

## $\mu$ -Allenyliden-dimangan- und -dirhenium-Komplexe

Heinz Berke\*, Peter Härter, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 12. Dezember 1983

Die Synthesen einer Nonacarbonyl- $\mu$ -(di-*tert*-butylallenyliden)-dimangan-Verbindung (**1a**) und eines isomeren Rheniumkomplexes **1b** mit terminal gebundenem Allenyliden-Rest werden beschrieben. Die Hauptprodukte bei diesen Umsetzungen zu **1a** bzw. **1b** stellen die (3-*tert*-Butyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-1-pentynyl)pentacarbonylmangan- bzw. -rhenium-Verbindungen **2a** bzw. **2b** dar, die auch auf einem unabhängigen Wege erhalten werden können. **1a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

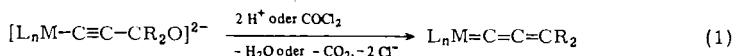
### $\mu$ -Allenylidene-dimanganese and -dirhenium Complexes

The syntheses of a nonacarbonyl- $\mu$ -(di-*tert*-butylallenylidene)-dimanganese compound (**1a**) and of an isomeric rhenium complex **1b** containing a terminal allenylidene residue are described. A (3-*tert*-butyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-1-pentynyl)pentacarbonylmanganese (**2a**) and the corresponding rhenium complex (**2b**) are the main products in these reactions. **2a** and **2b** can also be obtained in an independent way. The structure of **1a** has been determined by an X-ray analysis.

In den letzten Jahren konnte eine Reihe von stabilen Komplexen<sup>1-6)</sup> mit dem unge-sättigten Allenyliden-Rest,  $\text{!C}=\text{C}=\text{CR}_2$ , dargestellt werden. Der cumulierte Carben-ligand wurde in einigen Verbindungsbeispielen<sup>3,4)</sup> in brückenständiger Stellung ange-troffen.

Wir wandten uns der Synthese von  $\mu$ -Allenyliden-dimangan- und -dirhenium-Komplexen zu, um insbesondere den Aspekt der Verbrückungstendenz von Allenyliden-Li-ganden eingehender betrachten zu können.

Unter den Synthesewegen zu Diorganylallenyliden-Verbindungen erwiesen sich Eli-minierungsprozesse, wie die Desoxygenierung von metallgebundenen *tert*-Propargylat-Einheiten als vorteilhaft<sup>2-5)</sup> [Gl. (1)].

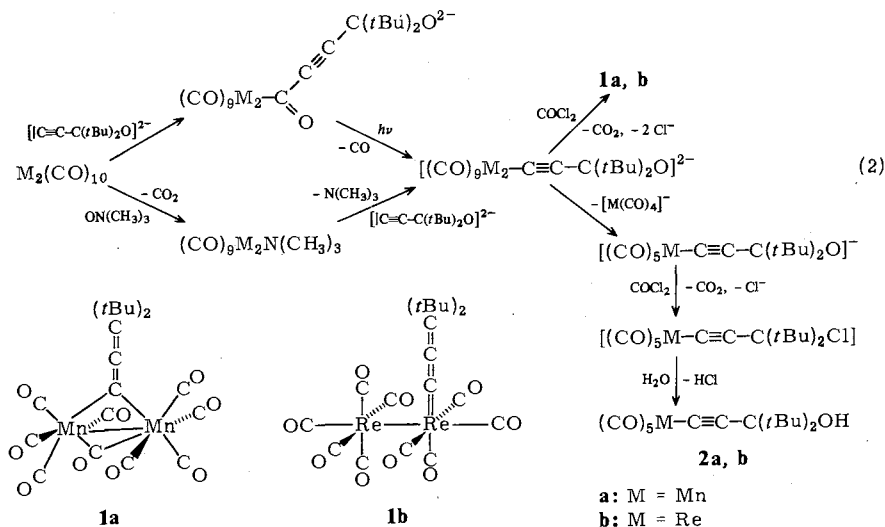


$\text{L}_n\text{M}$  = Übergangsmetall-Ligandfragment

Für eine Nutzung dieser Schlüsselreaktion im Bereich der Substitutionsderivate von  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) wurde zunächst die Fixierung des Di-*tert*-butylpropargylat-Ions an  $\text{M}_2(\text{CO})_9$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) studiert.

## Resultate und Diskussion

Die Bildung der erforderlichen  $[\text{M}_2(\text{CO})_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^{2-}$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) kann auf zwei verschiedenen Routen erreicht werden [vgl. Gl. (2)].

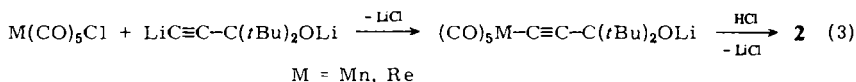


Nach einer modifizierten photochemischen Ligandsubstitutionsreaktion werden zunächst zweifach deprotonierte Propargylat-Ionen  $[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^{2-}$  an die Decacarbonylverbindungen addiert. Anschließend Photolyse überführt den Alkinylrest unter CO-Eliminierung in den metallgebundenen Zustand. Durch die Trimethylaminoxid-Methode<sup>7)</sup> wird ein CO-Ligand auf chemischem Wege entfernt, man erhält labile Trimethylamin-Komplexe. Ohne Zwischenisolierung wird in diesen der Aminligand durch das Di-*tert*-butylpropargylat-Ion verdrängt. Die Behandlung der Metallpropargylat-Komplexe mit etherischer Phosgenlösung führt unter Desoxygenierung zu den erwünschten roten bis braunen Cumulenyliidenverbindungen **1**, die durch Chromatographie abgetrennt werden. Die Struktur der Nonacarbonyl(di-*tert*-butylallenyloxy)-dimangan-Verbindung **1a** wurde röntgenographisch bestimmt, während der Aufbau des Rheniumderivats **1b**, für das eine terminal gebundene Allenylidengruppe anzunehmen ist, auf spektroskopischem Wege abgeleitet wurde. Eine Erklärung für das Auffinden von strukturisomeren Komplexen wird im späteren Zusammenhang diskutiert. Die Ausbeuten der Komplexe **1** lassen sich auf keinem der beiden Wege über 10% steigern. Als weitere Produkte wurden neben den Ausgangscarbonyl-Komponenten jeweils die Di-*tert*-butylpropargylalkohol-Komplexe **2** isoliert. Ihre Entstehung erklären wir durch einen Reaktionsablauf, der von einer einleitenden heterolytischen Spaltung der M-M-Bindung in den  $\text{M}_2(\text{CO})_9$ -Propargylat-Systemen ausgeht [vgl. Gl. (2)].

Auf diesem Weg müssen außerdem  $\text{M}(\text{CO})_4^-$ -Fragmente (M = Mn, Re) gebildet werden, die vermutlich analog zu  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Resten (M = Fe, Ru, Os) durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden<sup>8)</sup> oder zu bislang unbekanntem labilen Clustereinheiten höher aggregieren. Es ist anzunehmen, daß bei der Behandlung des Reaktionsansatzes mit Phosgen diese anionischen Fragmente bzw. deren mehrkernige Oligomere in die Decacarbonyl-Verbindungen oxidativ umgewandelt werden. Die  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ -Komplexe (M = Mn, Re) werden stets in signifikanter Menge aus den Reaktionsgemischen isoliert.

Wie in Gleichung (2) dargestellt, vermuten wir, daß aus den  $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{O}]^-$ -Systemen durch die Reaktion mit Phosgen die entsprechenden nichtisolier-

baren Propargylchloride entstehen, die dann durch die chromatographische Aufarbeitung auf Kieselgel zu den tertiären Alkoholverbindungen **2** hydrolysiert werden. Ein Bruch der Metall-Metall-Bindung unter Einfluß von anionischen Liganden wurde im  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Cl}^-$ -System ebenfalls beobachtet<sup>9)</sup>. In unabhängiger Weise lassen sich die Spezies **2** auch nach Gl. (3) durch formale Halogensubstitution an  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) in guten Ausbeuten synthetisieren.



Die Strukturen und die Zusammensetzungen der Verbindungen **2** wurden auf spektroskopischem bzw. elementaranalytischem Wege ermittelt.

### Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe **2a** und **2b** zeigen im Bereich  $2200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 1) charakteristische Gruppenvalenzschwingungen, die im Einklang mit den gegebenen Strukturvorschlägen stehen.

Tab. 1. IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **2**

Verb.	IR (Lösung, <i>n</i> -Hexan, 2200 – 1800 $[\text{cm}^{-1}]$ ) (Intensität)		$^1\text{H}$ -NMR	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}),$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bzw. $\nu(>\text{C}=\text{O})$	$\delta$ [ppm] rel. TMS (Gruppe)	Lösungs- mittel, Temperatur
<b>1a</b>	2100 (s), 2063 (m), 2037 (m), 2017 (st), 2003 (st), 1925 (s)	1907 (s), 1848 (m)	1.50	$\text{CD}_3\text{COCD}_3,$ $35^\circ\text{C}$
<b>1b</b>	2095 (m), 2044 (m), 2022 (st), 2003 (m), 1998 (m), 1986 (m), 1968 (m), 1955 (s)	1927 (s)	1.44	$\text{CDCl}_3,$ $-10^\circ\text{C}$
<b>2a</b>	2111 (s), 2093 (st), 2003 (st)	2130 (s)	1.11 ( $\text{CH}_3$ ), 1.7 ( $\text{OH}$ ) <sup>a)</sup>	$\text{CDCl}_3,$ $35^\circ\text{C}$
<b>2b</b>	2100 (s), 2029 (st), 1984 (st)	2136 (s)	1.22 ( $\text{CH}_3$ ), 1.32 ( $\text{OH}$ ) <sup>a)</sup>	$\text{CDCl}_3,$ $-10^\circ\text{C}$

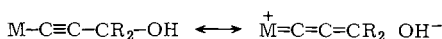
a) Austauschbar mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

Das relativ hochsymmetrische Molekül **1a** gibt Anlaß zu nur sechs  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden in Übereinstimmung mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Anordnung. Aufgrund der lokalen Symmetrieeigenschaften ähnelt das Intensitätsmuster der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen von **1a** sehr stark dem von verbrückten  $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ -Verbindungen<sup>10,11)</sup>. Die antisymmetrische  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ -Schwingung muß der Bande bei  $1907 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden; es ist dies die bislang kurzwelligste Absorption für verbrückende Allenyliden-Liganden<sup>3,4)</sup>. Der Komplex **1b** ist durch acht  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden charakterisiert, die belegen, daß ein relativ niedrigsymmetrischer Metall-Metall-verknüpfter Aufbau vorliegt. Die Cumulenylidenschwin-

gung von **1b** ist in den Absorptionsbereich von terminal gebundenen Resten einzuordnen. Die Verbindungen **2** besitzen zwischen 2200 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  qualitativ ähnliche IR-Spektren in Übereinstimmung mit einem quadratisch-pyramidalen  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gerüst ( $\text{C}_{4v}$ -Lokalsymmetrie).

Die Acetylid-schwingungen von **2** treten in einem für diese Verbindungsklasse charakteristischen Bereich auf<sup>12)</sup>.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **1** findet man charakteristische *tert*-Butylsignale, die gegenüber denen der Verbindungen **2** zu tieferem Feld verschoben sind und damit den elektrophileren Charakter der Ligandsysteme in **1** widerspiegeln. Die OH-Protonen von **2a** und **2b** erscheinen hochfeldverschoben, besonders dasjenige der Rheniumverbindung. Diese Systeme sind vermutlich durch einen starken Hyperkonjugationseffekt polarisiert:



### Strukturermittlung des Komplexes **1a**\*)

Formale Carbensubstitutionsprodukte von  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ -Verbindungen wurden bislang nur selten strukturell charakterisiert<sup>13)</sup>. Insbesondere ist in dieser Verbindungsklasse die Verbrückung mit nur einer Carbeneinheit ungewöhnlich. Es lag deshalb nahe, diesen Verbindungstyp durch eine Röntgenstrukturanalyse näher zu erforschen.

Tab. 2. Kristalldaten des Komplexes **1a**

Raumgruppe $P\bar{1}$			
<i>a</i> [pm]	818.1(5)	<i>Z</i>	2
<i>b</i> [pm]	846.6(6)	<i>V</i> [ $10^9 \text{ pm}^3$ ]	1.177
<i>c</i> [pm]	1940(1)	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.38
$\alpha$ [°]	89.29(5)	$\mu\text{-Mo-K}\alpha$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	11.7
$\beta$ [°]	97.98(4)	$F_{000}$	496
$\gamma$ [°]	117.61(5)		

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle ( $0.1 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$ ) von **1a** konnten durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur in Petrolether gesättigten Probe auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Ermittlung der Kristalldaten erfolgte an einem Syntex P 3-Diffraktometer (vgl. Tab. 2).

Am gleichen Gerät wurden die Einkristallreflexe gesammelt mit folgenden äußeren Parametern:  $T = -40^\circ\text{C}$ ,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.1^\circ$ ,  $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2^\circ < 2\Theta < 42^\circ$ , Mo- $\text{K}\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ .

Die Struktur wurde aus 2148 unabhängigen Reflexen ( $I \geq 2\sigma$ ) abgeleitet. Sie wurde mit Direktionsmethoden (SHELXTL-Programm) gelöst. Für die *tert*-Butylgruppen von **1a** wurde eine Rotationsfehlordnung beobachtet, die nicht durch einfache Besetzungsmodelle lösbar war. Deshalb mußte eine Verfeinerung als „rigid group“ vorgenommen werden, deren relativ schlechte Anpassung an die gegebene Elektronendichteverteilung die hohen *R*-Werte  $R_1 = 0.0945$  und  $R_2 = 0.095$  verursacht. In Tab. 3 sind die Lageparameter und die  $U_{ij}$ -Werte der Temperaturfaktoren des Komplexes **1a** wiedergegeben.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50652, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Lageparameter und  $U_{ij}$ -Werte der Temperaturfaktoren [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] der Verbindung **1a**. Die Atombezeichnung folgt dem Strukturmodell in Abb. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle. Der Temperaturfaktorexponent ist definiert durch:  $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn1	0.4746(2)	0.2463(2)	0.62046(9)		Mn1	0.0220(9)	0.028(1)	0.043(1)	0.006(8)	0.0060(8)	0.0086(8)
Mn2	0.8476(2)	0.4826(2)	0.64505(9)		Mn2	0.0220(9)	0.027(1)	0.045(1)	0.0034(8)	0.0076(8)	0.0077(8)
C11	0.521(2)	0.058(2)	0.5990(6)	0.043(3)	O11	0.041(5)	0.042(5)	0.114(8)	-0.019(5)	-0.001(5)	0.022(5)
O11	0.538(1)	-0.063(1)	0.5845(5)		O12	0.035(5)	0.051(5)	0.072(6)	-0.005(5)	0.014(4)	0.020(4)
C12	0.411(2)	0.421(2)	0.6454(6)	0.040(3)	O13	0.038(5)	0.053(6)	0.053(6)	-0.006(4)	-0.005(4)	0.016(4)
O12	0.365(1)	0.521(1)	0.6626(5)		O14	0.060(6)	0.066(7)	0.068(7)	0.028(5)	0.023(5)	0.006(5)
C13	0.301(2)	0.185(1)	0.5422(6)	0.036(3)	O15	0.033(5)	0.044(5)	0.047(5)	0.006(4)	0.009(4)	0.015(4)
O13	0.196(1)	0.145(1)	0.4921(4)		O21	0.054(6)	0.043(5)	0.094(8)	-0.009(5)	0.013(5)	0.020(5)
C14	0.317(2)	0.098(2)	0.6787(7)	0.046(3)	O22	0.060(6)	0.087(8)	0.068(7)	0.000(6)	-0.011(6)	0.026(6)
O14	0.222(1)	0.006(1)	0.7147(5)		O23	0.043(5)	0.045(5)	0.098(8)	-0.006(5)	0.005(5)	0.021(5)
C15	0.653(1)	0.406(1)	0.5538(6)	0.032(3)	O24	0.038(5)	0.060(6)	0.085(7)	0.020(5)	0.030(5)	0.020(5)
O15	0.650(1)	0.439(1)	0.4961(4)								
C21	0.803(2)	0.672(2)	0.6658(6)	0.042(3)							
O21	0.785(1)	0.794(1)	0.6781(5)								
C22	1.018(2)	0.551(2)	0.7239(7)	0.049(3)							
O22	1.119(1)	0.587(1)	0.7752(5)								
C23	0.915(2)	0.306(2)	0.6295(6)	0.040(3)							
O23	0.963(1)	0.203(1)	0.6215(5)								
C24	1.009(2)	0.626(2)	0.5883(6)	0.041(3)							
O24	1.104(1)	0.715(1)	0.5900(5)								
C1	0.665(2)	0.325(1)	0.7102(6)	0.035(3)							
C2	0.668(2)	0.290(1)	0.7742(6)	0.037(3)							
C3	0.667(2)	0.250(1)	0.8437(7)	0.120(2)							
C4	0.712(1)	0.098(1)	0.8659(5)	0.120(2)							
C41	0.534(2)	0.056(2)	0.8861(9)	0.120(2)							
C42	0.773(2)	0.040(2)	0.8040(7)	0.120(2)							
C43	0.869(2)	0.169(2)	0.9283(7)	0.120(2)							
C5	0.621(1)	0.372(1)	0.8867(5)	0.120(2)							
C51	0.804(2)	0.529(2)	0.9227(8)	0.120(2)							
C52	0.303(2)	0.264(2)	0.9425(7)	0.120(2)							
C53	0.509(2)	0.446(2)	0.8380(7)	0.120(2)							

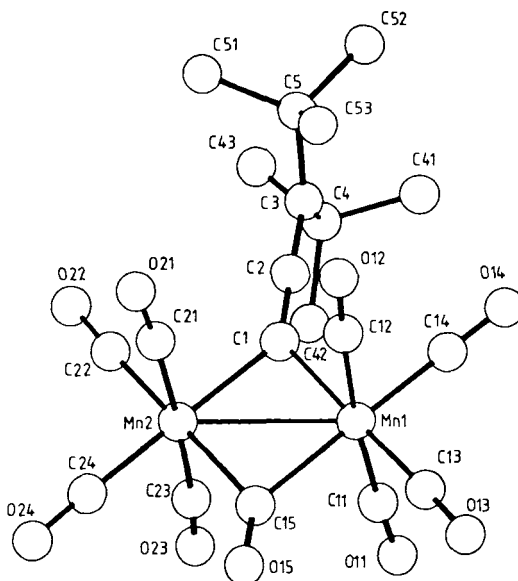


Abb. 1. Strukturmodell der Verbindung **1a**

In der Struktur des Komplexes **1a** sind zwei  $C_{2v}$ - $Mn(CO)_4$ -Einheiten in einer Anordnung auf Deckung verknüpft. Die Metall-Metall-Bindung ist durch eine Kohlenoxidgruppe und den Allenyliden-Rest überbrückt.

Die Bindungsparameter zeigen innerhalb der  $Mn(CO)_4$ -Fragmente keine außergewöhnlichen Merkmale (vgl. Tab. 4), d. h. sie leiten sich fast streng von einer oktaedrischen Koordination ab.

Tab. 4. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Molekülstruktur von **1a**. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Winkel	Größe
Mn1-Mn2	273.9(2)	Mn1-C1	206(1)	Mn1-C15-Mn2	82.3(4)
Mn1-C11	187(2)	Mn2-C1	206(1)	Mn1-C1-Mn2	83.3(4)
Mn1-C12	187(2)	C1-C2	127(2)	C11-Mn1-C12	175.0(5)
Mn1-C13	183(1)	C2-C3	139(2)	C13-Mn1-C14	96.9(5)
Mn1-C14	184(1)	C3-C4	153(2)	C1-Mn1-C14	82.5(5)
Mn1-C15	207(1)	C3-C5	154(2)	C15-Mn1-C13	82.9(4)
Mn2-C15	209(1)	C4-C41	153(2)	C12-Mn1-C14	88.0(6)
Mn2-C21	186(2)	C4-C42	153(2)	C11-Mn1-C13	90.1(6)
Mn2-C22	182(1)	C4-C43	153(2)	C21-Mn2-C23	174.8(5)
Mn2-C23	185(2)	C5-C51	154(1)	C22-Mn2-C24	95.8(5)
Mn2-C24	182(1)	C5-C52	154(2)	C1-Mn2-C22	83.8(5)
C11-O11	113(2)	C5-C53	154(2)	C15-Mn2-C24	83.7(5)
C12-O12	114(2)			C21-Mn2-C22	87.7(6)
C13-O13	114(1)			C23-Mn2-C24	90.3(6)
C14-O14	113(2)			C11-Mn1-Mn2	92.2(3)
C15-O15	115(1)			C12-Mn1-Mn2	91.8(3)
C21-O21	114(2)			C21-Mn2-Mn1	92.6(3)
C22-O22	115(2)			C23-Mn2-Mn1	92.1(3)
C23-O23	114(2)			Mn1-C1-C2	138.1(6)
C24-O24	115(2)			Mn2-C1-C2	138.5(8)
				C1-C2-C3	178.4(9)
				C2-C3-C4	118(1)
				C2-C3-C5	112(1)

Die Mangan-Mangan-Bindung, die nach der Elektronenabzählung Einfachbindungscharakter tragen sollte, erscheint kürzer als im  $Mn_2(CO)_{10}$ -Molekül<sup>14)</sup> oder in Stannyl-überbrückten Derivaten<sup>15)</sup>. Sie ist sogar noch geringfügig kürzer als der Abstand, der in einem  $[CpMn(CO)_2]_2$ -Allenyliden-Komplex (2.79 pm)<sup>16)</sup> gefunden wurde. Diese Beobachtung des Zusammenrückens der Manganzentren bei Carbenüberbrückung wurde von Hoffmann und Mitarbb. auf der Basis einer MO-Analyse erklärt<sup>17)</sup>. Die  $\mu$ -CO-Gruppe wie auch der Allenyliden-Rest sind außerordentlich symmetrisch in bezug auf die Metall-Metall-Achse gebunden, und die Bindungslängen zu den Metallzentren entsprechen den Erwartungen. Die Alternanz der C-C-Abstände der cumulierten Kette ist weniger ausgeprägt als bei terminaler Bindungsweise<sup>2,6)</sup>. Sie rückt in die Nähe von anderen verbrückten Systemen<sup>4,16)</sup>, ist aber dennoch stärker als in einem  $W_2(CO)_{10}$ - $\mu$ -Allenyliden-Komplex, was auf eine schwächere Elektronenübertragungsfähigkeit des  $Mn_2(CO)_9$ -Fragmentes schließen läßt. Die Orientierung der  $CR_2$ -Ebene des Allenyliden-Liganden ist annähernd 90° relativ zur Mn-Mn-Achse, im Gegensatz zu Beobachtungen bei den anderen  $\mu$ -Allenyliden-Systemen<sup>4,16)</sup>.

Der Grund für das Auffinden von Strukturisomerie für die Verbindungen **1a** und **1b** ist vermutlich elektronisch begründet. Es konnte theoretisch abgeleitet werden<sup>17)</sup>, daß in solchen  $d^7$ - $d^7$ -überbrückten Komplexen ein Carbenligand gegenüber Kohlenoxid als besserer  $\pi$ -Akzeptor die Brückenstellung bevorzugt. In **1a** wurde zur Bereitstellung der geeigneten  $Mn_2(CO)_8$ -Fragmentorbitale für die Bildung des Allenyliden-Carbenrestes dem CO-Liganden die Brückenständigkeit aufgezwungen. Im Rheniumsystem **1b**, das mit schweren Übergangsmetallzentren auch sehr starke terminale Bindungen zu Carbenresten<sup>18)</sup> auszurichten vermag, ist diese Zwangssituation, verstärkt durch einen größeren Metall-Metall-Abstand, nicht mehr konkurrenzfähig. Eine terminale Bindungsweise in Molekülen wie **1b** hat offensichtlich auch Vorteile. So kann der push-pull-Effekt, ausgelöst durch den starken  $\pi$ -Donator  $Re(CO)_5^-$  (islobal zum Halogenid-Ion), von einem „single faced“  $\pi$ -Akzeptor wie dem Allenyliden-Rest auch in *cis*-Stellung optimal genutzt werden. (Konische  $\pi$ -Akzeptoren benötigen zur vollständigen Nutzung dieses Stabilisierungseffektes einen *trans*-ständigen  $\pi$ -Donator<sup>19)</sup>.)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol, JMN-MH 100, 100 MHz. – Massenspektren: Varian MAT 112, Ionenquellentemperatur 230 °C, Ionisierungsspannung 70 eV. – Bestrahlungsgerät: Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125.

Alle Reaktionen wurden unter  $N_2$  als Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 der Firma Merck. Phosgen wurde als molare Lösung in Ether eingesetzt. 3-*tert*-Butyl-4,4-dimethyl-1-pentin-3-ol wurde nach *Midland*<sup>20)</sup> dargestellt. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60 °C.

### 1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen des Typs $(CO)_9M_2=C=C-C(tBu)_2$ **1** und $(CO)_5MC\equiv C-C(tBu)_2OH$ **2** ( $M = Mn, Re$ )

421 mg (2.5 mmol)  $HC\equiv C-C(tBu)_2OH$  werden mit 5 mmol *n*-Butyllithium bei Raumtemp. in 30 ml Ether deprotoniert. Das Dianion fällt als farbloser Niederschlag aus. Anschließend gibt man 2.5 mmol des betreffenden Metallcarbonyls  $M_2(CO)_{10}$  ( $M = Mn, Re$ ) und 20 ml THF zu und läßt 0.5 h ( $M = Mn$ ) bzw. 10 h ( $M = Re$ ) bei Raumtemp. rühren. Danach photolytisiert man die orangefarbenen Lösungen im Eisbad 2 h und zieht anschließend das Lösungsmittel ab. Zur Entfernung einer CO-Gruppe aus  $M_2(CO)_{10}$ -Verbindungen ( $M = Mn, Re$ ) auf chemischem Wege können diese mit 206 mg (2.75 mmol) wasserfreiem Trimethylaminoxid in THF bei Raumtemp. umgesetzt werden. Diese Lösungen werden mit den etherischen  $LiC\equiv C-C(tBu)_2OLi$ -Lösungen versetzt. Nach Rühren bei Raumtemp. ( $M = Mn$ : 1 h;  $M = Re$ : 10 h) wird das Lösungsmittel abgezogen.

Der Rückstand wird mit trockenem Ether aufgenommen und auf –80 °C abgekühlt. Diese Lösung wird mit 2.5 mmol Phosgen versetzt. Man gibt einen zehnfachen Überschuß an Petrolether zu. Die so erhaltene Lösung wird durch Kieselgur filtriert und nach individuellen Vorschriften weiterverarbeitet.

1a)  $\mu$ -Carbonyl- $\mu$ -(di-*tert*-butylallenyliden)-bis(tetracarbonylmangan)(*Mn*–*Mn*) (**1a**) und (3-*tert*-Butyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-1-pentynyl)pentacarbonylmangan (**2a**): Die rotorange Lösung von **1a** und **2a**, nach obiger Vorschrift erhalten, wird bei –65 °C an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert mit Petrolether zunächst den Hauptteil an  $Mn_2(CO)_{10}$  und später mit

Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:10) eine rote Zone von überwiegend **1a**. Zur Reinigung wird **1a** zweimal aus Petrolether bei -80°C umkristallisiert. Weitere Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (9:1) erbringt eine braungelbe Zone von **2a**, die aus Petrolether bei -80°C umkristallisiert oder bei 35°C sublimiert wird.

**1a**: Rote platten- oder säulenförmige Kristalle. Ausb. 90 mg (7%). – MS (35°C, 70 eV):  $m/e = 456 [M - 2 CO]^+$ , 428 [M - 3 CO]<sup>+</sup>, 427 [M - *t*Bu, 2 CO]<sup>+</sup>, 400 [M - 4 CO]<sup>+</sup>, 399 [M - *t*Bu, 3 CO]<sup>+</sup>, 372 [M - 5 CO]<sup>+</sup>, 344 [M - 6 CO]<sup>+</sup>, 316 [M - 7 CO]<sup>+</sup>, 288 [M - 8 CO]<sup>+</sup>, 260 [M - 9 CO]<sup>+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>MnO<sub>9</sub> (512.2) Ber. C 46.90 H 3.54 Gef. C 46.72 H 3.46

**2a**: Hellgelbe Kristalle. Ausb. 340 mg (38%). Schmp. 81–82°C. – MS (15°C, 70 eV):  $m/e = 345 [M - OH]^+$ , 305 [M - *t*Bu]<sup>+</sup>, 277 [M - *t*Bu, CO]<sup>+</sup>, 249 [M - *t*Bu, 2 CO]<sup>+</sup>, 221 [M - *t*Bu, 3 CO]<sup>+</sup>, 193 [M - *t*Bu, 4 CO]<sup>+</sup>, 165 [M - *t*Bu, 5 CO]<sup>+</sup>, 148 [MnC<sub>3</sub>(*t*Bu)]<sup>+</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>MnO<sub>6</sub> (362.3) Ber. C 53.04 H 5.29 Mn 15.17 Gef. C 53.23 H 5.54 Mn 15.40

1b) *Tetracarbonyl(di-tert-butylallenyliden)(pentacarbonylrhenium)rhenium (1b) und (3-tert-Butyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-1-pentynyl)pentacarbonylrhenium (2b)*: Die nach 1. erhaltene Lösung von **1b** und **2b** wird bei -65°C an Aluminiumoxid, Akt.-Stufe 3–4, chromatographiert. Elution mit Petrolether ergibt eine rotbraune Zone von **1b**, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zur Entfernung von Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> bei 60°C sublimiert wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petrolether ergibt **1b** in rotbraunen Kristallen. Weitere Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (9:1) erbringt **2a**, das durch Sublimation bei 40°C weiter gereinigt werden kann.

**1b**: Rotbraune Kristalle. Ausb. 175 mg (9%). – MS (bez. auf <sup>186</sup>Re, 120°C, 70 eV):  $m/e = 662 [M - 4 CO]^+$ , 634 [M - 5 CO]<sup>+</sup>, 606 [M - 6 CO]<sup>+</sup>, 578 [M - 7 CO]<sup>+</sup>, 550 [M - 8 CO]<sup>+</sup>, 522 [M - 9 CO]<sup>+</sup>, 476 [M - Re, 4 CO]<sup>+</sup>, 420 [M - Re, 6 CO]<sup>+</sup>, 392 [M - Re, 7 CO]<sup>+</sup>, 364 [M - Re, 8 CO]<sup>+</sup>, 336 [ReC<sub>3</sub>(*t*Bu)]<sup>+</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>Re<sub>2</sub> (774.8) Ber. C 31.00 H 2.34 Gef. C 30.82 H 2.22

**2b**: Farblose Kristalle. Ausb. 430 mg (35%). Schmp. 125–126°C. – MS (bez. auf <sup>186</sup>Re, 30°C, 70 eV):  $m/e = 493 [M]^+$ , 476 [M - OH]<sup>+</sup>, 437 [M - 2 CO]<sup>+</sup>, 419 [M - OH, *t*Bu]<sup>+</sup>, 391 [M - OH, *t*Bu, CO]<sup>+</sup>, 363 [M - OH, *t*Bu, 2 CO]<sup>+</sup>, 335 [M - OH, *t*Bu, 3 CO]<sup>+</sup>, 307 [M - OH, *t*Bu, 4 CO]<sup>+</sup>, 279 [ReC<sub>3</sub>*t*Bu]<sup>+</sup>, 223 [ReC<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Re (493.6) Ber. C 38.94 H 3.85 Gef. C 38.84 H 3.9

## 2. Umsetzungen von (CO)<sub>5</sub>MCl-Verbindungen (M = Mn, Re) mit LiC≡C-C(*t*Bu)<sub>2</sub>OLi

421 mg (2.5 mmol) HC≡C-C(*t*Bu)<sub>2</sub>OH werden mit 5 mmol *n*-Butyllithium bei Raumtemp. in 30 ml Ether deprotoniert, wobei das [C≡C-C(*t*Bu)<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>-Dianion als farbloser Niederschlag ausfällt. Man gibt 2.5 mmol des betreffenden Pentacarbonylhalogenids, (CO)<sub>5</sub>MCl, zu. Für M = Mn rührt man 15–20 min und für M = Re erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Man versetzt mit verd. Salzsäure, trennt die Schichten und wäscht zweimal mit Wasser nach. Nach Trocknen über CaCl<sub>2</sub> wird der Ether entfernt und an einer Kieselgelsäule bei -20°C chromatographiert. Zunächst werden evtl. vorhandene Anteile der M(CO)<sub>5</sub>X-Verbindungen und nicht charakterisierte Nebenprodukte mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1) eluiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (9:1) folgen dann die Verbindungen **2a** bzw. **2b**, die wie unter 1 a) bzw. 1 b) weiter aufgearbeitet werden. Die Produkte wurden <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert.



- 1) E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 683 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 623 (1976).
- 2) H. Berke, *Chem. Ber.* **113**, 1370 (1980); H. Berke, *Angew. Chem.* **88**, 684 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 624 (1976).
- 3) H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **185**, 75 (1980).
- 4) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und S. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 695 (1982).
- 5) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **219**, 317 (1981); H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 929 (1981).
- 6) J. P. Selegue, *Organometallics* **1**, 218 (1982).
- 7) U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **155**, 53 (1978); **133**, 53 (1977).
- 8) E. O. Fischer und R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **8**, P 1 (1967).
- 9) D. H. Gibson und Wen-Liang-Hsu, *Inorg. Chim. Acta* **59**, 93 (1982).
- 10) E. O. Fischer, T. L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 648 (1977).
- 11) M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **2**, 158 (1963).
- 12) P. W. Jolly und R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **12**, 491 (1968); M. I. Bruce und A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **33**, 1471 (1980).
- 13) E. O. Fischer und P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **225**, 265 (1982).
- 14) L. F. Dahl und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **16**, 419 (1963).
- 15) G. L. Simon und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 783 (1973); H. Preut und H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 47 (1976); H.-J. Haupt, H. Preut und W. Wolfes, ebenda **446**, 105 (1978).
- 16) H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, noch unveröffentlicht.
- 17) S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel und R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4555 (1980).
- 18) E. O. Fischer und P. Rustemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 627 (1982).
- 19) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.* **114**, 3349 (1981).
- 20) M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **40**, 2250 (1975).

[401/83]