

Trend geben die durch Pikratextraktion^[15] ermittelten heterogenen Stabilitätskonstanten wieder^[16]. Der Vergleich von **2** mit seinem nichtfluorierten Analogon liefert bei den untersuchten Metall-Ionen Na^+ , K^+ und Cs^+ stets eine höhere Stabilitätskonstante für die fluorhaltige Verbindung.

Die kurzen $\text{Ba}-\text{F}(1)$ -Abstände in $\mathbf{2} \cdot \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ belegen eine direkte σ -Donorbindung von $\text{F}(1)$ zum Metall-Ion. Die großen Verschiebungen des ^{19}F -NMR-Signals lassen darauf schließen, daß eine direkte Bindung von $\text{F}(1)$ zu Kationen der Alkali- oder Erdalkalimetalle auch in Lösung existiert.

Experimentelles

2: In 100 mL Toluol wurden 920 mg (8.2 mmol) $\text{KO}t\text{Bu}$ und 688 mg (3.6 mmol) Tetraethylenglycol gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur tropfte man eine Lösung von 1000 mg (3.6 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)-2-fluorbenzol in 40 mL Toluol unter starkem Rühren langsam zu. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren des Niederschlags entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, destillierte den Rückstand (0.1 Torr/200 °C) und erhielt **2** als farbloses Öl ($R_f = 0.35$). Ausbeute 656 mg (58%). ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 3.46$ (s, 8 H, OCH_2), 3.50–3.59 (m, 8 H, OCH_2), 4.51 (d, $J = 1.1$ Hz, 4 H, ArCH_2), 7.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, ArH), 7.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H, ArH). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 67.38$ (d, $^3J(\text{C}, \text{F}) = 3.5$ Hz, ArCH_2), 69.24 (OCH_2), 70.42 (OCH_2), 70.46 (OCH_2), 70.63 (OCH_2), 123.34 (d, $J(\text{C}, \text{F}) = 4.7$ Hz, Ar), 125.36 (d, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 15.1$ Hz, Ar), 131.00 (d, $J(\text{C}, \text{F}) = 4.8$ Hz, Ar), 160.23 ($^2J(\text{C}, \text{F}) = 15.1$ Hz, Ar), 131.00 (d, $J(\text{C}, \text{F}) = 4.8$ Hz, Ar), 160.23 (d, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 250.2$ Hz, Ar). ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -122.20$ (t, $J = 7.1$ Hz). ^{19}F -NMR (CD_3CN , CFCl_3): $\delta = -126.81$ (t, $J = 7.1$ Hz). $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FO}_3$ (314.35) ber. (gef.): C 61.12 (60.43), H 7.38 (7.29).

^{19}F -NMR-Titrationen: Für die ^{19}F -NMR-Titrationen wurde eine Lösung von 0.95 mg **2** (3 μmol) in 0.5 mL CD_3CN mit einer Lösung des entsprechenden Metallperchlorats (3 μmol pro 0.1 mL CD_3CN) titriert. Die ^{19}F -NMR-Verschiebungen sind auf internes CFCl_3 bezogen und wurden auf einem Bruker 200 ACF (^{19}F : 188 MHz) bei 300 K bestimmt. In einem analogen Experiment mit 1,3-Bis(brommethyl)-2-fluorbenzol änderte sich bei Zugabe von Metallperchloraten das ^{19}F -NMR-Signal nicht; daher können Wechselwirkungen der Metall-Ionen mit CFCl_3 , die zu einer Störung des Standards führen, ausgeschlossen werden. Die NMR-Verschiebungänderungen in CD_3CN können bei ähnlicher Konzentration der Reaktanten und gleicher Meßtemperatur auf mindestens ± 0.02 ppm reproduziert werden. Die maximale Empfindlichkeit der von uns verwendeten Meßanordnung (5 mm-NMR-Röhrchen, 30 min Meßzeit, 188 MHz) läßt eine Detektion von minimal etwa 0.01 μmol Metall-Ionen in 0.5 mL Probenvolumen zu, was einer Metall-Ionen-Konzentration von 2×10^{-5} mol L⁻¹ entspricht.

Eingegangen am 7. Juni 1994 [Z 7008]

- [1] a) J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *Aza-Crown Macrocycles* (Serie: *The Chemistry of Macrocyclic Compounds*), Wiley, New York, 1993; b) B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1993; c) G. W. Gokel, *Crown Ethers & Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Letchworth, 1991; d) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1992.
- [2] a) T. Y. Lin, W. I. Bailey, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1350; b) *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 473; c) W. D. Clark, T. Y. Lin, S. D. Maleknia, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5933; d) T. Y. Lin, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 12; e) W. B. Farnham, D. C. Roe, D. D. Dixon, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7707; f) M. H. Hung, W. B. Farnham, A. E. Feiring, S. Rozen, *ibid.* **1993**, 115, 8954; g) M. Shionoya, E. Kimura, Y. Ittaka, *ibid.* **1990**, 112, 9237.
- [3] a) M. J. W. Prior, R. J. Maxwell, J. R. Griffiths, *NMR Basic Princ. Prog.* **1992**, 28, 102; b) G. A. Smith, H. L. Kirschenhofer, J. C. Metcalfe, S. D. Clarke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1205; c) G. A. Smith, P. G. Morris, T. R. Hesketh, J. C. Metcalfe, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 889, 72.
- [4] *Multinuclear NMR Spectroscopy* (Hrsg. J. Mason), Plenum, New York, 1987.
- [5] H. Plenio, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [6] E. Weber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1803.
- [7] a) D. N. Reinhoudt, R. T. Gray, F. DeJong, C. J. Smit, *Tetrahedron* **1977**, 33, 563; b) R. T. Gray, D. N. Reinhoudt, C. J. Smit, Ms. I. Veenstra *Recueil* **1976**, 95, 258.
- [8] Kristallographische Daten für $\mathbf{2} \cdot \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BaCl}_2\text{FO}_{13})$: Kristalldimensionen $0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm³, monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 9.631(2)$, $b = 9.298(2)$, $c = 13.518(3)$ Å, $\alpha = 99.28(3)$ °, $V = 1194.7(4)$ Å³, $\rho = 1.81$ g cm⁻³, $\theta = 2.4\text{--}26$ °, $T = 293$ K, Reflexe (gesammelt, unabhängig): 2510, 2365, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 1.966$ mm⁻¹, Daten/Parameter = 2000/169, volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate, gegen F^2 , H-Atome riding-Modell, R -Werte [$I > 4\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0464$, $wR_2 = 0.1297$, GOF = 1.07, Restelektronendichte: $+0.71\text{--}0.49$ e Å⁻³. Im Kristall sind die Moleküle entlang der b -Achse fehlgeordnet und dabei um jeweils 180° gegeneinander verdreht.

wobei in beiden Orientierungen keine unzulässigen van-der-Waals-Kontakte auftreten. Die Atome C(3), C(4), C(5) und F(1), die außerhalb dieser Superpositionsstruktur liegen, wurden mit einem Besetzungs faktor von 0.5 verfeinert. Die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/n$ wird durch diese Fehlordnung vorgetäuscht; Symmetrieabbau liefert keine guten Resultate. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400937 angefordert werden.

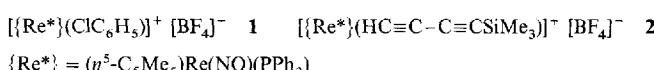
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93*, Universität Göttingen, 1986, 1993.
- [10] J. A. Samuels, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman, J. W. Zwaniger, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5093.
- [11] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840; b) A. D. Horton, A. G. Orpen, *ibid.* **1991**, 10, 3910; c) S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *ibid.* **1992**, 11, 192; d) F. T. Edelmann, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, 12, 259.
- [12] P. Murray-Rust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Preston, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3206, zit. Lit.
- [13] D. L. Hughes, C. L. Mortimer, M. R. Truter, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 29, 43.
- [14] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 528.
- [15] S. S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6398.
- [16] Diese heterogenen Stabilitätskonstanten stehen zwar nicht in exakter Beziehung zur Gibbs-Energie der Komplexierung, können aber dennoch in strukturell nahe verwandten Systemen eine gute Aussage über relative Stabilitäten von Metallkomplexen liefern.

Auf dem Weg zur Verknüpfung einzelner Metalle durch „eindimensionale Kohlenstoffdrähte“: Ladungstransfer zwischen terminalen Rhениum- und Manganzentren über ein C_5 -Cumulen**

Weiqing Weng, Tamás Bartik und John A. Gladysz*

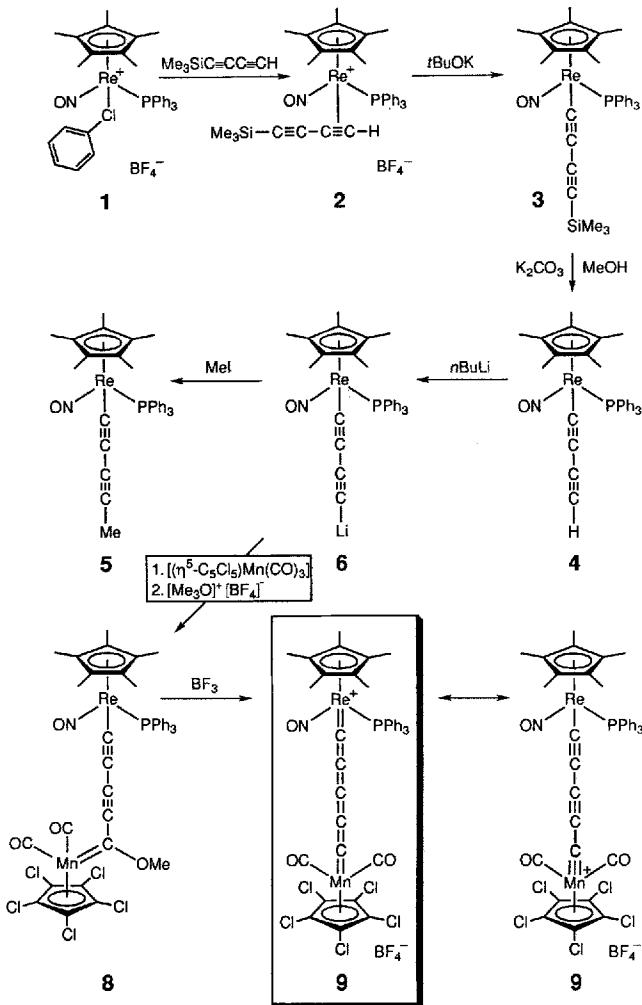
Verbindungen des Typs $[\text{L}_n\text{MC}_x\text{M}'\text{L}'_n]$, in denen lineare Kohlenstoff-Ketten zwei Übergangsmetalle verbinden, haben ungewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften^[1]. Bislang wurden jedoch nur Komplexe mit $x = 1\text{--}4$ isoliert. Uns interessierte besonders der Ladungstransfer und die Elektronen delokalisierung entlang der „drahtähnlichen“ C_x -Einheiten^[2–4], und wir versuchten, solche Phänomene in Verbindungen mit längeren Ketten zu untersuchen. C_3 -Komplexe können aus Dimetall-Fischer-Carbenkomplexen der Formel $[\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CC}(\text{OMe})=\text{M}'\text{L}'_n]$ durch Abstraktion des Methoxoliganden dargestellt werden^[2]. Diese wiederum sind aus $[\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CLi}]$ -Verbindungen, Metalcarbonylkomplexen und $[\text{Me}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$ zugänglich. Wir beschreiben nun die Erweiterung dieser Methodik auf die Synthese eines C_5 -Komplexes^[5], der sich gegenüber seinem C_3 -Homologen durch mehrere bemerkenswerte Eigenschaften auszeichnet.

Der leicht substituierbare Chlorbenzolkomplex **1**^[6] wurde „in situ“ mit dem 1,3-Diin $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ umgesetzt. Nach Aufarbeitung fiel der terminale Alkinkomplex **2** in 95% Ausbeute an (Schema 1). Die Reaktion von **2** und $t\text{BuOK}$



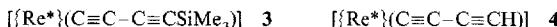
[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. W. Weng, Dr. T. Bartik
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. +801/581-8433

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.



Schema 1. Synthese des C₅-verbrückten Dimetallkomplexes 9.

führte zum σ -Komplex **3** (96 % Ausbeute). Der Austausch von SiMe_3 gegen Wasserstoff ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) lieferte den luftstabilen Butadiinylkomplex **4** (84 % Ausbeute), der bei 105–108 °C unter Zersetzung schmilzt. Die Komplexe **2–4** und weite-



re neue Verbindungen (siehe unten) wurden durch Mikroanalyse, IR- und ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die meisten charakteristischen Eigenschaften ähnelten denen der Monoalkinyl-Analoga^[7], allerdings waren im IR-Spektrum die Wellenzahlen für die $\nu(\text{NO})$ -Schwingung um 7–20 cm^{-1} höher, und es wurden zusätzliche Banden, die von $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungen herrührten, bei 2139–1975 cm^{-1} beobachtet.

Komplex **4** wurde mit einer äquimolaren Menge *n*BuLi in THF bei -80°C behandelt. Wird die Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt, so beobachtet man Resonanzsignale bei $\delta = 21.3$ und 21.0 (70:30; **4**, $\delta = 21.0$). Diese koaleszieren beim Erwärmen und ergeben bei $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$ ein scharfes Resonanzsignal bei $\delta = 21.0$. Die Zugabe von MeI bei -80°C oder bei Raumtemperatur führte in einer Ausbeute von 95% (NMR- und IR-spektroskopisch bestimmt) zum 1,3-Pentadiinylkomplex **5** ($\delta^{31}\text{P} = 20.9$)^[8]. Diese Daten weisen auf die Bildung



Tabelle 1. Ausgewählte Daten der neuen Verbindungen.

2: Gelbbrauner Feststoff, Schmp. 118–121 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, CD_2Cl_2 int.): δ = 7.79–7.50 (m, 6 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.48–7.31 (m, 9 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.09/8.24 (Haupt-/Nebenrotamer) (d, $J(\text{H}, \text{P})$ = 19.7/4.7 Hz, 1 H; $\equiv\text{CH}$ syn/anti zu PPh_3), 1.85/1.77 (s, 11 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 0.34–0.37 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, CD_2Cl_2 int.): δ = 134.0 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.7 Hz; o-Ph), 133.3 (bs; p-Ph), 129.9 (br d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 3.7 Hz; m-Ph), 114.9/113.2 (s; $\equiv\text{CSi}$), 110.3/109.9 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 92.1/92.9 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 3.6/7.0 Hz, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 96.6/108.0 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 18.0/2.4 Hz; $\text{HC}\equiv\text{C}$), 95.2/110.4 (s; $\equiv\text{CSi}$), 9.65 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), $-0.51/-0.98$ (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P}^1\text{H-NMR}$ (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4 ext.): δ = 21.1/17.6 (s, 21:79); IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KBr}$): $\tilde{\nu}$ = 2139/2138 (m) ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1706/1694 (s) cm^{-1} (NO); MS (Positivionen-FAB (Cs⁺), 3-NBA/ CH_2Cl_2 -Matrix): m/z (%) 736 (100) [M^+]. Korrekte Elementaranalyse.

3: Oranger Feststoff, Schmp. 105–108 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = 7.75–7.63 (m, 6 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.04–6.95 (m, 9 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 1.55 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 0.17 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, C_6D_6 int.): δ = 135.3 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 51.6 Hz; $i\text{-Ph}$), 134.3 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.7 Hz; $o\text{-Ph}$), 130.1 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 2.3 Hz; $p\text{-Ph}$), 128.4 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.1 Hz; $m\text{-Ph}$), 112.3 (s; $\text{ReC}\equiv\text{C}$), 105.8 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 15.9 Hz; $\text{ReC}\equiv\text{C}$), 100.6 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 93.5 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 2.7 Hz; $\text{C}\equiv\text{CSi}$), 80.6 (s; $\text{C}\equiv\text{CSI}$), 10.0 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 0.91 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4 ext.): δ = 21.1 (s; IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KBr}$): ν = 2118/2119 (cm $^{-1}$), 2098/2097 (cm $^{-1}$) ($\equiv\text{C}$), 1653/1648 (cm $^{-1}$) (O); MS (EI, 30 eV): m/z (%) 735 (100) [M^+]). Korrekte Elementaranalyse.

4: Oranger Feststoff; Schmp. 84–86 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = 7.75–7.65 (m, 6 H, $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.07–6.94 (m, 9 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 1.95 (d, $J(\text{H}, \text{P})$ = 1.0 Hz, 1 H; $\equiv\text{CH}$) 1.57 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, C_6D_6 –int.): δ = 135.4 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 51.4 Hz; i-Ph), 134.3 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.9 Hz; o-Ph), 130.2 (s; p-Ph), 128.3 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.0 Hz; m-Ph), 110.8 (s; $\text{ReC}\equiv\text{C}$), 102.1 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 15.9 Hz; $\text{ReC}\equiv\text{C}$), 100.5 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 72.4 (s; $\text{C}\equiv\text{CH}$), 65.2 (s; $\text{C}\equiv\text{CH}$), 10.0 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4 ext.): δ = 20.9 (s); IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KBr}$): $\tilde{\nu}$ = 3305/3287(m) ($\equiv\text{C-H}$), 2115/2113(s), 1975/1975(w) ($\equiv\text{C-C}$), 1644/1645(s) cm^{-1} (NO); MS (EI, 70 eV): m/z (%) 663(4) [M^+]. Korrekte Elementaranalyse.

5: Gelboranger Feststoff, Schmp. 61–65 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = 7.80–7.72 (m, 6 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.07–6.92 (m, 9 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 1.81 (s, 3 H; $\equiv\text{CCH}_3$), 1.61 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, C_6D_6 int.): δ = 135.7 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 50.6 Hz; 1-Ph), 134.4 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.2 Hz; o-Ph), 130.1 (s; p-Ph), 128.3 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 9.8 Hz; m-Ph), 111.6 (s, $\text{ReC}\equiv\text{C}$), 100.3 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 96.8 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 17.3 Hz; $\text{ReC}=\text{C}$), 71.9 (s; $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$), 69.1 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 3.1 Hz; $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$), 10.0 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.5 (s; $\equiv\text{CCH}_3$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4 ext.): δ = 21.0 (s); IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KBr}$): ν = 2193/2194 (m), 2027/2029 (m) ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1644/1644 (s) cm^{-1} (NO); MS (EI, 70 eV): m/z (%) 677 (100) [M^+].

8 und 9: Siehe Experimentelles

10: Gelbbrauner Feststoff, Schmp. 101–106°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 int.): δ = 7.57, 7.46 (m, 15 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 1.93 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 int.): δ = 287.8 (s; Mn=C), 221.1 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 11.8 Hz; ReCC), 218.2 (s; CO), 218.0 (s; CO), 168.9 (s; ReCC), 133.5 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 11.3 Hz; o-Ph), 132.6 (s; $p\text{-Ph}$), 129.7 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 11.1 Hz; $m\text{-Ph}$), 108.0 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$), 100.1 (s; C_5Cl_5), 10.1 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 ext.): δ = 19.7 (s); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 1899(vs) (C=C=C), 2047(m), 2007(w) (C≡O), 1717(s) cm^{-1} (NO); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 266 sh (17000), 334 sh (16000), 414 (49000), 554 sh nm (2700); MS (Positivionen-FAB (Cs^+), 3-NBA/Benzol-Matrix): m/z (%) 998(30) [M^+], 615 (100) [$\text{[Re}^{\text{IV}}\text{]}^+ + 1$], Korrekte Elementaranalyse.

des C_4Li -Komplexes **6** hin, der möglicherweise als Gemisch aus aggregierten Komplexen vorliegt. Die Synthese von Komplexen des Typs $[L_nMC\equiv C-C\equiv CM'L']_n$ durch Deprotonierung eines Butadiinyleisenkomplexes und nachfolgende Reaktionen mit Metallhalogeniden wurde kürzlich von Wong et al. beschrieben^[9]

Wir wollten ausgehend von **6** einen Dimetall-Fischer-Carbenkomplex herstellen. Daher wurde **6** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ und $[\text{Me}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$ umgesetzt. Ein Addukt mit einer $\text{ReC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{OMe})=\text{Mn}$ -Einheit bildete sich jedoch nicht, obwohl die entsprechende Reaktion mit dem niedrigeren Homologen **7**



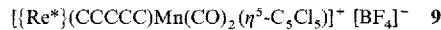
glatt verläuft^[2]. Als Hauptprodukt der Reaktion wurde **5** erhalten. Daher wurde eine analoge Reaktion mit dem Mangankomplex

plex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ durchgeführt^[10], der eine nucleophile Addition sowohl im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf das Reaktionsgleichgewicht erleichtern sollte. Die Aufarbeitung lieferte den tief purpurfarbenen C_5OMe -Komplex **8** (77% Ausbeute)^[11]. Daraus geht hervor,



daß die $\text{ReC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\text{Li}$ -Einheit in **6** weniger basisch und/oder nucleophil ist als die $\text{ReC}\equiv\text{C}\text{Li}$ -Einheit in **7**, ein Trend, der bei den organischen Analoga oft beobachtet wird.

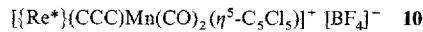
Lösungen von **8** in Toluol/Hexan wurden mit BF_3 -Gas im Überschuß umgesetzt (Schema 1). Dabei fällt der C_5 -Komplex **9**



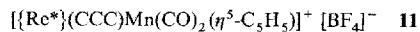
als dunkelbrauner Feststoff aus. **9** konnte in 52% Ausbeute mit einem Reinheitsgrad (NMR-spektroskopisch bestimmt) von 94% isoliert werden. Mehrere ungewöhnliche Eigenschaften von **9** traten sofort zutage; diese haben bis jetzt eine weitere Reinigung oder eine Kristallisation der Verbindung verhindert. Zum einen ist **9** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand extrem lichtempfindlich. Zum anderen zersetzt sich **9** selbst unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden – wobei der Zerfall davon abhängt, in welcher Konzentration **9** vorliegt. In allen Fällen bildete sich ein schwarzes Zersetzungprodukt, das ESR-aktiv war und breite NMR-Signale ergab^[12]. Die Elementaranalyse führte zu Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorgehalten, die 1–5% von den für **9** berechneten Werten abwichen.

Komplex **9** wurde spektroskopisch charakterisiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte ein ReC -Resonanzsignal bei tiefem Feld ($\delta = 218.4$ ppm) mit einer $^2J(\text{C}, \text{P})$ -Kopplungskonstante von 12.5 Hz, die nahe den typischen Werten von ${}^+\text{Re}=\text{C}$ -Bindungen (10.0–12.3 Hz) liegt und kleiner als die für $\text{Re-C}\equiv\text{C}$ -Bindungen (15.8–17.3 Hz) ist^[13]. Die anderen Signale der C_5 -Kette erschienen bei $\delta = 296.2$ (MnC), 119.1, 110.6 und 107.0. Die Bande der $\nu(\text{NO})$ -Schwingung (1718 cm^{-1}) liegt in einem Wellenzahlbereich, der für kationische ${}^+\text{Re}=\text{C}$ -Verbindungen charakteristisch ist ($1719\text{--}1698\text{ cm}^{-1}$). Die Wellenzahl der Schwingung ist viel höher als die Wellenzahlen entsprechender Schwingungen neutraler $\text{Re-C}\equiv\text{C}$ -Verbindungen ($1653\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$). Somit dominiert die Cumulen-Resonanzform ${}^+\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Mn}$ über die alternative Struktur $\text{Re-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{Mn}^+$ (Schema 1)^[14]. Eine sehr intensive IR-Bande bei 1953 cm^{-1} ist vermutlich auf die Cumulen-Einheit zurückzuführen.

Zur Ermittlung der optischen Eigenschaften von **9** haben wir zunächst den neuen C_3 -Komplex **10** auf die gleiche Weise wie **9**



aus dem $\text{ReC}\equiv\text{C}\text{Li}$ -Komplex **7** hergestellt. Der Komplex **10** zeigte keine ungewöhnlichen photochemischen oder thermischen Reaktivität, ebenso wie die analoge chlorfreie Verbindung **11**^[12].



Dies zeigt, daß die Chloratome des Cyclopentadienyliganden in **9** nicht die eigentliche Ursache der Instabilität sind, sondern daß diese von der Länge der Kohlenstoffkette herrührt. Die IR- ($\tilde{\nu}=1717\text{ (s, vNO)}, 1899\text{ (vs, v(C=C=C)) cm}^{-1}$) und ^{13}C -NMR-

Daten ($\delta = 221.1$ (d, $^2J(\text{C}, \text{P})=11.8$ Hz; ReC), 287.8 (s; MnC), 168.9 (s; CCC) m) von Komplex **10** weisen auf das Vorrherrschen der ${}^+\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{Mn}$ -Cumulen-Resonanzform hin. Dies stimmt mit der Struktur von Komplex **11** überein, der auch kristallographisch charakterisiert wurde^[21].

In Abbildung 1 sind die UV/VIS-Spektren von **9–11** einander gegenübergestellt. Die gelbbraunen Lösungen zeigen sehr inten-

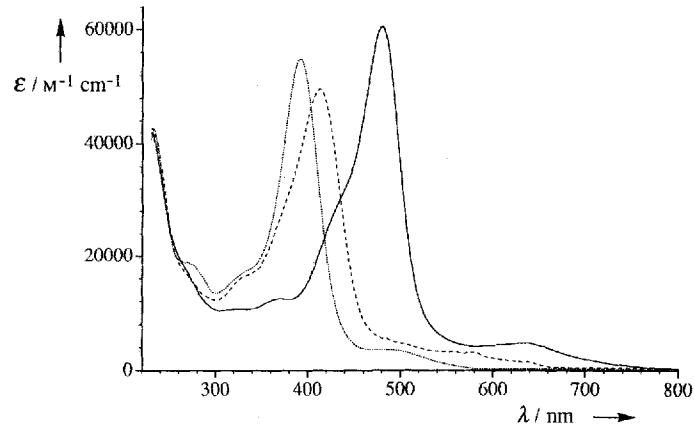


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von den Verbindungen **9–11** (CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, $c = 2.3\text{--}3.9 \times 10^{-5}$ M). — **9**, --- **10**, ··· **11**.

sive Absorptionen bei 480 (**9**), 414 (**10**) und 392 nm (**11**) ($\epsilon = 60\,500, 49\,000$ bzw. $56\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Schwächere Banden treten bei größeren Wellenlängen auf (634, 554 sh bzw. 484 nm; $\epsilon = 4800, 2700$ bzw. $3700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Somit führen entweder die längere Kohlenstoffkette (**9** verglichen mit **10**) oder die elektronegativen Chlorsubstituenten am Cyclopentadienyliganden des Mangans (**10** verglichen mit **11**) zu langwelligeren Absorptionsen. Der zuletzt genannte Trend legt nahe, daß die Übergänge beträchtlichen Rhenium-Mangan-Charge-Transfer-Charakter haben.

Versuche, **9** als Addukt zu stabilisieren, verliefen bisher erfolglos. Der C_5 -Komplex reagiert weder mit Tetracyanethylen, Ethylen oder SMe_2 bei Raumtemperatur, und mit PMe_3 entsteht eine komplexe Produktmischung. Trotzdem erwarten wir eine Reihe von interessanten Eigenschaften für diese Verbindungsklasse. Weitere Beispiele von Komplexen mit C_5 und mit längerketigen C-Liganden werden folgen.

Experimentelles

8: In ein Schlenk-Rohr wurde **4** (0.048 g, 0.072 mmol) in THF (5 mL) auf -80°C gekühlt. Dann wurde $n\text{BuLi}$ (36 μL , 2.3 M in Hexan) unter Rühren zugegeben. Nach 1 h wurde mit einer Kanüle eine Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ ^[10] (0.028 g, 0.075 mmol) in THF (3 mL) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde das Kühlbad entfernt. Die rotorange Lösung wurde nach 1 h mit einer Kanüle in einen Schlenk-Kolben überführt, in dem $[\text{Me}_3\text{O}]^+ \text{[BF}_4]^-$ (0.050 g, 0.32 mmol), auf -80°C gekühlt, vorgelegt war. Die Mischung wurde 0.5 h gerührt und dann das Kältebad entfernt. Nach 0.5 h wurde die Probe auf ca. 2 mL eingeeignet und Hexan (10 mL) zugefügt. Chromatographie (N_2 , Florisil; Hexan \rightarrow Hexan/THF 1:1 (v/v)) ergab eine tief purpurfarbene Fraktion. Das Lösungsmittel wurde im Ölumpenvakuum entfernt und **8** als dunkelpurpurfarbenes Pulver (0.059 g, 0.056 mmol, 77% erhalten). Schmp. 114–116°C; ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): $\delta = 7.65\text{--}7.55$ (m, 6 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.12–6.95 (m, 9 H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 3.53 (s, 3 H; OCH_3), 1.55 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 int.): $\delta = 288.9$ (s; Mn=C), 228.2 (s; CO), 228.1 (s; CO), 167.1 (d, $J(\text{C}, \text{P})=14.8$ Hz; $\text{ReC}\equiv\text{C}$), 134.2 (d, $J(\text{C}, \text{P})=52.4$ Hz; i-Ph), 134.0 (d, $J(\text{C}, \text{P})=10.8$ Hz; o-Ph), 130.7 (s; p-Ph), 128.6 (d, $J(\text{C}, \text{P})=10.3$ Hz; m-Ph), 127.4, 116.3, 82.4 (3s; $\text{C}\equiv\text{C}=\text{C}\equiv\text{C}$), 102.1 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 97.0 (s; C_5Cl_5), 63.3 (s; OCH_3), 9.9 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 20.6$ (s); IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KBr}$): $\tilde{\nu} = 2057/2054$ (m), 2046/2044 (m) sh ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1965/1962 (s), 1925/1922 (s) ($\text{C}\equiv\text{O}$),

1655/1657(s) cm^{-1} (NO); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 264 sh (29 000), 318 (19 000), 376 sh (13 000), 502 sh (14 500), 562 nm (21 000); MS (Positivionen-FAB (Cs^+), 3-NBA/Benzol-Matrix): m/z (%) 1053 (3) [M^+], 614 (100) [$\{\text{Re}\}^+$]. Korrekte Elementaranalyse.

9: Diese Reaktion wurde unter Lichtausschluß durchgeführt. In einem Schlenk-Rohr wurden 8 (0.094 g, 0.089 mmol), Toluol (10 mL), und Hexan (8 mL) auf -60°C gekühlt. Dann wurde 1 min lang BF_3 -Gas durch die Lösung geleitet, wobei ein dunkler Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entfernt, der Feststoff mit Hexan gewaschen (3×5 mL) und im Ölumpenvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit CH_2Cl_2 (2×2 mL) extrahiert. Die Extrakte wurden über Celite (1 cm) filtriert. Hexan (10 mL) wurde zugefügt und der dunkelbraune Niederschlag abfiltriert und mit Hexan (2×2 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Ölumpenvakuum wurde 9 in 52% Ausbeute (0.051 g, 0.046 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CD_2Cl_2 int.): δ = 7.64–7.49 (m, 9H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 7.48–7.36 (m, 6H; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 1.95 (s, 15H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , -20°C , CD_2Cl_2 int.): δ = 296.2 (s; MnC), 220.8 (s; CO), 220.2 (s; CO), 218.4 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 12.5 Hz; ReC), 133.2 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.9 Hz; o-Ph), 132.4 (s; p-Ph), 129.5 (d, $J(\text{C}, \text{P})$ = 10.6 Hz; m-Ph), 119.1, 110.6, 107.0 (3s; CCCCC), 108.5 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 100.4 (s; C_5Cl_5), 10.0 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.): δ = 20.5 (s); IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KBr}$): $\tilde{\nu}$ = 2045/2024(s) ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1953/1948(vs) ($\text{C}\equiv\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1718/1705(s) cm^{-1} (NO); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 262 (19 000), 370 (12 500), 442 sh (33 000), 480 (60 000), 634 nm (4800); MS (Positivionen-FAB (Cs^+), 3-NBA/ CH_2Cl_2 -Matrix): m/z (%) 1022 (4) [M^+], 614 (100) [$\{\text{Re}\}^+$].

Eingegangen am 31. Mai 1994 [Z 6986]

- [1] a) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547–550; b) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *ibid.* **1993**, *105*, 969–996 bzw. **1993**, *32*, 923–949; c) Hauptgruppenanaloga: H. J. Bestmann, D. Hadawi, H. Böhl, M. Bremer, F. Hampel, *ibid.* **1993**, *105*, 1198–1200 bzw. **1993**, *32*, 1205–1208.
- [2] W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3824–3825.
- [3] N. Le Narvor, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 357–359.
- [4] a) Y. Zhou, J. W. Seyler, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8509–8510; b) J. W. Seyler, W. Weng, Y. Zhou, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3802–3804.
- [5] Ein ungewöhnlicher Komplex, in dem die Kohlenstoffatome einer gebogenen C_5 -Einheit an drei, zwei, null, null und drei Cobaltatome koordiniert sind, ist bekannt: G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 501–513.
- [6] T.-S. Peng, C. H. Winter, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2534–2542.
- [7] J. A. Ramsden, W. Weng, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3635–3645.
- [8] Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von $\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C}=\text{C}\equiv\text{X})$ -Komplexen sind weit weniger empfindlich gegenüber der Natur von X als die der $\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C}\text{X})$ -Analoga.
- [9] A. Wong, P. C. W. Kang, C. D. Tagge, D. R. Leon, *Organometallics* **1990**, *9*, 1992–1994.
- [10] a) S. A. Kur, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1994**, *13*, 1865–1869; b) W. A. Hermann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 55–61.
- [11] Analoge Reaktionen mit dem Monochlorcyclopentadienylkomplex $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ lieferten Mischungen von 5 und einem schwierig zu reinigenden C_5OMe -Addukt.
- [12] Isoliert durch Fällung mit Hexan oder Ether. Gefunden (zwei unabhängig voneinander hergestellte Proben): C, 44.77–42.64; H, 3.54–3.17; Cl, 12.51–12.41. Berechnet für die Vorstufe 9: C, 43.33; H, 2.73; Cl, 15.99. Ein UV/VIS-Spektrum zeigte keine charakteristischen Banden bei Wellenlängen > 300 nm außer einem intensiven Tailoring. Ein FAB-Massenspektrum zeigte keine Peaks mit höheren m/z -Werten als 614 ([$\{\text{Re}\}^+$]). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 1726(s) br, 2043(s), 1974(s), und schwächer nicht aufgelöste Banden bei 1850–2000 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CD_2Cl_2 int.): δ = 7.75 (br m; $3\text{C}_6\text{H}_5$), 1.95 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 ext.): δ = 22 (br s); ESR (CH_2Cl_2): g = 2.02 (sextett, A_{es} , 97 G).
- [13] Die Grenzwerte stammen von 3–5 und den Pentamethylcyclopentadienylkomplexen aus Lit. [4a] und [8].
- [14] Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Einheiten ReC und CMn sind ebenfalls mit dieser Folgerung in Einklang, obwohl die erstere zwischen den Modellverbindungen für die Grenzstrukturen liegt und die letztere mit neutralen Carben- und kationischen Carbinkomplexen des $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragments verglichen werden muß [2].

Enantioselektivitätssteigerung bei asymmetrischen Hydrierungen in Wasser unter dem Einfluß von Tensiden oder polymerisierten Micellen**

Arvind Kumar, Günther Oehme*, Jean Pierre Roque, Manuela Schwarze und Rüdiger Selke*

Die Hydrierung von schwerlöslichen Verbindungen in Wasser mit mäßig löslichen Rhodium(I)-bisphosphinan- oder -bisphosphinigsäureester-Komplexen als Katalysatoren läßt sich durch den Zusatz von lösungsvermittelnd wirkenden Micellbildnern erheblich beschleunigen^[11]. Bei der asymmetrischen Hydrierung von (*Z*)-2-*N*-Acetylarnino-zimtsäuremethylester **1f**, dem bisher ausschließlich eingesetzten Substrat, liegt die Enantioselektivität in Wasser in Abwesenheit von Tensiden für alle untersuchten Katalysatoren niedriger als in anderen Lösungsmitteln (insbesondere Alkoholen) und wird durch den Zusatz amphiphiler Stoffe gegenüber der der Blindproben erhöht. Dabei schien es wichtig zu klären, ob diese Erhöhung der Enantioselektivität nur vorgetäuscht ist, z.B. durch Zurückdrängen des selektivitätsmindernden Einflusses unspezifischer Katalysatorverunreinigungen, etwa metallischen Rhodiums, durch die gegenüber den Blindproben stark verkürzten Reaktionszeiten.

Unsere Untersuchungen zur Hydrierung einer größeren Zahl von Substraten **1** mit dem Katalysator **2** ergeben jetzt ein klares

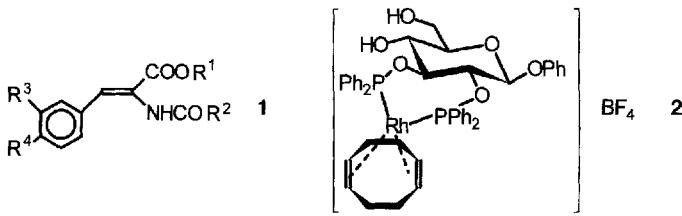


Bild und sprechen deutlich für eine reale Selektivitätserhöhung, vermutlich durch Optimierung der Konformation des in der Micelloberfläche angereicherten Katalysators für den Übergangszustand. Durch Zusatz von Natriumdodecylsulfat (SDS) in unterstöchiometrischen Mengen erhöht sich bei der Hydrierung der Ester **1a–h** die Enantioselektivität auf 96–98% ee (*S*)-*N*-Acyl- α -aminosäureester, nahezu unabhängig von der in weitem Bereich streuenden Löslichkeit der Substrate (Tabelle 1). Das entspricht einer Steigerung der durchschnittlichen relativen Enantioselektivität Q ^[2] auf das Siebenfache gegenüber dem tensidfreien Blindwert in Wasser:

$$Q = \frac{q(\text{SDS}_{\text{H}_2\text{O}})}{q(\text{blind}_{\text{H}_2\text{O}})} = 7.4 \pm 1.3$$

[*] Prof. Dr. R. Selke, Dr. A. Kumar^[11], M. Schwarze Max-Planck-Gesellschaft Arbeitsgruppe „Asymmetrische Katalyse“ an der Universität Rostock Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock Telefax: Int. + 381/46693-24

Prof. Dr. G. Oehme Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock, e.V. Prof. Dr. J. P. Roque Université Montpellier II, Laboratoire de Chimie Organique Physique Montpellier (Frankreich)

[†] Ständige Adresse: Central Drug Research Institute, Lucknow (Indien)

[**] Carbohydrate Phosphinites as Chiral Ligands for Asymmetric Syntheses Catalyzed by Complexes, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau H. Burnelet und Herrn P. Barthélémy danken wir für präparative Zuarbeit, Frau Dr. C. Fischer sowie Frau K. Kortus für die chromatographischen Enantioselektivitätsbestimmungen. – 10. Mitteilung: [7].