

Strukturen von Calonyctin A unabhängig von den experimentellen Daten ein Energieminimum im physikalischen Kraftfeld<sup>[20]</sup>.

Die glycosidischen Winkel  $\phi$  und  $\psi$  liegen im erwarteten Bereich<sup>[21]</sup>, und die stärkere Flexibilität im Bereich von Chinovose a spiegelt sich in einer erhöhten Schwankung um ihren Mittelwert wider (Tabelle 4).

Tabelle 4. Mittlere glycosidische Winkel  $\phi$  und  $\psi$  [°] aus der MD-Simulation über 75 ps bei 300 K. In der zweiten Spalte ist die mittlere Standardabweichung  $D$  [ $D(x) = (x^2 - \bar{x}^2)^{1/2}$ ] angegeben.

	$\phi$ (H <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -O <sup>x</sup> -C <sup>x</sup> )	$D(\phi)$	$\psi$ (C <sup>1</sup> -O <sup>x</sup> -C <sup>x</sup> -H <sup>x</sup> )	$D(\psi)$
Qui (a)	45.6	13.5	28.0	25.6
Qui (b)	33.0	12.7	46.5	21.4
Rha (c)	43.4	6.9	26.3	6.8
Qui (d)	51.9	7.1	-5.3	7.5

Der Makrolidring führt zu einer deutlichen Stabilisierung der Lösungskonformation von Calonyctin A. Die in der biomimetischen Umgebung von SDS-Micellen ermittelten Protonenabstände werden durch eine Vorzugskonformation von **1** erfüllt, die durch die Computersimulationen sehr gut wiedergegeben wird. Offenbar ist das amphiphile Glycolipid mit den beiden hydrophoben Fettsäureresten in die Micellen inseriert. Die Tetrasaccharideinheit ist entlang der Oberfläche der Pseudomembran ausgerichtet und bildet mit ihren Hydroxygruppen ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken zu den polaren Kopfgruppen des SDS aus. Dabei unterscheidet sich Calonyctin A deutlich von anderen Glycolipiden, deren Zuckerreste senkrecht zur Membranoberfläche ausgerichtet sind und beispielsweise bei Glycosphingolipiden viel weiter in den periplasmatischen Raum ragen<sup>[22]</sup>.

Das von anderen Biomolekülen wie cyclischen Peptiden und Makroliden bekannte Prinzip der Einschränkung von Freiheitsgraden durch Ringschluß wird von der Natur häufig eingesetzt, um selektive Ionen- oder Rezeptorbindung und Stabilisierung gegen enzymatischen Abbau zu erreichen. Mit Calonyctin A ist erstmals eine Verbindung der wenig erforschten cyclischen pflanzlichen Glycolipide synthetisiert und hinsichtlich ihrer Konfiguration und Konformation detailliert untersucht worden. Die Entwicklung neuer, von Oligosacchariden abgeleiteter Wirkstoffe kann von solchen Studien nativer Glycolipide profitieren.

Eingegangen am 8. Juni 1995 [Z 8072]

**Stichworte:** Calonyctin A · Glycolipide · Glycosidsynthesen · Makrolide · Moleküldynamiksimulation

- [1] Y.-W. Fang, W.-R. Chai, S.-M. Chen, Y.-Z. He, L. Zhao, J.-H. Peng, H.-W. Huang, B. Xin, *Carbohydr. Res.* **1993**, 245, 259–270.
- [2] J. L. Ding, *Acta Nong Ye* **1952**, 3, 17–24; Y. C. Hue, Q. Z. Guo, R. Pastor, G. Serratrice, A. Gambon, C. Bosso, *Youji Huaxue* **1989**, 146–150 [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 214831f].
- [3] Z.-H. Jiang, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 645–651.
- [4] Z.-H. Jiang, Dissertation, Universität Konstanz, **1995**.
- [5] Raumstrukturdaten sind auf Anfrage bei Dr. A. Geyer, Universität Konstanz, erhältlich.
- [6] Y.-H. Chen, Q.-Z. Guo, *Huaxue Xuebao* **1984**, 42, 385–387 [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 72253]; R. L. Danheiser, D. D. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1527–1530.
- [7] H. Shibuya, K. Kawashina, N. I. Baetz, N. Narita, M. Yoshikawa, I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, 37, 260–262.
- [8] M. Ono, K. Kuwabata, T. Kawasaki, K. Miyahara, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 2674–2680; M. Ono, F. Yamada, N. Noda, T. Kawasaki, K. Miyahara, *ibid.* **1993**, 41, 1023–1026.
- [9] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5614–5616; E. J. Corey, D. J. Brunelle, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 38, 3409–3412.
- [10] A. Marandubo, A. Veyrières, *Carbohydr. Res.* **1985**, 135, 330–336.

- [11] G. Frater, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1269–1277.
- [12] N. Noda, H. Kobayashi, K. Miyahara, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 627–633, 920–929; N. Noda, M. Ono, K. Miyahara, T. Kawasaki, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3889–3902.
- [13] Wir danken Frau Professor Y.-W. Fang für isoliertes Material zu Vergleichszwecken.
- [14] M. F. Summers, L. G. Marzilli, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4285–4294.
- [15] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachman, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546–4553; C. Macura, Y. Huang, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Magn. Res.* **1981**, 34, 259–281.
- [16] A. Kumar, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3654–3658.
- [17] C. Altona, C. A. G. Haasnoot, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 417–429.
- [18] *HyperChem*-Programmpaket, Hypercube Inc., Waterloo, Ontario, Kanada, **1994**.
- [19] H. Kessler, H. Matter, G. Gemmecker, M. Kottenhahn, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4805–4818.
- [20] J. Saulitis, D. F. Mierke, G. Byk, C. Gilon, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4818–4827.
- [21] M. C. Jarvis, *Carbohydr. Res.* **1994**, 259, 311–318.
- [22] S. Hakomori, *Sci. Am.* **1986**, 254, 32–41.
- [23] Wir danken Dr. Erich Graf von Roedern für das Programm *sup\_multi.exe*.

## Synthese und Struktur von $\eta^4, \eta^6$ -Naphthalin-Dimetallkomplexen mit *syn*-facial gebundener Mn-Mn-Einheit – ein allgemeiner Syntheseweg zu homo- und heteronuclearen Polyaren-Dimetallkomplexen\*\*

Shouheng Sun, Conor A. Dullaghan, Gene B. Carpenter, Anne L. Rieger, Philip H. Rieger und Dwight A. Sweigart\*

Organodimetallkomplexe werden schon seit längerem untersucht, um Aussagen über den Einfluß der Elektronendelokalisierung und der Metall-Metall-Wechselwirkungen auf physikalische Eigenschaften wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen, Leitfähigkeit, nichtlineares optisches Verhalten zu erhalten. Gleichmaßen interessant ist die chemische Anwendung von Dimetallkomplexen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen. Es gibt drei allgemeine Typen von Dimetallkomplexen. In Typ A sind die Metallatome durch zwei ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe koordiniert, die entweder direkt oder über einen Spacer verbunden sind<sup>[1]</sup>. Die Metallatome können *syn*-facial oder *anti*-facial angeordnet sein; im ersten Fall tritt dabei manchmal eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung auf, im zweiten ist eine Wechselwirkung zwischen den Metallatomen nur indirekt über das Ligandensystem möglich. In Komplexen vom Typ B sind zwei Metallatome an denselben ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff (*syn* oder *anti*)<sup>[2]</sup> und in solchen vom Typ C an anellierte Ringe gebunden. Beispiele für Komplexe

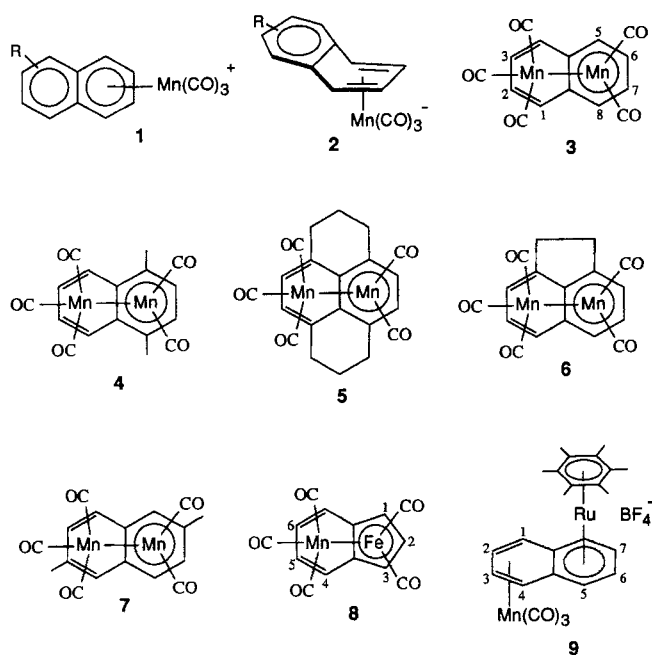


\* Prof. D. A. Sweigart, S. Sun, C. A. Dullaghan, Prof. G. B. Carpenter, Dr. A. L. Rieger, Prof. P. H. Rieger  
Department of Chemistry, Brown University  
Providence, RI 02912 (USA)  
Telefax: Int. + 401/863-2594

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9400800, CHE-8206423) und den National Institutes of Health gefördert (RR-06462).

xe vom Typ C sind solche mit Pentalen, Azulen, Indenyl und Naphthalin als Liganden<sup>[3–6]</sup>, wobei die bekannten Komplexe häufig den Indenylliganden enthalten<sup>[4]</sup>. Dagegen sind Dimetallkomplexe mit Naphthalinliganden eher selten und in den bislang bekannten<sup>[5]</sup> sind die Metallatome *anti*-facial angeordnet<sup>[7]</sup>. Hier berichten wir über einen allgemeinen Syntheseweg zu homo- und heteronuclearen Naphthalin-Dimetallkomplexen, der gewöhnlich zu Produkten mit *syn*-facial angeordneten Metallatomen und einer Metall-Metall-Bindung führt. Weiterhin wird gezeigt, daß die Methode auch auf andere kondensierte Ringsysteme angewendet werden kann.

Kürzlich berichteten wir darüber, daß  $[\text{Mn}(\eta^6\text{-polyaren})(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe wie **1** effektive Reagentien zur Übertragung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ -Einheiten (Mangantricarboxyl-Transfer, MTT) sind, die beim Erwärmen in Dichlormethan die  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Einheit schnell und glatt auf andere Arene übertragen<sup>[8]</sup>. Wir zeigten, daß die Fähigkeit zur MTT-Reaktion mit der Leichtigkeit des  $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Übergangs in **1** korreliert, der den nucleophilen Angriff auf das Metallatom begleitet. Ähnlich wird bei der chemischen oder elektrochemischen Zweielektronenreduktion von **1** ( $\text{R} = \text{H}, 1,4\text{-Me}_2, 2,6\text{-Me}_2$ ) reversibel den anionischen 18-Elektronen- $\eta^4$ -Dien-Komplex **2**<sup>[9,10]</sup> gebildet.

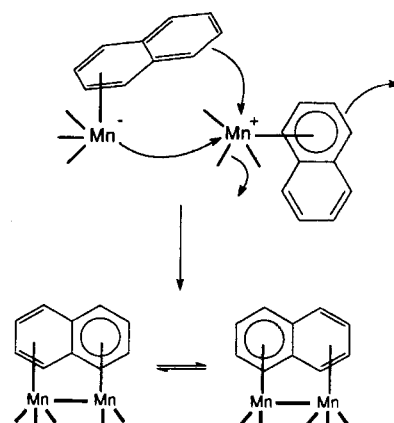


Der Dien-Komplex **2** mit  $\text{R} = \text{H}$  wurde auf alternativem Weg synthetisiert und seine Struktur charakterisiert<sup>[11]</sup>. In Gegenwart von nur einem Äquivalent Reduktionsmittel (Cobaltocen) bildet **1** nicht den  $\eta^4$ -Dien-Komplex, sondern die neuartigen, stark gefärbten („schwarzen“) Dimetallverbindungen **3–7**. Daß die Verbindungen **3–5** jeweils zwei, *syn*-facial angeordnete Metallatome enthalten, wurde durch Kristallstrukturanalysen bestätigt. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3**; Einzelheiten von **4** und **5** werden an anderer Stelle publiziert<sup>[12]</sup>. Setzt man als Naphthalinligand in **1** das relativ starre Hexahydropyren oder Acenaphthen ein, werden selbst bei Cobaltocenüberschuß die Dimetallkomplexe **5** bzw. **6** in guten Ausbeuten gebildet. Dies ist wahrscheinlich durch die Struktur bedingt, die – wie durch die elektrochemischen Experimente bestätigt wurde<sup>[9]</sup> – den Übergang zum  $\eta^4$ -Dien-Komplex verhindert.

Die Mn-Mn-Bindungslänge in Komplex **3** beträgt 2.9231(7) Å und ist damit ähnlich groß wie die in

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^{[13]}$ . Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C1-C2-C3-C4 und C1-C9-C10-C4 beträgt 16.6°. Dieser Wert ist erheblich kleiner als der für **2**<sup>[11]</sup> und andere<sup>[14]</sup>  $\eta^4$ -Naphthalin-Monometallkomplexe. Der Grund für diesen Unterschied ist offensichtlich die Anwesenheit des zweiten Metallatoms, das gleichzeitig  $\eta^6$  an den zweiten Ring des Naphthalins und an das erste Metallatom gebunden ist. Nach unserer Kenntnis ist **3** das erste Beispiel für einen  $\eta^4, \eta^6$ -Naphthalin-Dimetallkomplex mit *syn*-facial-gebundenen Metallatomen.

Die reinen Dimangankomplexe **3–7** sind sowohl als Feststoffe als auch in Lösung mäßig stabil. Die IR-Spektren sind einfach und geben keinen Hinweis auf CO-Brückenliganden in Lösung. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, aufgenommen zwischen Raumtemperatur und  $-80^\circ\text{C}$ , deuten darauf hin, daß die Umgebungen der Manganatome in **3** und **5–7** bezüglich der NMR-Zeitskala identisch sind. So geben die vier Protonen  $\text{H}^{2,3}$  und  $\text{H}^{6,7}$  ebenso wie die beiden Methylgruppen in **7** nur ein Signal. Dies weist auf eine sehr schnelle  $\eta^4, \eta^6 \rightarrow \eta^6, \eta^4$ -Umwandlung hin (Schema 1).



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Bildung von *syn*-facialen Naphthalin-Dimetallkomplexen.

Diese verläuft wahrscheinlich über ein Intermediat mit einem überbrückenden CO-Liganden. Die unter voltammetrischen Bedingungen (Durchfahrsgeschwindigkeit  $0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ) durchgeführte Oxidation von **3–7** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$  (TBA = Tetra-*n*-butylammonium) verläuft als chemisch teilweise reversibler Einelektronenprozeß bei  $E_{1/2} \approx 0.45 \text{ V}$  bezogen auf Ferrocen ( $E_{1/2} = 0.50 \text{ V}$ ). Die intensive Farbe von **3–7** und das recht niedrige Redoxpotential deuten darauf hin, daß das HOMO Mn-Mn- $\sigma$ -bindend ist. Bestätigt wird dies durch das ESR-Spektrum von  $5^+$  bei 110 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , das eine breite Einhüllende mit acht aufgelösten Peaks für die äußeren Signale des 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1-Multipletts, das für zwei äquivalente  $^{55}\text{Mn}$ -Kerne ( $I = 5/2$ ) erwartet wird ( $g_1 = 2.067$ ,  $A_1^{\text{Mn}} = 57.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Die beiden anderen  $g$ -Komponenten betragen ca. 2.0 und 2.1; sie haben jedoch viel kleinere Mangan-kopplungen. Vorausgesetzt, jedes Mn-Atom stellt ein 3d-Orbital für das SOMO bereit, ist der dipolare Beitrag zur Kopplungsmatrix  $A_{\parallel} - \langle A \rangle = (4/7)P_{\rho}^d$  mit  $P = 205 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[15]</sup>. Da die zwei fehlenden Hyperfeinkomponenten klein sind,  $\langle A \rangle \approx A_{\parallel}/3$  und  $\rho^d \approx 0.3$ , können wir annehmen, daß das HOMO hauptsächlich durch die Metallatome bestimmt wird.

Unter Zugabe eines Reduktionsmittels zu **1** entstehen **3–7** wahrscheinlich über die anfängliche Bildung eines  $\eta^4$ -Dien-anions **2**, das das verbleibende Kation **1** angreift. Schema 1 zeigt einen möglichen Weg ( $\text{R} = \text{H}$ ). Damit stimmt überein, daß bei der Zugabe einer Lösung des  $\eta^4$ -Diens zu einer Lösung von **1**

(R = H) der Dimetall-Komplex **3** gebildet wird. Somit sollten auf diesem Weg durch die Reaktion von **1** mit geeigneten, ambident nucleophilen Metallkomplexen auch heteronucleare Dimetallkomplexe zugänglich sein. So wurde der Komplex **8** durch Reduktion einer Mischung aus  $[\text{Fe}(\text{indenyl})(\text{CO})_3]^+$  und **1** synthetisiert. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **8**, einem Dimetallkomplex mit  $\eta^4, \eta^5$ -gebundenem Liganden, im Kristall. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C4-C5-C6-C7 und C4-C9-C8-C7 beträgt  $18.1^\circ$  und die Mn-Fe-Bindungs-länge  $2.8270(7)$  Å. Aus dem nucleophilen Komplex  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-naphthalin})(\text{C}_6\text{Me}_6)]$  und **1** (R = H) entsteht analog der Dimetallkomplex **9**, in dem aus sterischen Gründen die Bildung einer Ru-Mn-Bindung nicht möglich ist (Abb. 1). Der Winkel zwischen den Ebenen C1-C2-C3-C4 und C1-C9-C10-C4 in **9** beträgt  $22.9^\circ$ .

Wir konnten zeigen, daß die Fähigkeit von **1**, als einfaches Reagens zur Übertragung von Mangantricarbonyl zu fungieren, einen allgemeinen Syntheseweg zu homo- und heteronuclearen

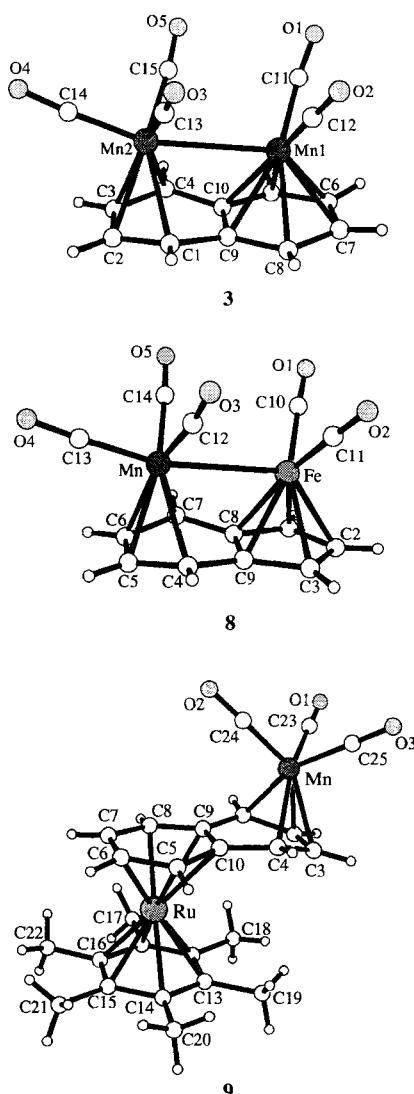


Abb. 1. Strukturen von **3**, **8** und **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]. **3**: Mn(1)-Mn(2) 2.9231(7), Mn(2)-C(1) 2.240(3), Mn(2)-C(2) 2.143(3), Mn(2)-C(3) 2.147(3), Mn(2)-C(4) 2.246(3), Mn(1)-C(5) 2.164(3), Mn(1)-C(6) 2.119(4), Mn(1)-C(7) 2.116(3), Mn(1)-C(8) 2.164(3), Mn(1)-C(9) 2.168(3), Mn(1)-C(10) 2.154(3); **8**: Mn-Fe 2.8270(7), Mn-C(4) 2.267(3), Mn-C(5) 2.145(3), Mn-C(6) 2.150(3), Mn-C(7) 2.268(3), Fe-C(1) 2.085(3), Fe-C(2) 2.077(4), Fe-C(3) 2.103(4), Fe-C(8) 2.106(3), Fe-C(9) 2.117(3); **9**: Mn-C(1) 2.183(6), Mn-C(2) 2.081(6), Mn-C(3) 2.104(6), Mn-C(4) 2.226(6), Ru-C(5) 2.230(6), Ru-C(6) 2.167(6), Ru-C(7) 2.179(6), Ru-C(8) 2.214(6), Ru-C(9) 2.412(5), Ru-C(10) 2.452(5).

Dimetallkomplexen mit anellierten cyclischen Kohlenwasserstoffen als Liganden eröffnet. Fehlen sterische Hinderungen, nehmen diese Komplexe eine *syn*-faciale Struktur an. Hier haben wir Komplexe mit anellierten Homocyclen beschrieben; erste Ergebnisse mit Tricarbonylmangankomplexen mit den Heterocyclen *N*-Methylindol und Benzothiophen deuten darauf hin, daß die Reduktion mit Cobaltocen auch in diesen Fällen zu Dimetallkomplexen führt<sup>[16]</sup>. Die Anwendbarkeit dieser neuen Dimetallkomplexe in Katalysereaktionen wird derzeit untersucht.

### Experimentelles

**3–7**: Cobaltocen (0.2 mmol) wurde zu 0.2 mmol des entsprechenden Mangankomplexes **1** in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die Mischung wurde unter  $\text{N}_2$  15 min gerührt und anschließend schnell über eine kurze, mit deaktiviertem neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluent chromatographisch getrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkle Rückstand mit Pentan gewaschen und getrocknet. Nach den analytischen und spektroskopischen Befunden sind die des Produktes rein. – **3**: Ausbeute 40%; Schmp.  $74^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2008 (s), 1941 (s), 1885 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.27 ( $\text{H}^{2,3,6,7}$ ), 4.05 ( $\text{H}^{1,4,5,8}$ ). – **4**: Ausbeute 55%; Schmp.  $88^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2004 (s), 1937 (s), 1875 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.43 ( $\text{H}^{2,3}$ ), 5.20 ( $\text{H}^{6,7}$ ), 4.06 ( $\text{H}^{1,4}$ ), 1.77 (Me). – **5**: Ausbeute 60%; Schmp.  $128^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 1996 (s), 1935 (s), 1869 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.18 ( $\text{H}^{2,3,6,7}$ ), 1.80–2.55 ( $\text{H}^{9-14}$ ). – **6**: Ausbeute 43%; Schmp.  $112^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2002 (s), 1935 (s), 1877 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.93 ( $\text{H}^{2,3,6,7}$ ), 3.40 ( $\text{H}^{1,8}$ ), 2.60–2.90 ( $\text{H}^{9-10}$ ). – **7**: Ausbeute 31%; Schmp.  $90^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2004 (s), 1935 (s), 1877 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.24 ( $\text{H}^{3,7}$ ), 3.95 ( $\text{H}^{1,4,5,8}$ ), 2.26 (Me).

Die Komplexe **3** und **7** wurden alternativ wie folgt synthetisiert: Cobaltocen (0.2 mmol) und **1** (0.1 mmol; R = H) wurden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter  $\text{N}_2$  10 min gerührt. Zu dieser Lösung des Anions **2** (R = H) wurde der kationische Komplex **1** (0.1 mol; R = H, 2,6-Me<sub>2</sub>) gegeben. Nach 20 min Rühren wurde die Reaktionsmischung wie beschrieben chromatographisch getrennt. Einkristalle von hoher Qualität wurden durch Diffusion von Pentan in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten.

**8**: Cobaltocen (0.42 mmol) wurde zu einer Mischung aus  $[\text{Mn}(1\text{-methyl-naphthalin})(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  (0.21 mmol) und  $[\text{Fe}(\text{indenyl})(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  (0.21 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und 10 min unter  $\text{N}_2$  gerührt, wobei CO freigesetzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde wie für **3–7** beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 72%; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2018 (s), 1956 (s, br)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.49 (dd,  $\text{H}^{4,7}$ ), 5.09 (t,  $\text{H}^2$ ), 4.34 (dd,  $\text{H}^{3,6}$ ), 4.12 (d,  $\text{H}^{1,3}$ ). Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung des jeweiligen Produkts in Hexan bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten.

**9**: Cobaltocen (0.2 mmol) wurde zu  $[\text{Ru}(\text{naphthalin})(\text{C}_6\text{Me}_6)](\text{BF}_4)_2$  [**1f**, 17] (0.1 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und die Mischung 1 h unter  $\text{N}_2$  gerührt. Anschließend wurde **1** (0.1 mmol; R = H) zugesetzt und 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde größtenteils entfernt und der Rückstand an deaktiviertem neutralem Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt. Dabei wurde zuerst mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  der neutrale Mn-Mn-Komplex entfernt und dann mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (2/1) das Produkt eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man **9** als dunkelroten Feststoff. IR (KCl):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 1985 (s), 1920 (s), 1886 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.90 ( $\text{H}^{6,7}$ ), 5.74 ( $\text{H}^{5,8}$ ), 3.47 ( $\text{H}^{2,3}$ ), 3.14 ( $\text{H}^{1,4}$ ), 2.16 (Me). Die Diffusion von Diethylether in eine Acetonlösung von **9** bei  $-20^\circ\text{C}$  lieferte für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle.

Eingegangen am 26. Juni 1995 [Z 8135]

**Stichworte:** Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Manganverbindungen · Metall-Metall-Bindungen · Naphthaline

- [1] a) W. H. Morrison, E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3603; b) D. Seyferth, J. S. Merola, C. S. Eschbach, *ibid.* **1978**, *100*, 4124; c) R. Q. Bligh, R. Moulton, A. J. Bard, A. Piórko, R. G. Sutherland, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2652; d) U. Koelle, M. H. Wang, *Organometallics* **1990**, *9*, 195; e) N. Van Order, W. E. Geiger, T. E. Bitterwolf, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5680; f) K.-D. Plitzko, G. Wehrle, B. Gollas, B. Rapko, J. Dannheim, V. Boekelheide, *ibid.* **1990**, *112*, 6556; g) W. E. Geiger, N. Van Order, D. T. Pierce, T. E. Bitterwolf, A. L. Rheingold, N. D. Chasteen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2403; h) J. W. Merkert, W. E. Geiger, M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, A. L. Rheingold, *ibid.* **1992**, *11*, 4109; i) D. T. Pierce, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 373; j) M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, R. Boese, *Organometallics* **1994**, *13*, 3146; k) T. T. Chin, W. E. Geiger, *ibid.* **1995**, *14*, 1316.
- [2] a) F. A. Cotton, M. D. LaPrade, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2026; b) M. J. Bennett, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. LiShingMan, J. Takata, *ibid.* **1976**, *98*, 4810; c) K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger,

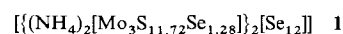
# Hydrothermale Synthese von $\{[(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11.72}\text{Se}_{1.28}]]_2[\text{Se}_{12}]\}$ mit neuartigem $\text{Se}_{12}$ -Ring\*\*

Richard A. Stevens, Casey C. Raymond und Peter K. Dorhout\*

Cluster mit  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Einheiten haben seit ihrer Entdeckung<sup>[1]</sup> zu weiteren Untersuchungen angeregt. Elektronenarme, dreikernige Molybdänchalkogenide, insbesondere -sulfide, interessieren besonders wegen ihrer Fähigkeit zur Hydrodesulfurierung<sup>[2]</sup>. So haben innovative Arbeiten zu dreikernigen Molybdänpolychalkogeniden auch zu mehreren neuen „Polymeren“ geführt:  $[\text{Mo}_9\text{Se}_{40}]^{8-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_{18}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{56}]^{12-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_{15}]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_6\text{Se}_{27}]^{6-}$ <sup>[3, 4]</sup>. Wir berichten hier über die Herstellung eines neuartigen gewinkelten  $\text{Se}_{12}$ -Ringes, der durch  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Cluster über Interchalkogen-Wechselwirkungen stabilisiert ist. Diese neue Form des Selen fügt sich in die  $Q_n$ -Sequenz der homoatomigen Ringstrukturen des Schwefels ( $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_{10}$ ,  $\text{S}_{12}$ , ...  $\text{S}_{20}$ ) ein<sup>[5]</sup> ( $Q$  = Chalkogen).

Große Polyselen- und Polytellurringe sind bereits als Bestandteile von Metallkomplexen untersucht worden<sup>[6, 7]</sup>. Beispielsweise ist seit der Isolierung eines  $\text{Se}_8^{2+}$ -Ringes in  $[\text{Se}_8][\text{AlCl}_4]_2$  bekannt, daß Selen- und Tellur-Ionen komplizierte Ringe bilden können<sup>[8]</sup>. Kanatzidis et al. wiesen in  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Se}_{11}]$  isolierte  $\text{Se}_{11}^{2-}$ -Ringe nach; sie bestanden aus zwei  $\text{Se}_5^{2-}$ -Ionen und einem  $\text{Se}^{2+}$ -Verbindungsglied und bildeten einen Cluster aus eckenverknüpften (spirocyclischen) „cyclohexanartigen“ Selenringen<sup>[9]</sup>. Erst kürzlich berichteten Sheldrick et al. über die Struktur von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ , das sowohl ein zweidimensionales  $4^4$ -Netzwerk aus  $\text{Te}_6^{3-}$ -Ionen als auch diskrete  $\text{Te}_8$ -Ringe enthält<sup>[7]</sup>.

Die Synthese der oben genannten Polychalkogenverbindungen gelang entweder durch Reaktion der Elemente mit einem Oxidationsmittel bei mäßiger Temperatur<sup>[8]</sup> – im Falle der Polyselenid-Ionen mit einem milden Oxidationsmittel<sup>[9]</sup> – oder methanothermisch, ebenfalls aus den Elementen<sup>[10]</sup>. Wir hatten durch hydrothermale Reaktion bereits große Polysulfidcluster erhalten<sup>[4, 11]</sup> und konnten auf diesem Weg nun die Titelverbindung 1 herstellen.



Die hydrothermale Reaktion von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  mit  $\text{A}_2\text{S}_x$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $x = 2-6$ ) lieferte stets eine neue Phase von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{11}$ . Beim Ersatz des Polysulfidsalzes durch  $\text{A}_2\text{Se}_x$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $x = 2-4$ ) entstanden vorwiegend metallisches Selen, metallisches Molybdän und zudem einige lösliche Polychalkogenide. Erst mit dem neuen Heteropolychalkogenidsalz  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ <sup>[12]</sup>, dessen Redoxpotential zwischen dem des Polysulfids und dem des Polyselenids<sup>[13, 14]</sup> liegt, konnten wir das Redoxsystem richtig abstimmen, und wir erhielten Verbindung 1.

Die Festkörperstruktur von 1 ist in Abbildung 1 und 2 gezeigt<sup>[15, 16]</sup>. Man erkennt Doppelschichten (AB-Packung) aus

[\*] Prof. Dr. P. K. Dorhout, R. A. Stevens, C. C. Raymond  
Department of Chemistry  
Colorado State University  
Fort Collins, CO 80523 (USA)  
Telefax: Int. + 303/491-1801  
E-mail: PKD@LAMAR.COLOSTATE.EDU

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von American Chemical Society, und von der Research Corporation, Cottrell Fellowship, gefördert. Wir danken C. M. Zelenski (EDS), S. M. Miller (Kristallstrukturanalyse) und Dr. H. Murray, Exxon Research (Molybdänverbindungen).

- Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 620; d) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5479; e) R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, *Organometallics* **1986**, *5*, 829; f) F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, A. Vasudevamurphy, M.-Y. Yeung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 296; g) F. Edelmann, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 351; h) S. T. Astley, J. Takats, *ibid.* **1989**, *363*, 167; i) J. Heck, G. Rist, *ibid.* **1988**, *342*, 45; j) M. Airolidi, G. Deganello, G. Gennaro, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1993**, *12*, 3964; k) J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 592.
- [3] a) M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 190; b) M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1793; c) M. R. Churchill, J. Wormald, *ibid.* **1970**, *9*, 2239; d) D. F. Hunt, J. W. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7198; e) P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 868; f) E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, C. Barra, M. Gonzalez, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6596.
- [4] a) K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 928; b) A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, Yu. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 91; c) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, G. Valle, A. Vanzo, *Organometallics* **1993**, *12*, 4211; d) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, A. Vanzo, *ibid.* **1995**, *14*, 2430; e) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, G. Valle, A. Vanzo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 35; f) R. Winter, D. T. Pierce, W. E. Geiger, T. J. Lynch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1949.
- [5] a) B. F. Rush, V. M. Lynch, J. J. Lagowski, *Organometallics* **1987**, *6*, 1267; b) B. F. Rush, J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 37; c) K. Jonas, *ibid.* **1990**, *400*, 165.
- [6] a) R. A. Bauer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 737; b) M. J. Begley, S. G. Puntambekar, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1251.
- [7] Der syn-faciale Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{L})]$  ( $\text{L}$  = Anthracen, Tetracen) sollte – auch wenn er nicht exakt den Komplexen vom Typ C entspricht – nicht unerwähnt bleiben: In dieser Verbindung überbrücken die beiden (äquivalenten)  $\eta^3$ -gebundenen Eisenatome jeweils zwei aromatische Ringe [6].
- [8] S. Sun, L. K. Yeung, D. A. Sweigart, T.-Y. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, S. R. Switzer, R. D. Pike, *Organometallics* **1995**, *14*, 2613.
- [9] S. Sun, C. A. Dullaghan, D. A. Sweigart, unveröffentlicht.
- [10] Anders als bei 1 führt die Reduktion von  $[\text{Mn}(\text{monoaren})(\text{CO})_3]^+$  zur irreversiblen Bildung von dimeren Produkten; in einem Fall wurde allerdings ein kurzlebiger  $\eta^4$ -Dien nachgewiesen: a) M. V. Gaudet, A. W. Hanson, P. S. White, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1989**, *8*, 286; b) R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8961; c) C. C. Neto, C. D. Baer, Y. K. Chung, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 816.
- [11] R. L. Thompson, S. Lee, A. L. Rheingold, N. J. Cooper, *Organometallics* **1991**, *10*, 1657.
- [12] Die Kristallstrukturen von 3, 8 und 9 wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer bestimmt. Datensammlung bei 25 °C,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit dem Programmpaket SHELXL 93. – 3: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.1706(10)$ ,  $b = 13.001(2)$ ,  $c = 13.5349(13)$  Å,  $\beta = 105.113(8)^\circ$ ,  $V = 1388.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.809 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.839 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Bereich 2.21–25.99°, 200 Variable verfeinert mit 2714 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0378$ ,  $wR2 = 0.0917$ ,  $\text{GOF} = 0.968$ . – 8: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.6830(10)$ ,  $b = 8.9370(10)$ ,  $c = 12.658(2)$  Å,  $\alpha = 102.90(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.15(1)^\circ$ ,  $\gamma = 109.62(1)^\circ$ ,  $V = 663.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.831 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.060 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Bereich 2.55–30.00°, 190 Variable verfeinert mit 3830 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0417$ ,  $wR2 = 0.0917$ ,  $\text{GOF} = 0.876$ . – 9: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.225(2)$ ,  $b = 13.050(2)$ ,  $c = 14.495(2)$  Å,  $\beta = 97.857(12)^\circ$ ,  $V = 2478.1(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.654 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.174 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Bereich 1.96–25.00°, 322 Variable verfeinert mit 4363 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0518$ ,  $wR2 = 0.1244$ ,  $\text{GOF} = 0.919$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1609.
- [14] a) J. W. Hull, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1984**, *3*, 605; b) H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *ibid.* **1989**, *8*, 396; c) R. Boese, A. Stanger, P. Stellberg, A. Shazar, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1475; d) J. O. Albright, L. D. Brown, S. Datta, J. K. Kouba, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5518; e) J. D. Protasiewicz, P. A. Bianconi, I. D. Williams, S. Liu, C. P. Rao, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4134.
- [15] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577.
- [16] Der Benzothiophen-Dimetallkomplex ist besonders interessant, da in der erhaltenen Verbindung ein in die S-C(Aryl)-Bindung eingeschobenes Manganatom vorliegt: C. A. Dullaghan, S. Sun, G. B. Carpenter, B. Weldon, D. A. Sweigart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, im Druck.
- [17] M. A. Bennett, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 87.