

Experimentelles

Chirasil-Dex wurde nach früheren detaillierten Arbeitsvorschriften synthetisiert, auf Quarzkapillaren aufgebracht und thermisch immobilisiert [9]. Die Säulenlänge betrug 1 m und der Innendurchmesser 50 μm . Für die UV-Detektion wurde durch Abbrennen von etwa 3 mm der äußeren Polymidbeschichtung ein optisches Fenster im Abstand von 80 cm vom Injektor angebracht. Nach den CEC- und LC-Messungen wurde die Säule auf die Position des optischen Fensters bei 80 cm gekürzt.

Es wurde ein Carlo-Erba-Gaschromatograph Fractovap (Fisons, Mainz, Deutschland), der mit einem FID ausgerüstet war, verwendet. Das Trägergas war Wasserstoff (99.999 %) und das Splitverhältnis 1:200. Die SFC wurde mit einem Carlo-Erba-SFC-3000-System (Fisons, Mainz, Deutschland) wie früher beschrieben^[10] durchgeführt. Die CEC und die LC wurden mit dem Kapillarelektrophorese-System „PRINCE“ (Bischoff, Leonberg, Deutschland), das mit einem „On-column“-UV-Detektor ausgerüstet war, durchgeführt. Die Probe wurde mit Überdruck (40 mbar, 5 s) injiziert und bei 220 nm detektiert. Die belegte Säule wurde mit Puffer über Nacht (30 kV) konditioniert und zwischen jeder chromatographischen Messung mit Wasser und Methanol gewaschen.

Die Reihenfolge der Messungen war: CEC, LC, SFC, GC. Nach zwei Monaten wurde die Sequenz in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Alle Trennungen konnten reproduziert werden.

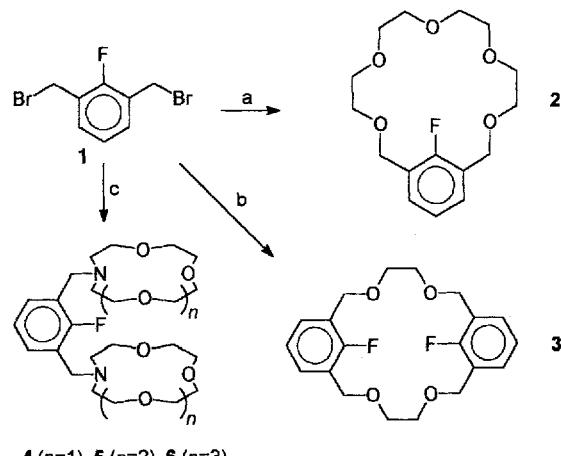
Eingegangen am 21. Mai 1994 [Z 6961]

- [1] M. J. E. Golay in *Gas Chromatography* (Hrsg.: D. H. Desty), Butterworth, London, 1958, S. 36.
- [2] G. Guiochon, C. L. Guillemin, *J. Chromatogr. Libr.* 1988, 42, 105.
- [3] In dieser Arbeit eingesetztes Chirasil-Dex enthält 16 Gew.-% permethyliertes β -Cyclodextrin. Statistisch gesehen trägt von 90 Siliciumatomen eines eine Cyclodextrineinheit.
- [4] V. Schurig, D. Schmalzing, M. Schleimer, *Angew. Chem.* 1991, 103, 994–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 987–989.
- [5] S. Mayer, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* 1992, 15, 129–131; *J. Liq. Chromatogr.* 1993, 16, 915–931; V. Schurig, S. Mayer (Universität Tübingen), DE-A 4136462.7, 1991.
- [6] V. Schurig, M. Jung, S. Mayer, S. Negura, H. Grosenick, M. Fluck, A. Gläusch, vorgetragen auf der Analytica '94 in München, Abstracts S. 52.
- [7] D. Ishii, T. Niwa, K. Ohta, T. Takeuchi, *HRC & CC J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* 1988, 11, 800–801.
- [8] J. Knabe, D. Strauß, *Angew. Chem.* 1968, 80, 483–484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 463–464; J. Knabe, *Pharmazie* 1993, 48, 883–889.
- [9] D. Schmalzing, Dissertation, Universität Tübingen, 1991; V. Schurig, D. Schmalzing, U. Mühlbeck, M. Jung, M. Schleimer, P. Mussche, C. Duvekot, J. Buyten, *J. High Resolut. Chromatogr.* 1990, 13, 713–717; M. Jung, V. Schurig, *J. Microcolumn Sep.* 1993, 5, 11–22.
- [10] M. Jung, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* 1993, 16, 215–223.

Signale die Gegenwart eines Metall-Ions anzeigen^[3]. Die hohe Empfindlichkeit, die große Signaldispersion und das Fehlen eines natürlichen Hintergrundes machen die ^{19}F -NMR-Spektroskopie zu einer idealen Untersuchungstechnik^[4].

Kürzlich haben wir über die Synthese eines partiell fluorierten [2.2.2]Cryptanden berichtet^[5]. Diese Verbindung komplexiert zwar Metall-Ionen gut, aber die ^{19}F -NMR-Signale verändern ihre Lage bei der Komplexierung nur relativ wenig, da keine direkten Metall-Fluor-Kontakte entstehen. Diese sollten wahrscheinlicher werden, wenn eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung in das Zentrum des Kronenetherringes gerichtet ist. Der relativ geringe sterische Anspruch des Fluoratoms sollte die Bindung von Metall-Ionen nicht wesentlich behindern, vielmehr kann man sogar darauf hoffen, daß sich eine σ -Donorbindung der freien Elektronenpaare am Fluor zum Metall-Ion positiv auf die Stabilität der Metallkomplexe auswirkt.

Als Baustein zur Synthese von fluorhaltigen Makrocyclen verwendeten wir 1,3-Bis(brommethyl)-2-fluorbenzol **1**, das mit Tetraethylenglycol, Ethylenglycol oder Aza-Kronenethern zu Fluor-Kronenethern umgesetzt wurde^[6] (Schema 1). In Aus-



Schema 1. a: KOtBu, Tetraethylenglycol. b: KOtBu, Ethylenglycol. c: Na₂CO₃, Aza[9+3n]Krone-(n+3).

beuten zwischen 30 und 80 % entstehen dabei die makrocyclischen Liganden **2–6**, bei denen die Kohlenstoff-Fluor-Bindung direkt in den Bereich gerichtet ist, der für die Bindung von Metall-Ionen vorgesehen ist.

Bei der Reaktion der Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** mit Metallsalzen wird ein Metall-Ion komplexiert, und die NMR-Signale der Liganden im ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektrum verschieben sich, während mit **3** keine Effekte beobachtet werden. Bei allen hier beschriebenen Metallkomplexen werden stets gemittelte ^{19}F -NMR-Signale (300 K) für metallfreie und metallhaltige Liganden gemessen, d. h. man befindet sich im Gebiet des schnellen Austausches. Die Absolutwerte dieser Signalverschiebungen sind aber nur in den ^{19}F -NMR-Spektren groß, wobei Werte bis zu $\Delta\delta = 8.8$ auftreten.

In Abbildung 1 sind die Sättigungsendwerte aufgetragen, die bei einem etwa zehnfachen molaren Überschuß an Metallsalz gegenüber den Fluoroxylol-Biskronenethern **4–6** gemessen wurden. Zugabe von Metallsalz über einen doppelten Überschuß hinaus veränderte die Lage der Signale in den meisten Fällen allerdings nur noch unwesentlich. Die Ionen der Erdalkalimetalle zeigen deutlich höhere Verschiebungsdifferenzen als die Alkalimetall-Ionen, was vermutlich mit der höheren Ladungs-

Komplexe partiell fluorierter Makrocyclen mit Metall-Fluor- σ -Donorbindung und ihre Eignung als Metall-Ionen-Indikatoren**

Herbert Plenio* und Ralph Diodone

Obwohl die Zahl der bekannten makrocyclischen Polyether sehr hoch ist^[11], sind nur wenige Kronenether beschrieben, die Fluor enthalten^[2], und wenn, dann sind meist alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt. Wegen der elektronenziehenden Wirkung der CF_2 -Einheiten sind die Sauerstoff- oder Stickstoffatome in diesen perfluorierten Kronenethern nicht mehr Lewis-basisch und können somit keine stabilen Metallkomplexe mehr bilden. Das Ziel unserer Arbeiten ist daher die Synthese von Makrocyclen mit nur wenigen Fluoratomen in der cyclischen Struktur. Bei der Komplexierung von Metall-Ionen soll Fluor die Rolle eines Detektors übernehmen und durch Verschiebung der ^{19}F -NMR-

[*] Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. R. Diodone

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telaefax: Int. + 761/203-5987

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Prof. Dr. H. Vahrenkamp für seine Unterstützung und Dr. E. Keller für wertvolle Tips bei der Bestimmung der Kristallstruktur.

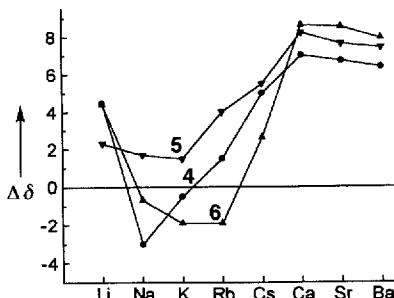


Abb. 1. Auftragung der Differenzen zwischen den ^{19}F -NMR-Verschiebungen der Komplexe von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mit den Biskronenethern **4**–**6** und den Verschiebungen der freien Verbindungen **4**–**6**. Im Fall von **5**– Rb^+ werden zwei Signale beobachtet, ein sehr breites und eines, dessen Lage konzentrationsabhängig ist.

dichte zusammenhängt. Doch die angegebenen Endwerte lassen keine Aussagen über absolute oder relative Komplexstabilitäten zu. Selektivität der Komplexierung tritt dann auf, wenn Metall-Ionen mit stark unterschiedlichem Radius um den Makrocyclus konkurrieren; daher beeinflussen Li^+ oder Mg^{2+} die ^{19}F -NMR-Titrationen von **2** mit Na^+ oder K^+ kaum. In Abbildung 2 sind die Ergebnisse der ^{19}F -NMR-Titrationen aufgetragen, bei denen der Fluor-Kronenether **2** mit der Lösung eines Metallsalzes titriert wurde. Die experimentell ermittelten Kurven zeigen, daß der steile Kurvenlauf im unterstöchiometrischen Bereich bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt in eine Gerade übergeht, die sich asymptotisch dem Grenzwert nähert, der der vollständigen Bildung des Metallkomplexes entspricht. Diese Auftragung kann als eine Eichkurve angesehen werden, die bei bekannter Konzentration des Liganden oder bei bekannter Komplexbildungskonstante zu je-

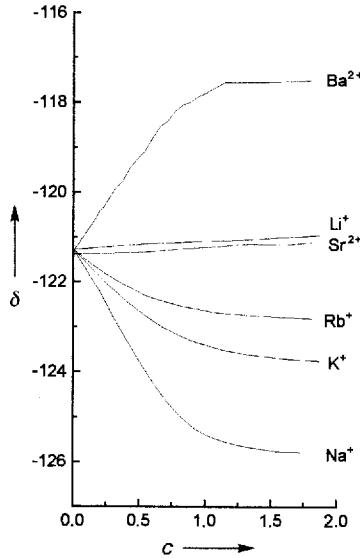


Abb. 2. Auftragung der ^{19}F -NMR-Verschiebungen von **2** gegen die zugegebenen Äquivalente c Metall-Ion bei der Titration mit Lösungen der Perchlorate von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Sr^{2+} und Ba^{2+} in CH_3CN .

dem Zeitpunkt die Bestimmung der Konzentration eines Metall-Ions zuläßt.

Aus den Abbildungen 1 und 2 wird deutlich, daß die ^{19}F -NMR-Signale bei der Komplexierung teilweise zu hohem und teilweise zu niedrigem Feld verschoben werden. Reinhoudt et al. haben ein ähnliches Phänomen in den ^1H -NMR-Spektren der nichtfluorierten Verwandten von **2** beschrieben und eine Erklärung versucht, die auf der Komplementarität von Hohlraum- und Ionengröße beruht^[7]. Während diese Hypothese sich gut eignet, um die ^1H -NMR-Verschiebungsunterschiede in nichtfluorierten Verbindungen zu verstehen, läßt sich im Falle der hier beschriebenen Substanzen keine solche einfache Beziehung herstellen. Innerhalb der Alkalimetalle scheint eine Korrelation von Paßform und NMR-Signalverschiebung gegeben zu sein,

denn die absoluten Werte der NMR-Verschiebungsdifferenz sind dann am größten, wenn das Metall-Ion gut in den Makrocyclus paßt oder wenn sich ein Kronenethersandwichkomplex bilden kann. Dieses einfache Modell greift aber bei den zweiwertigen Erdalkalimetall-Ionen nicht.

Während die NMR-Spektroskopie zwar Auskunft über die Bildung von Metallkomplexen der partiell fluorierten Makrocyclen gibt, sind genauere Aussagen zu Art und Stärke der Metall-Fluor-Wechselwirkung nicht möglich, und zwar vor allem, weil in keinem Fall eine skalare Kopplung zum Fluor nachweisbar war.

Um eine genaue Aussage über mögliche Metall-Fluor-Kontakte im Festkörper treffen zu können, wurde die Röntgenstrukturanalyse eines Metallkomplexes durchgeführt^[8, 9]. Einkristalle von **2**· $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ können durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Metallkomplexes in Acetonitril hergestellt werden. Im Kristall erreicht Barium die Koordinationszahl zehn (Abb. 3) und weist dabei sieben kleine (279.4–281.0 pm),

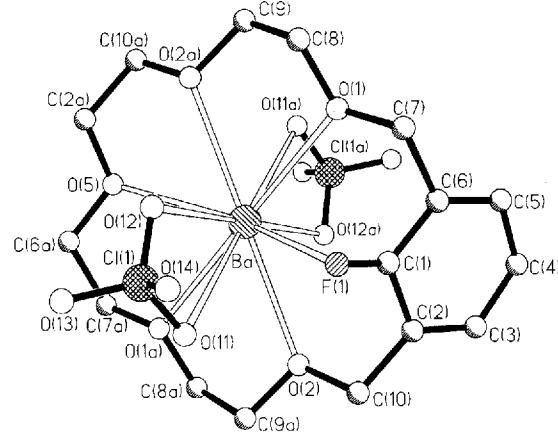


Abb. 3. Struktur von **2**· $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ im Kristall. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: $\text{Ba}(1)\text{-F}(1)$ 279.9(8), $\text{Ba}(1)\text{-O}(1)$ 279.4(5), $\text{Ba}(1)\text{-O}(2)$ 279.5(5), $\text{Ba}(1)\text{-O}(12)$ 281.0(7), $\text{Ba}(1)\text{-O}(11)$ 301.0(6), $\text{F}(1)\text{-C}(1)$ 134.8(10); $\text{Ba}(1)\text{-F}(1)\text{-C}(1)$ 80.5(5), $\text{Ba}(1)\text{-C}(1)\text{-F}(1)$ 72.2(5).

einen mittleren (289.9 pm) und zwei größere (301.0 pm) Abstände zu den koordinierenden Atomen auf. Der $\text{Ba}\text{-F}$ -Abstand beträgt nur 279.9(8) pm und ist damit so groß wie die kleinen $\text{Ba}\text{-O}$ -Abstände. Kurze Metall-Fluor-Kontakte sind für einige Metallalkoxide^[10] und Arylmetallverbindungen^[11] beschrieben worden; sie ähneln den Wechselwirkungen von Ethern und Aminen mit Metall-Ionen^[12]. $\text{Ba}\text{-O}$ -Abstände um 280 pm finden sich auch in der Struktur von Benzo[18]krone-6· $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ und können daher als normal angesehen werden^[13]. Deutlich kleiner noch als die beiden großen $\text{Ba}\text{-O}$ -Abstände ist der Abstand $\text{C}(1)\text{-Ba}(1)$ mit 289.9(8) pm. Dies wirft die Frage auf, ob die Bindung von Ba^{2+} als eine η^2 -Bindung an die $\text{C}(1)\text{-F}(1)$ -Bindung aufgefaßt werden kann – ein ähnlicher Trend zur Polyhaptizität wird auch bei einigen Benzylmetallverbindungen im Kristall beobachtet^[14].

Um eine Antwort auf die Frage geben zu können, ob die Metall-Fluor-Kontakte einen positiven Beitrag zur Stabilität der Metallkomplexe in Lösung leisten oder ob die sterische Hinderung überwiegt, haben wir ein einfaches Konkurrenzexperiment durchgeführt, bei dem die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren einer 1:1:1-Mischung von **2**, seinem nichtfluorierten Analogon und Na^+ gemessen wurde. Dabei zeigte sich, daß der Komplex aus **2** und Na^+ um den Faktor 1.5 stabiler ist. Den gleichen

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 Röhren 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. Kirschenlohr, 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, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.966$ 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.

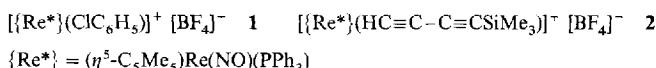
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1986**, 1993.
- [10] J. A. Samuels, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman, J. W. Zwaniger, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5093.
- [11] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **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 Elektronenendlokalisierung 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, Metallcarbonylkomplexen 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.