

Arbeitsvorschrift

1.6 g (5 mmol) $[\text{Co}(\text{Cp})_3]\text{I}$ und 1.1 g (6 mmol) CuI werden in 150 mL wasserfreiem Aceton mehrere Stunden gerührt. Aus der filtrierten Lösung fallen beim Abkühlen im Kühlschrank (4°C) rotbraune, säulenförmige Kristalle von **2** aus. Weiteres **2** kristallisiert bei Zugabe von CHCl_3 aus. Durch langsames Zutropfen von Toluol fällt neben **2** bei zunehmender Verdünnung **1** in Form dünner, ebenfalls rotbrauner, nadelförmiger Kristalle aus. Am Ende dieser Fällungsreaktion entsteht schließlich noch ein geringer Anteil an rotbraunen, blättchenförmigen Kristallen von $[\text{Co}(\text{Cp})_3]\text{CuI}_3$ mit dem einkernigen, trigonal-planaren Anion $[\text{CuI}_3]^{2-}$. Relativ reines **1** kann aus stärker verdünnten Ansätzen bei Zugabe von Toluol in Gegenwart von 1-Impfkristallen erhalten werden.

Eingegangen am 20. März,
ergänzte Fassung am 18. Mai 1987 [Z 2150]

- [1] a) H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.* **98** (1986) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 569; b) H. Hartl, I. Brügmann, F. Mahdjou-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1032.
- [2] H. Hartl, F. Mahdjou-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 149; *Angew. Chem.* **96** (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 378.
- [3] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187.
- [4] C. Haas, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 116.
- [5] **2**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 1200.2(3)$, $b = 1343.1(3)$, $c = 1809.6(4)$ pm, $\beta = 116.98(8)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.59$ g cm^{-3} , $R = 0.057$; Mok., Graphitmonochromator, 3175 kristallographisch unabhängige Reflexe, davon 2762 mit $I > 2\sigma(I)$, Extinktions- und Absorptionskorrektur ($\mu = 78.0$ cm^{-1}), anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 254 verfeinerte Parameter [7].
- [6] **1**: monoklin, $P2_1/m$, $a = 1864.0(5)$, $b = 915.4(5)$, $c = 1144.6(5)$ pm, $\beta = 100.20(8)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.62$ g cm^{-3} , $R = 0.08$; Mok., Graphitmonochromator, 3740 kristallographisch unabhängige Reflexe, davon 3421 mit $I > 2\sigma(I)$, isotrope Extinktionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, Cu3 als Splitatom oberhalb und unterhalb der Spiegelbare verfeinert, 218 verfeinerte Parameter [7].
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52484, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Mechanismus von Substitutionsreaktionen an $[\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^\ominus$ in saurer Lösung und die Struktur von $[\{\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\text{I}_2$ ($\text{L} = 1,4,7\text{-Triazacyclonanonan}$)**

Von Christa Pomp, Helmut Dusdeck, Karl Wieghardt*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Graham et al.^[1], Gladysz et al.^[2] und Casey et al.^[3] haben gezeigt, daß die schrittweise Reduktion eines koordinierten Carbonylliganden im pseudotetraedrischen Kation $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]^\ominus$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit NaBH_4 in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ möglich ist. Die Formyl- und Hydroxymethylintermediate sowie der Methylkomplex konnten synthetisiert und charakterisiert werden. Im verwandten Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ wird die $\text{Re}-\text{CH}_3$ -Bindung durch $\text{H}-\text{X}$ und X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gespalten; dabei entstehen unter Retention der Konfiguration am Re-Zentrum $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ und CH_4 bzw. $\text{CH}_3\text{X}^{[2]}$. Als Mechanismus dieser elektrophilen M-C-Bindungsspaltung wird Protonierung des Re-Zentrums, reduktive Eliminierung von CH_4 und schnelle Reaktion des reaktiven 16e^\ominus -Fragments mit X^\ominus zu $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ vorgeschlagen. Kinetische Messungen wurden jedoch nicht berichtet.

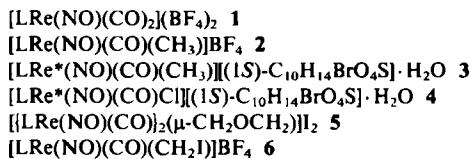
[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, C. Pomp
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Prof. Dr. H. Dusdeck
Lehrstuhl für Strukturchemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir haben kürzlich den oktaedrischen Komplex **1** ($\text{L} = 1,4,7\text{-Triazacyclonanonan}$) dargestellt^[4] und nun gefunden, daß **1** in wässriger Lösung mit NaBH_4 rotes, racemisches **2** ergibt. Durch Umkristallisation von **2** aus H_2O nach Zugabe von $(1S)\text{-}(+)-3\text{-Brom-8-camphersulfonsäure-Monohydrat}$ erhielten wir in 45% Ausbeute enantiomerenreines **3**.



Aus der Kristallstrukturanalyse von **3**^[5] geht hervor, daß der Komplex $[\text{LRe}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^\ominus$ *S*-Konfiguration hat^[6] und die drei fünfgliedrigen Ringe aus Re und dem koordinierten Aminliganden ($\delta\delta\delta$)-Konformation haben (Abb. 1). Die Umsetzung von **3** mit 1 M HCl führt in glatter Reaktion zu **4** und Methan (> 80%) [Gl. (a)]^[7].

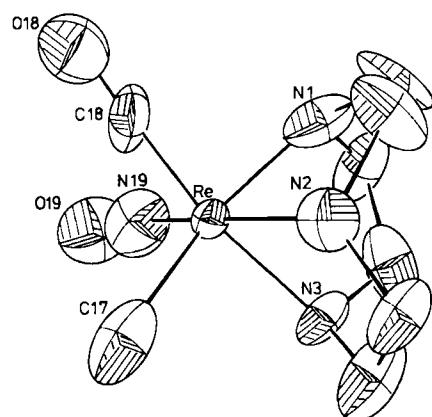
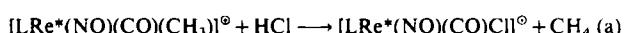
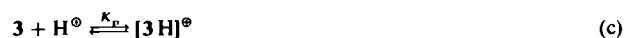


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Re-N1 2.14(1), Re-N2 2.18(1), Re-N3 2.19(1), Re-C17 2.12(2), Re-C18 1.82(2), Re-N19 1.845(14), N19-O19 1.17(2), C18-O18 1.17(2), O19-N19-Re 173(1), O18-C18-Re 176(1).

Das Kation von **4** ist *R*-konfiguriert^[6], die fünfgliedrigen Ringe haben ($\delta\delta\delta$)-Konformation, wie aus einer Röntgenstrukturanalyse hervorgeht. Die Reaktion (a) läuft also unter Retention der Konfiguration am Re-Zentrum ab.

Aus kinetischen Messungen der Reaktion (a)^[8] wurde das Zeitgesetz (b) ermittelt; dies ist in Einklang mit einem Mechanismus, bei dem eine protonierte Spezies des Kations von **3** mit dem Nucleophil Cl^\ominus im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu CH_4 und $[\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}]^\ominus$ reagiert [Gl. (c)-(e)]. Wenn die Protonierungskonstante K_p klein ist ($\approx 10^{-2} \text{ M}^{-1}$), ist $K_p[\text{H}^\oplus]$ unter den gewählten Bedingungen $\ll 1$, und Gleichung (e) vereinfacht sich zu Gleichung (b) mit $k = k_1 \cdot K_p (\text{M}^{-2} \text{s}^{-1})$ ^[8].



Interessanterweise reagiert **3** *nicht* mit 1 M HClO_4 bei 25°C , wenn kein anderes effektives Nucleophil vorhanden ist; ebenso findet bei $\text{pH} = 7$ und 1 M $[\text{Cl}^\ominus]$ keine Reaktion

statt. Reaktion (a) läuft also nur in Gegenwart von Protonen und einem geeigneten Nucleophil ab. Für den Angriff des Protons kommen drei Stellen im Kation von **3** in Betracht: 1. Das elektronenreiche, niederwertige Re-Zentrum wird protoniert (Bildung einer Re-H-Spezies, dann irreversible reduktive Eliminierung von CH_4 und Addition von Cl^\ominus an das intermediately austretende 16e^\ominus -Fragment); 2. Re-NO wird zu einer Re-N(O)H-Spezies protoniert; 3. ein N-Atom des Makrocyclus wird protoniert, nachdem eine Re-N-Bindung dissoziativ gelöst worden ist. Die nahezu lineare, recht elektronenarme Re-NO-Gruppe in **3** steht wahrscheinlich nicht für den Angriff eines H^\oplus zur Verfügung^[10]; die Bildung einer Re-H-Spezies und reduktive Eliminierung von CH_4 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist mit dem experimentellen Zeitgesetz nicht vereinbar (auch wäre die Stabilität von **3** gegenüber HClO_4 nicht verständlich). Wir schlagen daher einen Mechanismus gemäß Punkt 3 (Abb. 2) vor, bei dem eine 16e^\ominus -

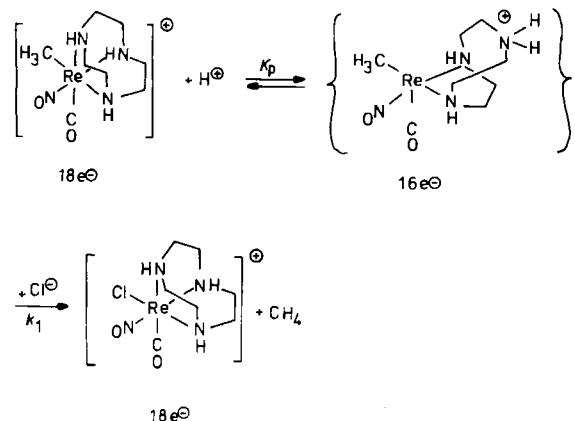


Abb. 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Substitutionsreaktion (a).

Spezies durch säurekatalysierte Lösung einer Re-N_{Amin}-Bindung erzeugt wird. Die Re-N_{Amin}-Bindung entweder zu dem N-Atom, das *trans* zum CO-Liganden in **3** ist, oder zu dem *trans* zum NO-Liganden ist die schwächste. Bindung des Nucleophils Cl⁻ unter Abspaltung von CH₄ (das sofort protoniert wird) ist dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dem eine schnelle Rückbildung der Re-N_{Amin}-Bindung folgt.

Beim Versuch, Einkristalle von [LRe(NO)(CO)(CH₃)]I aus **2** in wäßriger NaI-Lösung in Gegenwart von Luftsauerstoff zu züchten, erhielten wir nach etwa zehn Tagen

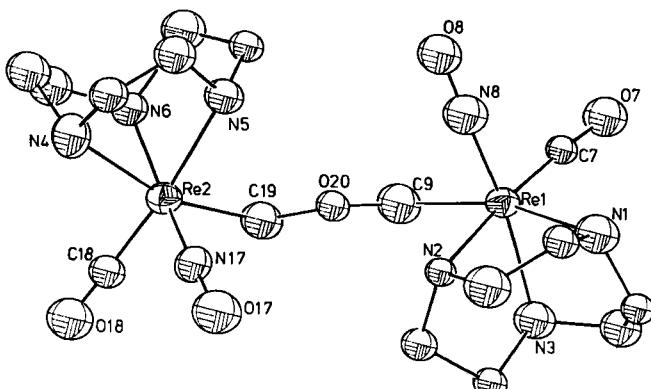


Abb. 3. Struktur des Kations von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1-N2 2.19(2), Re1-N3 2.22(3), Re1-N8 1.77(3), Re1-N1 2.20(3), Re1-C7 1.83(3), Re1-C9 2.18(3), Re2-N4 2.20(3), Re2-N5 2.23(2), Re2-N6 2.09(2), Re2-N17 1.70(3), Re2-C18 1.83(2), Re2-C19 2.17(3), C19-O20 1.49(3), C9-O20 1.40(4), N8-O8 1.26(4), C7-O7 1.16(4), N17-O17 1.24(4), C18-O18 1.21(3); Re2-C19-O20 107(2), C19-O20-C9 113(2), O20-C9-Re1 111(2).

überraschenderweise orangefarbene Kristalle des zweikernigen Komplexes **5** in 40% Ausbeute. **5** enthält die bisher unbekannte Brücke 2-Oxapropan-1,3-diid, ${}^2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2^\ominus$ (Abb. 3)^[10].

5 kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ ^[11]. Beide Re-Zentren sind im untersuchten Kristall gleich konfiguriert ($R^{(6)}$) und haben jeweils ($\lambda\lambda$)-Konformation der koordinierten 1,4,7-Triazacyclonanonan-Ringe. Es wird also spontane Racemattrennung bei der Kristallisation beobachtet. Interessanterweise existieren im Kation von **5** zwei schwache intramolekulare N-H...O-Brücken zwischen dem O-Atom der Brücke und je einer N-H-Gruppe der beiden Liganden L (N5...O20 2.98(2) Å, N2...O20 2.95(2) Å). Im festen Zustand liegt das Kation als relativ symmetrisches Rotamer vor. Anhand eines Modells lässt sich zeigen, dass auch ein unsymmetrisches Rotamer von **5** existieren kann, das durch H-Brücken von N2 und N6 zu O20 (oder N3 und N5 zu O20) charakterisiert ist.

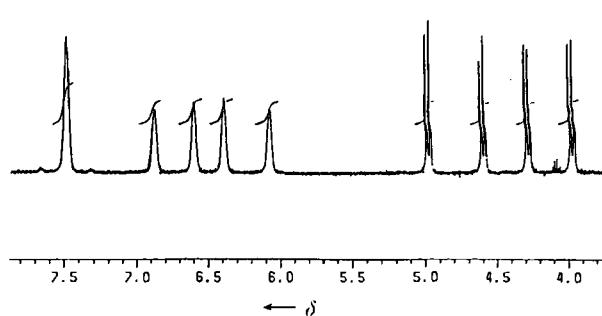


Abb. 4. Signale der OCH₂- und NH-Protonen im 400.1-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **5** in [D₆]DMSO.

Das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **5** in [D₆]DMSO (Abb. 4) zeigt chemisch nicht äquivalente OCH₂-Protonen, d.h. in Lösung ist das unsymmetrische Rotamer energetisch bevorzugt. Entsprechend finden wir fünf N-H-Signale, von denen das bei $\delta = 7.48$ zwei Protonen entspricht. Diese Signale verschwinden bei D₂O-Zugabe; allerdings ist der Austausch der beiden H-Atome, deren Signal bei $\delta = 7.48$ liegt, wesentlich langsamer als der der vier anderen – ein Hinweis darauf, dass die beiden schwachen intramolekularen N-H-O-Brücken auch in Lösung erhalten bleiben.

Die Bildung von **5** aus **2** ist eine Oxidation der koordinierten Methylgruppe in **2**. Nun sind wäßrige Lösungen von **2** in Gegenwart von O₂ ohne Iodid-Ionen ebenso wie iodidhaltige Lösungen von **2** ohne O₂ unbegrenzt stabil. Daher lag die Vermutung nahe, dass elementares Iod im ersten Schritt mit der Re-CH₃-Einheit zu Re-CH₂I (und I⁺) reagiert und diese Einheit in H₂O dann unter Dimerisierung zu **5** hydrolysiert wird. Die gezielte Oxidation von **2** mit I₂ (Molverhältnis 1:1) in wasserfreiem Ethanol ergab **6**, das in wäßriger Lösung tatsächlich zu **5** reagiert. **5** entsteht auch aus **2** nach Zugabe von in Ethanol gelöstem I₂ innerhalb von 2-3 d.

Experimentelles

2: Zu 0.58 g (1 mmol) **1** [4] gelöst in 10 mL H₂O werden 0.038 g (1 mmol) festes NaBH₄ bei 20°C gegeben. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung rot. Innerhalb 24 h kristallisiert rote Kristalle von **2** (ca. 75% Ausbeute). Umkristallisiert aus CH₃CN. UV-VIS (H₂O): $\lambda = 496$ nm ($\epsilon = 52$ L mol⁻¹ cm⁻¹), 301 (423). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1940$ cm⁻¹ (CO), 1700 (NO). - ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 0.65$ (s, 3H; Re-CH₃), 2.70–3.50 (m, 12H; NCH₂), 4.76 (s, 1H; NH), 5.70 (s, 1H; NH), 6.10 (s, 1H; NH). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -10.2$ (Re-CH₃), 49.6–59.8 (6 Signale, CH₂), 220.0 (CO).

3: Zu 0.476 g (1 mmol) **2**, gelöst in 10 mL H₂O, werden 0.659 g (2 mmol) (1S)-3-Brom-8-camphersulfonsäure-Monohydrat, gelöst in 5 mL Aceton, gegeben. Innerhalb von 3 d kristallisieren rote Nadeln von **3** (45% Ausbeute). CD-Spektrum (H₂O): $\Delta\varphi_{500\text{ nm}} = -0.036$.

4: Zu 0.72 g (1 mmol) **3** werden 20 mL 37proz. HCl gegeben, es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf 10 mL fallen innerhalb von 2 d rote Kristalle von **4** aus (92% Ausbeute). Umkristallisieren aus H₂O/Aceton. UV-VIS (H₂O): $\lambda = 486\text{ nm}$ ($\epsilon = 56\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1940\text{ cm}^{-1}$ (CO), 1700 (NO). - CD-Spektrum (H₂O): $\Delta\varphi_{507\text{ nm}} = -0.030$.

5: Methode A: Zu einer Lösung von 0.576 g (1 mmol) **2** in 10 mL H₂O/Aceton (1/1) werden 5 mL einer kaltgesättigten wässrigen NaI-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 60 min auf 50°C erwärmt. Beim Stehenlassen an Luft kristallisieren nach 10 d orangefarbene Kristalle von **5**.

Methode B: Zu einer Lösung von 0.576 g (1 mmol) **2** in 10 mL H₂O wird eine Lösung von 0.25 g (1 mmol) Iod, gelöst in 5 mL Ethanol, gegeben. Nach 3 d Stehenlassen an Luft wird kristallines **5** abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und an der Luft getrocknet (40% Ausbeute nach beiden Methoden, bezogen auf eingesetztes **2**).

UV-VIS (H₂O): $\lambda = 482\text{ nm}$ ($\epsilon = 89\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (m, NH), 2750-2990 (br, w, CH), 1920 (s, CO), 1680 (s, NO). - ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 4.98, 4.62, 4.30, 3.99$ (d, $J = 10.11\text{ Hz}$, 4H; $\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2$), 6.08, 6.38, 6.62, 6.97 (s, 4H; NH), 7.48 (s, 2H; NH), 2.80-3.50 (m, 24H; NCH₂). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 46.7-53.8$ (m; NCH₂), 71.7, 72.1 ($\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2$), 220.11, 220.92 (CO).

6: Zu einer Lösung von 0.576 g (1 mmol) **2** in 50 mL wasserfreiem Ethanol werden unter Argon 0.25 g (1 mmol) I₂ in 10 mL wasserfreiem Ethanol gegeben. Nach 2 d Röhren bei 22°C wird das Lösungsmittel abgezogen, das Produkt mit CHCl₃ gewaschen und an der Luft getrocknet (97% Ausbeute).

UV-VIS (CH₃CN): $\lambda = 361\text{ nm}$ ($\epsilon = 98\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1950\text{ cm}^{-1}$ (s, CO), 1710 (s, NO). - ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 5.85, 5.95, 6.11$ (s, 3H; NH), 3.70, 3.87 (q, 2H; CH₂I), 2.90-3.52 (m, 12H; NCH₂).

Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, I, Re).

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 2. Juni 1987 [Z 2184/2185]

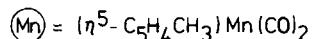
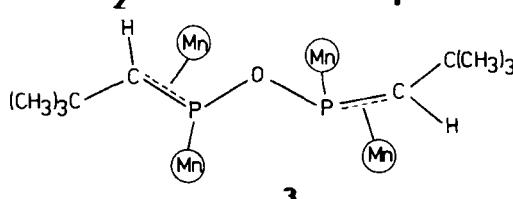
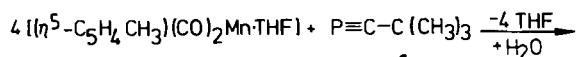
- [1] a) R. P. Stewart, N. Okamoto, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) C 32; b) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2811.
- [2] a) J. H. Merrifield, J. M. Fernández, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4022; b) W. Tam, G. Y. Lin, W. K. Wong, W. A. Kiel, K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 141; c) J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* 1 (1982) 1204.
- [3] a) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1927; b) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, *ibid.* 101 (1979) 3371.
- [4] K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1659.
- [5] 3: Siemens-AED-II-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, Graphit-Monochromator. Orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.007(6)$, $b = 10.937(4)$, $c = 22.884(9)$ Å, $V = 2504.6$ Å³, $\rho_{\text{theor.}} = 1.89\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; $T = 22^\circ\text{C}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 68.3\text{ cm}^{-1}$. 3996 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren, H in berechneten Positionen mit Ausnahmen der Re-CH₃-Gruppe. $R = 0.051$; $R_\text{w} = 0.044$; $w = 1/\sigma^2(I)$ für 299 Parameter. $\Delta\varphi(\text{max/min}) = 4.1/-1.7\text{ e/}\text{\AA}^3$ (Abbrüche am Re); [11b].
- [6] Zur Bestimmung der Konfiguration wurde das cyclische Triamin L als Einheit mit dreimal der Ordnungszahl von N gewertet, so daß folgende Prioritätsreihe resultiert: L > NO > CO > CH₃. Daraus ergibt sich eine S-Konfiguration am Re-Zentrum. Zur Konfigurationsbestimmung vgl. K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6598. Durch Austausch der CH₃-Gruppe in **3** gegen Cl ändert sich die Bezeichnung der Konfiguration am Re-Zentrum: Im Kation von **4** ist es R-konfiguriert.
- [7] Die gasförmigen Produkte der Reaktion (a) wurden gaschromatographisch analysiert: 85% Methan und ca. 15% Ethan neben Spuren von Ethen.
- [8] Kinetische Messungen: $[\text{H}^+] = 0.10-1.00\text{ M}$, $[\text{C}]^0 = 0.10-1.00\text{ M}$, $[\text{3}] = 1.1 \times 10^{-3}\text{ M}$; $k = 1.65 \times 10^{-4}\text{ M}^{-2}\text{ s}^{-1}$ bei 35°C (Ionenstärke $1 = 1.0\text{ M}$); $\Delta H^\ddagger = 17.7 (\pm 1.0)\text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -18 (\pm 3)\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, ermittelt aus fünf Meßtemperaturen zwischen 15 und 60°C.
- [9] G. La Monica, M. Freni, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 57.
- [10] Der monomere Komplex [CpRe(NO)(CO)(CH₃OCH₂)] ist beschrieben: [3a].
- [11] a) 5: Siemens-AED-II-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator. Monokline Raumgruppe $P2_1$, (C₂, Nr. 4), $a = 7.997(7)$, $b = 11.23(1)$, $c = 16.38(2)$ Å, $\beta = 103.63(7)^\circ$, $V = 1429.6$ Å³, $\rho_{\text{theor.}} = 2.43\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 111.2\text{ cm}^{-1}$. 1776 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur basierend auf μ -Scans von sechs Reflexen mit $10^\circ < 2\theta < 38^\circ$ mit relativer Transmission 0.67-1.00, anisotrope Temperaturfaktoren für Re, I, alle anderen Atome mit isotropen, H-Atome der CH₃-Gruppen in berechneten Positionen. $R = 0.049$, $R_\text{w} = 0.041$, $w = 1/\sigma^2(I)$ für 153 Parameter.

$\Delta\varphi(\text{max/min}) = 1.1/-1.2\text{ e/}\text{\AA}^3$; b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52569, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(2,2,8,8-Tetramethyl-5-oxa-4,6-diphospho-3,6-nonadien)tetakis(dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan), der erste komplexierte Bis(phosphaviny)ether**

Von **Manfred L. Ziegler***, **Rainer Balles**, **Bernd Nuber**, **Gerd Becker**, **Helmut Schmidt**, **Basil Kanellakopoulos** und **Bernhard Powietzka**

Die reichhaltige Komplexchemie der Phosphaalkine, speziell des 2,2-Dimethylpropylidinphosphans **1**^[1], wurde bereits mehrfach dokumentiert^[2]. Wir haben nun eine neuartige Reaktionsart feststellen können: Aus **1** und dem Mangankomplex **2** entsteht überraschenderweise der Komplex **3** (siehe Arbeitsvorschrift). In dieser Verbindung sind an den erstmals erhaltenen Bis(phosphaviny)ether-Liganden vier ($C_5H_4CH_3$)Mn(CO)₂-Einheiten koordiniert.



Die Bildung des Liganden kann zumindest formal als Addition eines Moleküls H₂O an zwei Moleküle **1** verstanden werden. Obwohl unter Inertgas und mit wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet wurde, ist die Herkunft des Wassers insofern bisher ungeklärt, als z. B. auch ein zunächst gebildeter und sicherlich sehr reaktiver Primärkomplex mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) reagiert haben könnte. Angesichts der variationsreichen Komplexchemie der Phosphaalkine sind derartige Sekundärreaktionen durchaus denkbar. Kontrollierte Zugabe von D₂O zur Reaktion ergab kein eindeutiges Ergebnis.

EI- und FD-Massenspektrum von **3** zeigen eindeutig Molekülionen-Peaks; **3** wurde außerdem über seine Elementaranalyse, durch die üblichen spektroskopischen Daten^[3] sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, fungiert der Bis(phosphaviny)ether-Ligand als 8-Elektronendonator. Von den vier Mangankomplex-Einheiten sind zwei an die Phosphoratome, die beiden anderen η^2 -artig an die C=P-Doppelbindung des Liganden gebunden.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, R. Balles, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. H. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. B. Kanellakopoulos, B. Powietzka
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.