im Druck.
- 16 K. Raab, und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169; *Inorg. Synth.*, Vol. 26, im Druck.