

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 63–74
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22971

Das Verhalten von stereoisomeren Bistriflatsen des Tetrahydrofurans gegenüber ein- und zweiwertigen Carbonylmetallaten

Ekkehard Lindner, Michael Pabel, Riad Fawzi * und Manfred Steimann *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18,
 W-7400 Tübingen 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Mai 1992)

Abstract

The reaction of *trans*-3,4-bis(trifluoromethylsulfonyloxymethyl)oxolane (*trans*-1) with the carbonyl metalates $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n]^-$ ($n = 3$, $\text{M} = \text{Mo}$ (a), W (b); $n = 2$, $\text{M} = \text{Fe}$ (c)) and $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (d), Re (e)) in diethyl ether and THF, respectively, results in the formation of the hydrocarbon bridged complexes *trans*-2a–e. Depending on the solvent, the reaction of *trans*-1 with $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ also affords the cyclic carbene complex *trans*-3d. The action of CO on the manganese compound *trans*-2d yields the diacyl bridged complex *trans*-4d. By reaction of a 3:2 mixture of *cis*-1 and *trans*-1 with $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ in dimethyl ether, the 3-oxa-7-osmabicyclo[3.3.0]octanes *cis*-5 and *trans*-5 are formed with the same ratio of isomers. The structures of *trans*-2e and *cis*-5 were elucidated by X-ray structural analysis. *trans*-2e crystallizes in the orthorhombic space group *Pbcn* with $Z = 8$, the bridging THF-ligand having twist conformation. *cis*-5 crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $Z = 4$; both rings reveal an envelope conformation.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von *trans*-3,4-Bis(trifluormethylsulfonyloxymethyl)oxolan (*trans*-1) mit den Carbonylmetallaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n]^-$ ($n = 3$, $\text{M} = \text{Mo}$ (a), W (b); $n = 2$, $\text{M} = \text{Fe}$ (c)) und $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (d), Re (e)) in Diethylether bzw. THF erhält man die kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexe *trans*-2a–e. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel liefert die Umsetzung von *trans*-1 mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ auch den cyclischen Carbenkomplex *trans*-3d. Bei der Einwirkung von CO auf die Manganverbindung *trans*-2d läßt sich der diacylverbrückte Komplex *trans*-4d isolieren. Mit $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ bilden sich aus einem 3:2-Gemisch von *cis*-1 und *trans*-1 in Dimethylether die 3-Oxa-7-osmabicyclo[3.3.0]oktane *cis*-5 und *trans*-5 mit der gleichen Isomerenverteilung. Die Strukturen von *trans*-2e und *cis*-5 wurden durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert. *trans*-2e kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit $Z = 8$ und besitzt einen THF-Brückenliganden mit Twist-Konformation. *cis*-5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$; beide Ringe des bicyclischen Systems weisen Envelope-Konformation auf.

Correspondence to: Dr. E. Lindner.

* Röntgenstrukturanalysen.

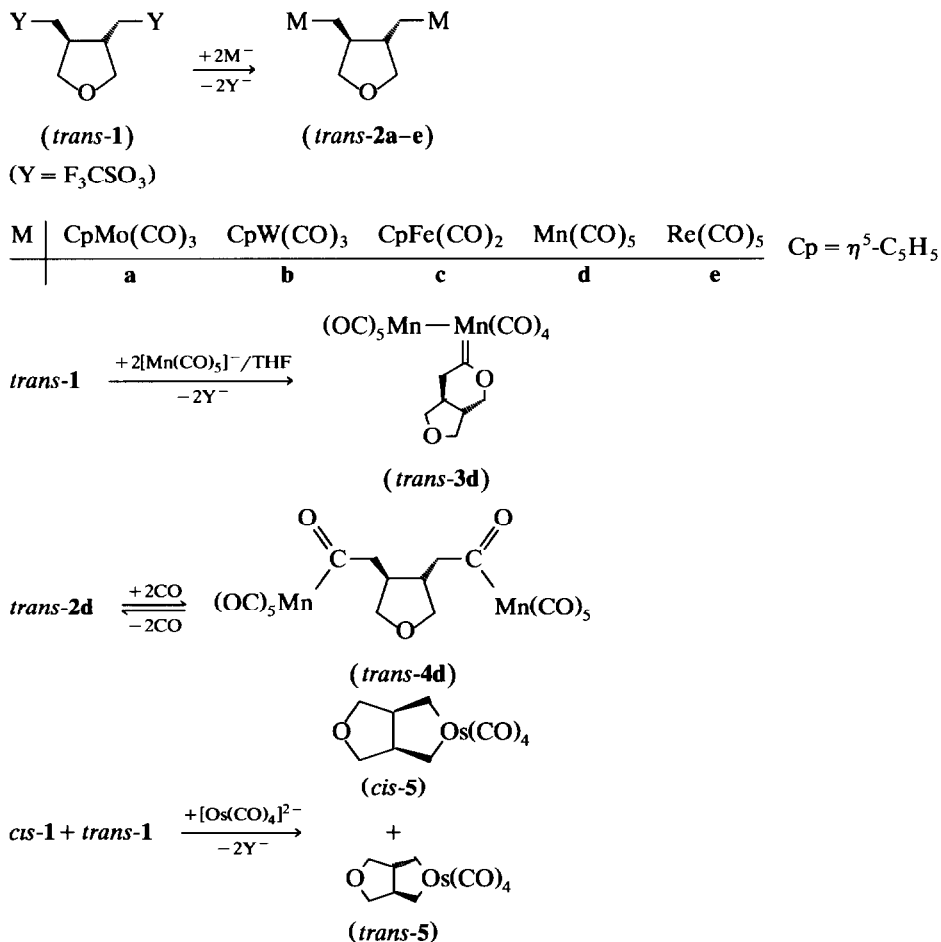
Einleitung

Wie bereits an zahlreichen Beispielen belegt werden konnte, eröffnet die Bistriflatmethode als Variante der kationischen Alkylierung einen gangbaren Weg für den Aufbau kohlenwasserstoffüberbrückter Komplexe und von Metallacycloalkanen unterschiedlicher Ringgröße [1–6]. Bei Versuchen zur Synthese des ersten tetrafunktionellen Triflats $[(Y-CH_2)_2CH]_2$ ($Y = F_3CSO_3$) wurde beobachtet, daß bei der Einwirkung von $(F_3CSO_2)_2O$ auf $[(HOCH_2)_2CH]_2$ eine Cyclisierung zu *cis*- und *trans*-3,4-Bis(trifluormethylsulfonyloxymethyl)oxolan (*cis*-1 und *trans*-1) erfolgt, bei denen es sich um neuartige, überraschend stabile Bistriflate mit Tetrahydrofuran als Grundgerüst handelt. Während das Konfigurationsisomere *trans*-1 bei der säulenchromatographischen Trennung in reiner Form anfällt, gelingt im Falle von *cis*-1 nur eine Anreicherung [7]. In Anknüpfung an bisherige Arbeiten [1–3] wurde nun das Verhalten von *trans*-1 bzw. einem Gemisch von *cis*-1 und *trans*-1 gegenüber ein- und zweiwertigen Carbonylmetallaten geprüft. Ziel der Arbeit ist die erstmalige Herstellung bimetallischer Komplexe, deren Metallatome durch cyclische Kohlenwasserstoffe verbrückt sind, und von metallabicyclischen Verbindungen mit *cis*- und *trans*-Konfiguration. Die Stereochemie der neuen Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch (1H , ^{13}C) und teilweise durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert.

Resultate und Diskussion

Unabhängig vom nukleophilen Charakter der Carbonylmetallate $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_n]^-$ ($n = 2$, $M = Fe$; $n = 3$, $M = Mo, W$) und $[M(CO)_5]^-$ ($M = Mn, Re$) erhält man bei deren Umsetzung mit dem funktionalisierten Tetrahydrofuran *trans*-1 [7] in Diethylether oder THF glatt und in guten Ausbeuten erstmals die kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexe *trans*-2a–e (Schema 1). Ihre Zusammensetzung und Struktur ergibt sich aus Elementaranalysen sowie spektroskopischen Untersuchungen (IR, NMR, MS). In polaren organischen Solventien lösen sich die thermisch beachtlich stabilen, homodimetallischen THF-Derivate *trans*-2a–e sehr gut, in unpolaren Mitteln sind sie dagegen nur mäßig löslich. Lösungen von *trans*-2a–c zersetzen sich bei Lichteinwirkung unter Dunkelfärbung. Im 5 μm -Bereich der IR-Spektren von *trans*-2a–e tritt die erwartete Anzahl von CO-Banden auf, bei der Mangan- (*trans*-2d) und der Rheniumverbindung (*trans*-2e) gibt sich wegen Symmetrierniedrigung auch die eigentlich verbotene Absorption für die B_1 -Schwingung zu erkennen. In den 1H -NMR-Spektren von *trans*-2a–e weisen die Signale auf ein ABMM'XY-Spinsystems hin, bei *trans*-2e ließen sich sogar die geminalen sowie vicinalen Kopplungskonstanten durch Teilsimulation ermitteln (vgl. Experimenteller Teil) [8]. Die Zuordnungen der Resonanzen in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von *trans*-2a–e wurden jeweils durch DEPT-Messungen unterstützt [9].

Um eine zweifelsfreie Bestätigung der aufgrund von 1H -NMR-Spektren vermuteten [10] *trans*-Konfiguration von 2e zu erhalten, wurde von einem aus CH_2Cl_2/n -Hexan (1:2) erhaltenen Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (vgl. Abb. 1). Tatsächlich liegt ein in 3,4-Stellung substituierter THF-Ring mit *trans*-Konfiguration vor, die wegen der sterisch anspruchsvollen $Re(CO)_5$ -Reste gegenüber der *cis*-Anordnung bevorzugt ist. Der C_2 -symmetrische



Schema 1

Heterocyclus *trans-2e* weist Twistkonformation auf, wobei sich die Atome C12 und C15 ober- und unterhalb der durch die drei Atome C13–O11–C14 festgelegten Ebene befinden. Die äquatorialen CO-Gruppen an beiden Rheniumzentren sind gestaffelt angeordnet und in Richtung zum organischen Brückenliganden abgeknickt [11]. Mit Ausnahme der auf den Raumbedarf der Re(CO)₅-Fragmente zurückzuführenden merklichen Aufweitung der Bindungswinkel Re1–C16–C15 und Re2–C11–C12, befinden sich alle übrigen Bindungsparameter in den erwarteten Größenordnungen (vgl. Abb. 1) [12–14].

In Analogie zu früheren Arbeiten [3] ist auch die Reaktion von *trans-1* mit [Mn(CO)₅]⁻ stark von der Art des Lösungsmittels abhängig. Während in Diethylether bei -40°C als Hauptprodukt *trans-2d* auftritt, bildet sich in THF zwischen 0 und 25°C fast ausschließlich der Carbenkomplex *trans-3d* (Schema 1), dessen Struktur aus den IR- und NMR-Spektren abgeleitet wird, die vergleichbar

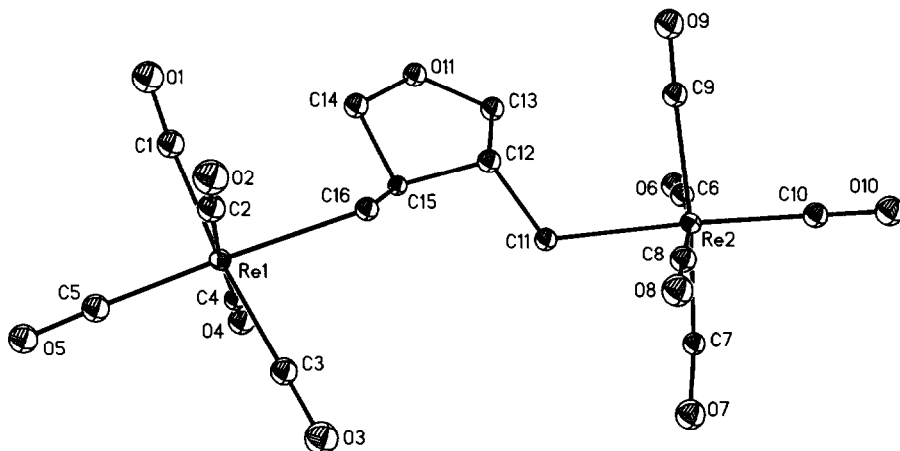


Abb. 1. Molekularstellung von *trans-2e*. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$): Re1–C16 229.6(11), Re2–C11 228.5(10), C16–C15 152.7(14), C11–C12 153.4(15), C12–C13 151.6(15), C13–O11 142.1(13), O11–C14 144.6(13), C14–C15 151.7(14), C12–C15 153.0(15), C1–Re1–C3 173.1(5), C2–Re1–C4 175.8(4), C6–Re2–C8 173.2(4), C7–Re2–C9 174.5(4), Re1–C16–C15 118.4(7), Re2–C11–C12 120.7(7), C11–C12–C13 114.1(9), C12–C13–O11 107.8(8), C13–O11–C14 109.2(8), O11–C14–C15 106.6(8), C14–C15–C12 102.2(8), C14–C15–C16 113.8(8).

ist mit derjenigen entsprechender monocyclischer Carbenkomplexe mit Mn–Mn-Einheit [3,15].

Unter Berücksichtigung kürzlich beschriebener Ergebnisse für kohlenwasserstoffüberbrückte Übergangsmetallkomplexe [3] wurde an den Beispielen von *trans-2a* und *trans-2d* das reaktive Verhalten gegenüber Schwefeldioxid bzw. Kohlenmonoxid geprüft. Während die Umsetzung von *trans-2a* in flüssigem SO_2 nur undefinierte Zersetzungsprodukte liefert, verläuft die doppelte Carbonylierung der Manganverbindung *trans-2d* in THF glatt bei 25°C unter 1.7 bar CO-Druck. In fast quantitativer Ausbeute entsteht der farblose, nur in polaren organischen Solventien leicht lösliche Diacylkomplex *trans-4d* (vgl. Schema 1). In siedendem n-Hexan ist die Reaktion rückläufig. Neben den terminalen CO-Valenzschwingungen ist im IR-Spektrum von *trans-4d* vor allem die Absorption für die Keto- >C=O -Streckschwingung charakteristisch.

Eine Öffnung des THF-Ringes in *trans-2e* mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter Bildung eines neuartigen, dimetallsubstituierten Bistriflats gelingt nicht [16,17].

Setzt man $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ mit einem 3:2-Gemisch von *cis-1* und *trans-1* in Dimethylether um, so bilden sich, wie man den Intensitätsverhältnissen im ^1H -NMR-Spektrum entnehmen kann, in der gleichen Isomerenverteilung die neuartigen, Osmium- und Sauerstoff-haltigen Bicyclen *cis-5* und *trans-5* (vgl. Schema 1). Bei beiden Isomeren handelt es sich um farblose, thermisch stabile Feststoffe, die sich in polaren organischen Solventien sehr gut, in unpolaren Mitteln jedoch nur schlecht lösen. Lösungen von *cis-5* und *trans-5* bleiben im Tageslicht oder bei kurzzeitiger Einwirkung von Luftsauerstoff unverändert.

Der bei m/e 400 auftretende Peak im Felddesorptions-Massenspektrum schließt denkbare di- oder oligomere Reaktionsprodukte aus. Für eine oktaedrische *cis-*

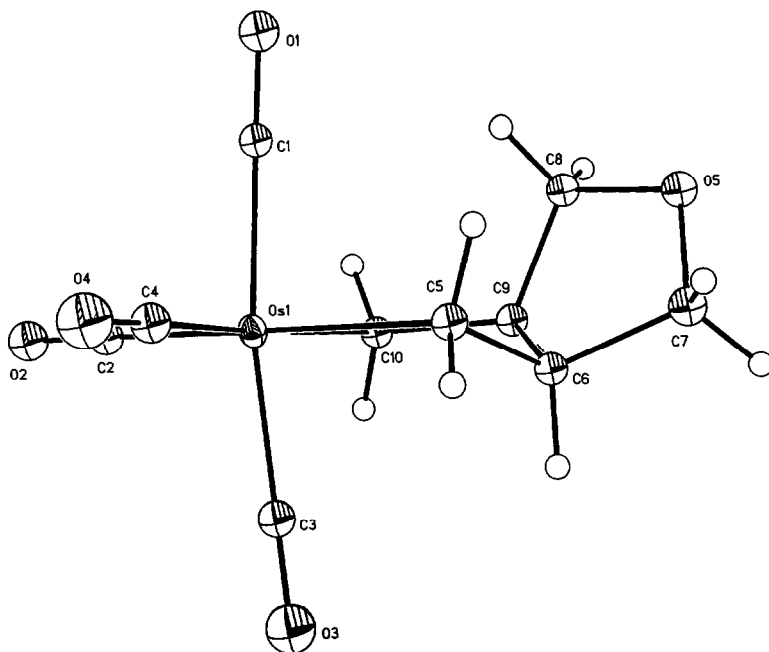


Abb. 2. Molekularstellung von *cis*-5. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$): Os1–C5 211.2(7), C5–C6 146.7(9), C6–C9 145.6(10), C9–C10 146.1(9), Os1–C10 209.3(6), C5–Os1–C10 80.6(2), Os1–C5–C6 109.8(4), C5–C6–C9 109.8(6), C6–C9–C10 113.3(6), Os1–C10–C9 111.3(4), C2–Os1–C4 96.3(3), C1–Os1–C3 170.8(3).

$\text{Os}(\text{CO})_4$ -Anordnung sprechen die IR Spektren von *cis*-5 und *trans*-5, in denen jeweils vier intensive Banden erscheinen.

Zum Studium der genauen Strukturverhältnisse wurde durch fraktionierte Kristallisation das in höherer Konzentration vorliegende Isomere von **5** abgetrennt, und aus Diethylether erhaltene Einkristalle einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (vgl. Abb. 2). In Übereinstimmung mit den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren handelt es sich um das *cis*-Isomere von **5**. Beide kondensierten Heterocyclen weisen Envelope-Konformation auf, wobei jeweils die Spitze vom Atom C6 gebildet wird. Die Interplanarwinkel zwischen den durch die Atome C5–Os1–C10–C9 und C5–C6–C9 bzw. C7–O5–C8–C9 und C7–C6–C9 aufgespannten Ebenen betragen 36.2 bzw. 35.7 $^{\circ}$. Die CO-Liganden sind merklich aus den Positionen ideal oktaedrischer Koordination des Osmiums in Richtung des Kohlenstoffhaltigen Rings geneigt [11]. Während die endocyclischen Ringwinkel keine besonderen Abweichungen aufweisen, sind alle Bindungslängen in *cis*-5 artifiziell verkürzt [5,18]. Die verzerrte, nur C_1 -symmetrische Molekülstruktur von *cis*-5 im Festkörper ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

Aus Modellstudien ergibt sich für *cis*-5 eine Vielzahl von konformativen Möglichkeiten, während das Isomere *trans*-5 wegen der durch die *trans*-Verknüpfung bedingten Ringspannung sehr unbeweglich ist. Durch die hohe Flexibilität im heterocyclischen Ligand von *cis*-5 wird eine im ^1H - und dem durch eine DEPT-Messung [9] ergänzten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dokumentierte, paarweise chemische und magnetische Äquivalenz der Protonen und Kohlenstoffatome

erzeugt, woraus sich für *cis*-5 in Lösung C_5 -Molekülsymmetrie ableiten läßt. Die NMR-Daten für *trans*-5, in dem nach unserer Kenntnis erstmals die *trans*-Konfiguration in einem 3-Oxabicyclo[3.3.0]oktan mit einem zweiten Heteroatom in Position 7 verwirklicht ist, stehen im Einklang mit der erwarteten C_2 -Molekülsymmetrie.

Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, eignet sich die in unserem Arbeitskreis schon mehrfach erprobte Bistriflatmethode [1–6] als Variante der kationischen Alkylierung auch vorzüglich zum gezielten Aufbau neuer Formen von funktionalisierten, kohlenwasserstoffüberbrückten Übergangsmetallkomplexen und Metallabicycloalkanen. Die reaktiven Zentren in den organischen Edukten *cis*-1 und *trans*-1 werden durch den Trifluormethansulfonatrest stark elektrophil, sodaß die Umsetzungen selbst mit schwachen Lewis-Basen rasch unter sehr milden und selektiven Bedingungen verlaufen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter sorgfältig gereinigtem Argon. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. Diethylether und THF wurden jeweils frisch über LiAlH_4 bzw. Natrium/Benzophenon destilliert. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese der eingesetzten Bistriflate *cis*-1 und *trans*-1 findet sich in Lit. [7].

trans-3,4-Bis(tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienylmolybdäniomethyl)oxolan (*trans*-2a)

Zu einer durch Reduktion von 357 mg (0.73 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ mit einem zehnfachen Überschuß KH gewonnenen Lösung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in 35 ml THF werden bei -50°C unter Lichtausschluß und Rühren 271 mg (0.68 mmol) *trans*-1 getropft. Nach 2 h wird auf 25°C erwärmt und nach weiteren 60 min das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 10°C an Kieselgel (Akt. 0, L 8 cm, \varnothing 2.5 cm) chromatographiert. Mit 100 ml CH_2Cl_2 wird $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ eluiert. Mit 100 ml Diethylether läßt sich bei 0°C eine gelbe Lösung von *trans*-2a auffangen. Nach Einengen der Lösung im Vakuum zur Trockene wird der Rückstand bei 25°C in 1.5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 8 ml Diethylether versetzt. Nach Abzentrifugieren des Niederschlags wird die überstehende Lösung abpipettiert, im Vakuum zur Trockene eingengt und dieser Vorgang wiederholt. Der Rückstand wird in 3 ml Diethylether aufgenommen und mit 8 ml n-Hexan versetzt. Dabei fällt reines *trans*-2a als beigefarbener Feststoff an, der nach Abzentrifugieren im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 220 mg (54.6%). Schmp. 115°C . IR (CH_2Cl_2): 2015, 1924 (CO); (KBr): 582, 546, 495, 452 (MoCO, MoC) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -30°C , 80.13 MHz): δ 0.99–1.42 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 1.70–2.17 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$ und $\beta\text{-CH}$); 3.25–3.58 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 3.83–4.14 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 5.31 (s, 10H, C_5H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , -30°C , 20.15 MHz): δ -0.53 (s, $\alpha\text{-CH}_2$); 56.19 (s, $\beta\text{-CH}$); 76.03 (s, $\gamma\text{-CH}_2$); 93.22 (s, C_5H_5); 228.83 (s, *cis*-CO); 239.97 (s, *trans*-CO) ppm. (Gef.: C, 44.84; H, 3.48; Mo, 32.86; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 588. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_7$ ber.: C, 44.92; H, 3.43; Mo, 32.62%; Molmasse 588.28.)

trans-3,4-Bis(tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienylwolframiomethyl)oxolan (*trans*-2b)

Zu einer durch Reduktion von 374 mg (0.56 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ mit 0.7 proz. Natriumamalgam (80 g) gewonnenen Lösung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$

in 20 ml THF werden bei 25°C 209 mg (0.53 mmol) *trans*-1 unter Rühren getropft. Nach 1 h wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und der Feststoff abzentrifugiert. Die Lösung wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in 1 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, mit 10 ml n-Hexan versetzt und auf –25°C abgekühlt. Durch Abpipettieren der Mutterlauge, Waschen des Rückstands mit 5 ml n-Hexan und Trocknen des hellgelben Feststoffes im Vakuum wird reines *trans*-2b erhalten. Ausbeute 317 mg (78.3%). Schmp. 164°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂): 2012, 1914 (CO); (KBr): 559, 486, 464 (WCO, WC) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C, 250.13 MHz): δ 1.26–1.30 (m, 2H, α-CH₂); 1.80–1.86 (m, 2H, α-CH₂); 1.88–1.95 (m, 2H, β-CH); 3.29–3.36 (m, 2H, γ-CH₂); 3.94–4.00 (m, 2H, γ-CH₂); 5.34 (s, 10H, C₅H₅) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 34°C, 20.15 MHz): δ –11.86 (s, α-CH₂); 56.98 (s, β-CH); 75.99 (s, γ-CH₂); 91.64 (s, C₅H₅); 218.31 (s, *cis*-CO); 218.49 (s, *cis*-CO); 228.36 (s, *trans*-CO) ppm. (Gef.: C, 34.24; H, 2.61; W, 48.45; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 764. C₂₂H₂₀O₇W₂ ber.: C, 34.58; H, 2.64; W, 48.12%; Molmasse 764.10.)

trans-3,4-Bis(dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienylferriomethyl)oxolan (*trans*-2c)

Zu einer Suspension von 317 mg (1.47 mmol) K[(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂] in 40 ml Diethylether tropft man bei –80°C unter Rühren 277 mg (0.70 mmol) *trans*-1. Das Gemisch wird auf –50°C erwärmt und mit 20 ml THF versetzt. Nach 30 min erhöht man die Temperatur auf –30°C. Nach 3.5 h wird das Gemisch noch 100 min bei 25°C gerührt, der Feststoff abfiltriert (D3) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 1 ml THF gelöst und mit 12 ml n-Hexan gefällt. Nach Absetzen des Feststoffes wird die Lösung abpipettiert, das Sediment im Vakuum getrocknet und die Fällung einmal wiederholt, wobei *trans*-2c als gelbes Pulver anfällt. Ausbeute 121 mg (38.2%). Schmp. 137°C. IR (CH₂Cl₂): 2003, 1944 (CO); (KBr): 637, 584 (FeCO) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, –20°C, 80.13 MHz): δ 0.67–1.00 (m, 2H, α-CH₂); 1.48–1.90 (m, 2H, β-CH); 1.92–2.22 (m, 2H, α-CH₂); 3.13–3.58 (m, 2H, γ-CH₂); 3.99–4.32 (m, 2H, γ-CH₂); 4.76 (s, 10H, C₅H₅) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, –20°C, 20.15 MHz): δ 2.78 (s, α-CH₂); 57.73 (s, β-CH); 77.20 (s, γ-CH₂); 85.86 (s, C₅H₅); 217.18 (s, CO); 217.77 (s, CO) ppm. (Gef.: C, 53.12; H, 4.68; Fe, 25.50; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 452. C₂₀H₂₀Fe₂O₅ ber.: C, 53.14; H, 4.46; Fe, 24.71%; Molmasse 452.07.)

trans-3,4-Bis(pentacarbonylmanganiomethyl)oxolan (*trans*-2d)

Zu einer Suspension von 374 mg (1.60 mmol) K[Mn(CO)₅] in 40 ml Diethylether tropft man bei –50°C 310 mg (0.78 mmol) *trans*-1. Nach 8 h wird das Solvens im Vakuum bei 25°C entfernt. Bei 0°C wird der Rückstand in 40 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, der Feststoff abfiltriert (D3) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst und an Kieselgel (Akt. 0, L 8 cm, Ø 2.5 cm) bei 10°C chromatographiert. Mit 200 ml n-Hexan läßt sich als Nebenprodukt Mn₂(CO)₁₀ eluieren. Mit 300 ml CH₂Cl₂ wird *trans*-2d eluiert. Einengen der bei 0°C aufgefangenen Lösung im Vakuum bis zur Trockene liefert reines, blaßgelbes, öliges *trans*-2d, welches allmählich kristallisiert. Ausbeute 221 mg (58.0%). Schmp. 81°C. IR (CH₂Cl₂): 2106, 2042, 2010, 1989 (CO); (KBr): 662, 642 (MnCO); 460 (MnC) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, –30°C, 80.13 MHz): δ 0.60–0.95 (m, 2H, α-CH₂); 1.13–1.64 (m, 2H, α-CH₂); 1.80–2.25 (m, 2H, β-CH); 3.15–3.67 (m, 2H, γ-CH₂); 3.90–4.44 (m, 2H, γ-CH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃,

–30°C, 20.15 MHz): δ 7.55 (s, α -CH₂); 57.86 (s, β -CH); 76.28 (s, γ -CH₂); 209.75 (s, CO_{ax}); 213.08 (s, CO_{eq}) ppm. MS (FD, 60°C): 293 [M⁺ – Mn(CO)₅]. (Gef.: C, 38.96; H, 2.54; Mn, 21.95. C₁₆H₁₀Mn₂O₁₁ ber.: C, 39.37; H, 2.06; Mn, 22.51%; Molmasse 488.12.)

trans-3,4-Bis(pentacarbonylrheniomethyl)oxolan (trans-2e)

Eine Lösung von 420 mg (0.64 mmol) Re₂(CO)₁₀ in 30 ml THF wird 2 h über 0.6proz. Natriumamalgam (70 g) gerührt. Die gelborangefarbene Lösung wird in ein Schlenkrohr pipettiert und bei –30°C unter Rühren mit 238 mg (0.60 mmol) *trans-1* versetzt. Nach 30 min entfernt man das Solvens im Vakuum bei 25°C, nimmt den Rückstand in 90 ml CH₂Cl₂ auf, filtriert den Feststoff ab (D4) und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 6 ml n-Hexan versetzt. Durch Chromatographie dieser Lösung an Kieselgel (Akt. 0, L 4 cm, Ø 0.4 cm) läßt sich durch Eluieren mit 20 ml n-Hexan Re₂(CO)₁₀ abtrennen. Anschließend wird mit 30 ml Diethylether das Produkt von der Säule gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 25°C im Vakuum liegt *trans-2e* als reiner, farbloser Feststoff vor. Ausbeute 289 mg (64.2%). Schmp. 104°C. IR (CH₂Cl₂): 2124, 2049, 2012, 1979 (CO); (KBr): 615, 585 (ReCO) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C, 400.13 MHz): δ 0.75 (dd, ²J_{AB} = 12.10 Hz, ³J_{AM} = 10.64 Hz, 2H, α -CH₂); 1.47 (dd, ²J_{AB} = 12.10 Hz, ³J_{BM} = 2.99 Hz, 2H, α -CH₂); 1.93–2.06 (m, 2H, β -CH); 3.42 (dd, ²J_{XY} = 8.11 Hz, ³J_{MX} = 7.85 Hz, 2H, γ -CH₂); 4.20 (dd, ²J_{XY} = 8.11 Hz, ³J_{MY} = 6.71 Hz, 2H, γ -CH₂) ppm. ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, 34°C, 20.15 MHz): δ –7.61 (s, α -CH₂); 59.43 (s, β -CH); 77.57 (s, γ -CH₂); 180.52 (s, CO_{ax}); 185.39 (s, CO_{eq}) ppm. (Gef.: C, 25.27; H, 1.24; Re, 49.47; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C) 750 (bez. auf ¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re). C₁₆H₁₀O₁₁Re₂ ber.: C, 25.60; H, 1.34; Re, 49.61%; Molmasse 750.66.)

1,1,1,1,2,2,2-Nonacarbonyl-2- ϵ -[trans-3',8'-dioxabicyclo[4.3.0]non-4'-yliden]-dimangan (Mn–Mn) (trans-3d)

Zu einer Suspension von 536 mg (2.29 mmol) K[Mn(CO)₅] in 10 ml THF wird rasch unter Rühren eine Lösung von 415 mg (1.05 mmol) *trans-1* in 10 ml THF bei –20°C getropft. Nach 10 min wird noch 1 h bei 25°C gerührt und dann im Vakuum das Solvens entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und an Kieselgel (Akt. 0, L 4 cm, Ø 2.5 cm) chromatographiert. Durch Eluieren mit 50 ml CH₂Cl₂ wird eine orangefarbene Lösung erhalten, die im Vakuum zur Trockene eingeengt wird. Der ölige Rückstand wird in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 8 ml n-Hexan versetzt und auf –75°C abgekühlt. Nach Abpipettieren der Mutterlauge wird der zurückbleibende kristalline Feststoff mit 2 ml n-Hexan gewaschen. Trocknen im Vakuum liefert reines, orangerotes *trans-3d*. Ausbeute 386 mg (75.3%). Schmp. 122°C (Zers.). IR (n-Hexan): 2089, 2024, 2010, 1998, 1986, 1970, 1956, 1949 (CO); (KBr): 667, 645, 635 (MnCO); 491, 469 (MnC) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C, 250.13 MHz): δ 1.84 (br.s, 1H, MnCCH₂CH); 1.99 (br.s, 1H, MnCOCH₂CH); 3.18 (br.s; 1H, MnCCH₂); 3.30–3.52 (m, 2H, MnCCH₂CHCH₂ und MnCOCH₂CHCH₂); 3.71 (br.s, 1H, MnCCH₂); 4.13 (br.s, 2H, MnCOCH₂); 4.35–4.72 (m, 2H, MnCCH₂CHCH₂ und MnCOCH₂CHCH₂) ppm. ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, –30°C, 20.15 MHz): δ 35.97 (s, MnCCH₂CH); 39.59 (s, MnCOCH₂CH); 55.68 (s, MnCCH₂); 69.19 (s, MnCCH₂CHCH₂); 71.76 (s, MnCOCH₂CHCH₂); 83.05 (s, MnCOCH₂); 222.44 (br, CO); 344.07 (s, Mn=C)

ppm. (Gef.: C, 39.00; H, 2.01; Mn, 22.19; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 488. C₁₆H₁₀Mn₂O₁₁ ber.: C, 39.37; H, 2.06; Mn, 22.51%; Molmasse 488.12.)

trans-3,4-Bis(2-pentacarbonylmanganio-2-oxoethyl)oxolan (*trans*-4d)

Eine Lösung von 75 mg (0.15 mmol) *trans*-2d in 15 ml THF wird bei 25°C 30 min unter einem CO-Druck von 1.7 bar gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Feststoff mit 5 ml n-Hexan gewaschen und wieder getrocknet, wobei *trans*-4d als farbloses Pulver erhalten wird. Ausbeute 76 mg (93.1%). Schmp. 115°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂): 2116, 2053, 2016 (CO); 1641 (>C=O); (KBr): 639 (MnCO), 454 (MnC) cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25°C, 250.13 MHz): δ 2.13 (br.s, 2H, β-CH); 2.82–3.38 (m, 6H, α- und γ-CH₂); 3.69–4.07 (m, 2H, γ-CH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25°C, 62.90 MHz): δ 41.18 (s, β-CH); 71.01 (s, α-CH₂); 73.39 (s, γ-CH₂); 208.43 (s, CO_{ax}); 209.84 (s, CO_{eq}); 256.78 (s, >C=O) ppm. (Gef.: C, 39.77; H, 2.04; Mn, 19.62; Molmasse massenspektrometr. (FAB-MS, 60°C) 545. C₁₈H₁₀Mn₂O₁₃ ber.: C, 39.73; H, 1.85; Mn, 20.19%; Molmasse 544.15.)

7,7,7,7-Tetracarbonyl-3-oxa-7-osma-cis-bicyclo[3.3.0]oktan (*cis*-5) und 7,7,7,7-Tetracarbonyl-3-oxa-7-osma-trans-bicyclo[3.3.0]oktan (*trans*-5)

In einem Druckschlenkrohr werden zu einer Suspension von 292 mg (0.84 mmol) Na₂[Os(CO)₄] in 50 ml Dimethylether unter Rühren bei –75°C 256 mg

Tabelle 1

Kristall- und Meßdaten von *trans*-2e und *cis*-5

	<i>trans</i> -2e	<i>cis</i> -5
Formel	C ₁₆ H ₁₀ O ₁₁ Re ₂	C ₁₀ H ₁₀ O ₅ Os
Molmasse	750.66	400.39
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/n</i>
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (pm)	1226.9(2)	618 5(1)
<i>b</i> (pm)	1301.5(3)	1327.4(3)
<i>c</i> (pm)	2499.4(5)	1230 5(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	98.27(3)
γ (°)	90	90
Zellvolumen (pm ³)	3991(1) × 10 ⁶	999.8(3) × 10 ⁶
Dichte <i>d</i> _{ber} (g/cm ³)	2.499	2.660
Formeleinheiten <i>Z</i>	8	4
<i>F</i> (000)	2752	744
Meßtemperatur (°C)	–100	–100
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo-K _α	Mo-K _α
μ(Mo-K _α) (mm ⁻¹)	12.34	12.77
Meßbereich 2 θ _{max} (°)	40	50
Scan	ω	ω
Scangeschwindigkeit	variabel	variabel
<i>h</i>	–11 → 11	–7 → 7
<i>k</i>	–12 → 12	–16 → 16
<i>l</i>	–24 → 24	–15 → 15
Gesamtzahl der Reflexe	13758	7893
Zahl der Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	1487	1936
Verfeinerte Parameter	127	70
<i>R</i> -Wert	0.024	0.042
<i>R</i> _w	0.034	0.047

Tabelle 2

Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} (\AA^2) der Atome von *trans-2e* [$U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$]

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re1	0.2074(1)	-0.0053(1)	0.1540(1)	0.032(1) ^a
Re2	0.7664(1)	0.2121(1)	0.1211(1)	0.031(1) ^a
O1	0.0789(7)	0.0788(7)	0.0556(4)	0.060(2)
O2	0.1115(7)	0.1805(7)	0.2176(3)	0.064(2)
O3	0.3556(8)	-0.0630(7)	0.2509(4)	0.067(2)
O4	0.3158(6)	-0.1802(6)	0.0873(3)	0.050(2)
O5	0.0176(6)	-0.1546(6)	0.1830(3)	0.052(2)
O6	0.8394(6)	0.1284(6)	0.0093(3)	0.052(2)
O7	0.8602(7)	0.0195(7)	0.1763(4)	0.063(2)
O8	0.6707(7)	0.2561(6)	0.2336(4)	0.056(2)
O9	0.6426(7)	0.3983(7)	0.0692(3)	0.057(2)
O10	0.9729(7)	0.3436(7)	0.1418(3)	0.059(2)
O11	0.4331(6)	0.1372(6)	-0.0069(3)	0.045(2)
C1	0.1267(9)	0.0475(9)	0.0909(5)	0.044(3)
C2	0.1451(9)	0.1100(9)	0.1939(4)	0.041(3)
C3	0.2983(9)	-0.0430(9)	0.2152(5)	0.046(3)
C4	0.2767(8)	-0.1138(8)	0.1114(4)	0.033(3)
C5	0.0888(9)	-0.0977(9)	0.1723(5)	0.045(3)
C6	0.8139(9)	0.1627(8)	0.0498(5)	0.039(3)
C7	0.8288(9)	0.0930(9)	0.1541(4)	0.039(3)
C8	0.7079(9)	0.2468(8)	0.1910(5)	0.042(3)
C9	0.6882(9)	0.3284(9)	0.0862(4)	0.038(3)
C10	0.8948(9)	0.2940(10)	0.1327(4)	0.043(3)
C11	0.6150(8)	0.1118(8)	0.1107(4)	0.035(3)
C12	0.5168(8)	0.1505(9)	0.0785(4)	0.038(3)
C13	0.5354(9)	0.1532(9)	0.0185(4)	0.037(3)
C14	0.3528(9)	0.1100(9)	0.0330(4)	0.037(3)
C15	0.4152(8)	0.0831(8)	0.0835(4)	0.033(3)
C16	0.3511(8)	0.1015(9)	0.1350(4)	0.035(3)

^a Anisotrop verfeinert.

(0.65 mmol) **1** (*cis/trans* 3:2) getropft. Nach 3.5 d Rühren des Gemisches bei -25 bis -20°C wird das Solvens im Vakuum bei -75°C abgezogen. Der Rückstand wird bei 5°C in 80 ml n-Hexan aufgenommen, der Feststoff abfiltriert (D3) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene bei -10°C eingengt. Als Nebenprodukt gebildetes 3,7-Dioxabicyclo[3.3.0]oktan wird durch Abkondensieren (0 → -196°C) entfernt. Der Rückstand wird in 1 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und bei 0°C an Kieselgel (Akt. 0, L 5 cm, Ø 2.5 cm) chromatographiert. Mit 500 ml CH₂Cl₂ lassen sich die nicht vollständig abreagierten Bistriflate *cis-1* und *trans-1* abtrennen. Anschließend wird mit 140 ml Diethylether die Lösung des Isomerengemisches *cis-5* und *trans-5* eluiert. Beim Abziehen des Solvens im Vakuum erhält man ein farbloses Öl, aus dem sich Kristalle von reinem *cis-5* bilden. Kurzzeitiges Abkühlen auf -25°C führt zur vollständigen Kristallisation von *cis-5* und *trans-5*. Ausbeute an **5** (*cis/trans* 3:2) 94 mg (36.1%).

cis-5. Schmp. 99°C. IR (n-Hexan): 2126, 2044, 2040, 2013 (CO); (KBr): 604, 587, 557, 539 (OsCO) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C, 250.13 MHz): δ 1.49–1.61 (m, 2H, OsCH₂); 1.67–1.78 (m, 2H, OsCH₂); 2.61–2.77 (m, 2H, CH); 3.40–3.52 (m,

Tabelle 3

Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} (\AA^2) der Atome von *cis-5* [$U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$]

Atom	x	y	z	U_{eq}
Os1	0.1803(1)	0.1509(1)	0.3673(1)	0.022(1) ^a
C1	0.2698(10)	0.1810(5)	0.2318(5)	0.025(1)
O1	0.3249(8)	0.1988(4)	0.1557(5)	0.037(1)
C2	0.3280(11)	0.0288(5)	0.3734(6)	0.030(1)
O2	0.4199(9)	-0.0411(5)	0.3783(5)	0.042(1)
C3	0.1156(12)	0.1397(5)	0.5089(7)	0.032(1)
O3	0.0785(13)	0.1332(6)	0.5918(7)	0.057(2)
C4	-0.0819(11)	0.1024(5)	0.2991(6)	0.032(1)
O4	-0.2420(11)	0.0755(6)	0.2604(6)	0.057(2)
C5	0.0504(11)	0.2979(5)	0.3690(5)	0.029(1)
C6	0.1894(11)	0.3600(5)	0.4494(6)	0.025(1)
C7	0.1818(12)	0.4669(6)	0.4207(6)	0.034(1)
O5	0.3381(8)	0.4810(4)	0.3540(4)	0.032(1)
C8	0.4591(11)	0.3954(5)	0.3541(5)	0.028(1)
C9	0.4182(11)	0.3358(5)	0.4467(6)	0.026(1)
C10	0.4593(10)	0.2278(5)	0.4403(5)	0.026(1)

^a Anisotrop verfeinert.

2H, OCH₂); 3.81–3.93 (m, 2H, OCH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, -20°C, 20.15 MHz): δ -3.92 (s, OsCH₂); 53.42 (s, CH); 73.79 (s, OCH₂); 170.89 (s, CO_{eq}); 178.94 (s, CO_{ax}); 179.83 (s, CO_{ax}) ppm. (Gef.: C, 30.30; H, 2.49; Os, 46.99; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 34°C) 400. C₁₀H₁₀O₅Os ber.: C, 30.00; H, 2.52; Os, 47.50%; Molmasse 400.39.)

trans-5. IR (n-Hexan): 2126, 2044, 2040, 2013 (CO) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C, 250.13 MHz): δ 1.09–1.22 (m, 2H, OsCH₂); 1.42–1.51 (m, 2H, OsCH₂); 2.08–2.32 (m, 2H, CH); 3.08–3.26 (m, 2H, OCH₂); 3.68–3.78 (m, 2H, OCH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, -20°C, 20.15 MHz): δ -6.58 (s, OsCH₂); 62.96 (s, CH); 71.59 (s, OCH₂); 170.61 (s, CO_{eq}); 180.16 (s, CO_{ax}) ppm. MS (FD, 34°C): 400. (Gef.: C, 30.30; H, 2.49; Os, 46.99; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 34°C) 400. C₁₀H₁₀O₅Os ber.: C, 30.00; H, 2.52; Os, 47.50%; Molmasse 400.39.)

Röntgenstrukturanalysen von *trans-2e* und *cis-5* *

Einkristalle von *trans-2e* und *cis-5* wurden aus CH₂Cl₂/n-Hexan (1:2) und Diethylether erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens vermessen. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Meßbedingungen und Kristalldaten von *trans-2e* und *cis-5* zusammengefaßt; Tabellen 2 und 3 enthalten die dazu gehörigen Atomkoordinaten. Es wurde jeweils eine empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan) durchgeführt. Die Lösung der jeweiligen Strukturen gelang durch Patterson-Synthese [19]. Bei *trans-2e* wurden die beiden Rheniumatome und bei

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56327, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

cis-5 das Osmiumatom anisotrop verfeinert. Die H-Atome befinden sich in berechneten Positionen.

IR-, NMR-, Massen-Spektren und Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. ¹H- und ¹³C(¹H)-NMR-Spektren: Bruker AC 80 (80.133 und 20.149 MHz), Bruker AC 250 (250.133 und 62.896 MHz) und Bruker Cryospec WM 400 (400.133 und 100.620 MHz); int. Standard TMS. Massenspektren: FD, Finnigan MAT 711A, modifiziert von Fa. AMD; FAB, Finnigan TSQ 70. Mikroelementaranalysen: Elementanalysator Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sind wir der Schering AG, der Degussa AG und der BASF-Aktiengesellschaft zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, M. Pabel und K. Eichele, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 187.
- 2 E. Lindner und M. Pabel, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) C19.
- 3 E. Lindner, M. Pabel, R. Fawzi, H.A. Mayer und K. Wurst, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 109.
- 4 E. Lindner, R.-M. Jansen und E. Schauß, *Organomet. Synth.*, 4 (1988) 138.
- 5 E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1403.
- 6 E. Lindner und W. Wassing, *Organometallics*, 10 (1991) 1640.
- 7 M. Pabel, Dissertation, Universität Tübingen, 1992.
- 8 PANIC-Simulationsprogramm, Fa. Bruker, Karlsruhe.
- 9 R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 390.
- 10 J. Bogner, J.-C. Duplan, Y. Infarnet, J. Delmau und J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1972) 3616.
- 11 S.A. Jackson, O. Eisenstein, J.D. Martin, A.C. Albeniz und R.H. Crabtree, *Organometallics*, 10 (1991) 3062.
- 12 K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1466.
- 13 H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1387.
- 14 W. Beck, K. Raab, U. Nagel und W. Sacher, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 498; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 505.
- 15 J.-A.M. Garner, A. Irving und J.R. Moss, *Organometallics*, 9 (1990) 2836.
- 16 C.D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3673.
- 17 W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1405.
- 18 B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2237.
- 19 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXTL-PC.