

Journal of Organometallic Chemistry, 435 (1992) 109–121
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22705

Synthese und Reaktivität kohlenwasserstoffüberbrückter Komplexe von Mangan, Rhenium, Molybdän und Wolfram

Ekkehard Lindner, Michael Pabel, Riad Fawzi *, Hermann A. Mayer und Klaus Wurst *

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

(Eingegangen den 11. Februar 1992)

Abstract

The hydrocarbon-bridged complexes $M(CH_2)_nM$ ($M = Mn(CO)_5$; $n = 5$ (**2b**), 10 (**2c**); $M = Re(CO)_5$; $n = 5$ (**3b**), 10 (**3c**); $M = (\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3$; $n = 5$ (**4b**), 10 (**4c**); $M = (\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3$; $n = 10$ (**5c**)) are obtained by reaction of the bistriflates $Y(CH_2)_nY$ ($Y = F_3CSO_3$, $n = 5$ (**1b**), 10 (**1c**)) with the carbonyl metalates $[M(CO)_5]^-$ ($M = Mn$ (**2**), Re (**3**)) and $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3]^-$ ($M = Mo$ (**4**), W (**5**)) in diethyl ether and THF, respectively. Depending on the solvent, the reaction of **1b** with **2** also affords the cyclic carbene complex **2d**. The action of SO_2 and CO , respectively, on the complexes **2a–c** and **4b,c** results in the formation of the sulfinato-S complexes $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoSO_2(CH_2)_nO_2SMo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ ($n = 5$ (**4b'**), 10 (**4c'**)) and the diacyl-bridged compounds $[(OC)_5Mn(O)(CH_2)_n(O)CMn(CO)_5]$ ($n = 3$ (**2a'**), 10 (**2c'**)). According to an X-ray structural analysis, the monoacyl complex $[(OC)_5Mn(O)(CH_2)_3Mn(CO)_5]$ (**2e**) crystallizes in the orthorhombic space group *Cmca* with $Z = 4$, the acyl function being disordered. 1H NMR spectroscopic investigations indicate a hindered rotation about the $C_\alpha-C_\beta-\sigma$ bond in **2b,c** and **3b,c**.

Zusammenfassung

Die kohlenwasserstoffüberbrückten Metallkomplexe $M(CH_2)_nM$ ($M = Mn(CO)_5$; $n = 5$ (**2b**), 10 (**2c**); $M = Re(CO)_5$; $n = 5$ (**3b**), 10 (**3c**); $M = (\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3$; $n = 5$ (**4b**), 10 (**4c**); $M = (\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3$; $n = 10$ (**5c**)) erhält man bei der Reaktion der Bistriflate $Y(CH_2)_nY$ ($Y = F_3CSO_3$, $n = 5$ (**1b**), 10 (**1c**)) mit den Carbonylmetallaten $[M(CO)_5]^-$ ($M = Mn$ (**2**), Re (**3**)) und $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3]^-$ ($M = Mo$ (**4**), W (**5**)) in Diethylether bzw. THF. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel liefert die Umsetzung von **1b** mit **2** auch den cyclischen Carbenkomplex **2d**. Bei der Einwirkung von SO_2 bzw. CO auf **2a–c** und **4b,c** lassen sich die Sulfinato-S-Komplexe $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoSO_2(CH_2)_nO_2SMo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ ($n = 5$ (**4b'**), 10 (**4c'**)) sowie die diacylverbrückten Verbindungen $[(OC)_5Mn(O)(CH_2)_n(O)CMn(CO)_5]$ ($n = 3$ (**2a'**), 10 (**2c'**)) isolieren. Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert der Monoacylkomplex $[(OC)_5Mn(O)(CH_2)_3Mn(CO)_5]$ (**2e**) in der orthorhombischen Raumgruppe

Correspondence to: Dr. E. Lindner.

* Röntgenstrukturanalyse.

Cmca mit $Z = 4$, wobei die Acylfunktion fehlgeordnet ist. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen sprechen bei **2b,c** und **3b,c** für eine gehinderte Rotation um die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-}\sigma$ -Bindung.

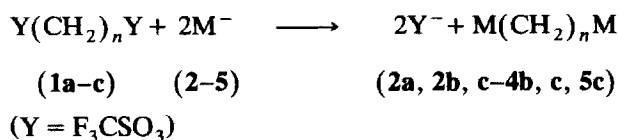
Einleitung

Komplexe, die zwei durch eine Kohlenwasserstoffbrücke verknüpfte Übergangsmetalle enthalten, sind aufgrund ihres Modellcharakters für an Metalloberflächen fixierte Alkylengruppen Gegenstand aktueller Forschung [1,2]. Für ihre gezielte Darstellung eignet sich eine Variante der kationischen Alkylierung von Carbonylmetallaten. Als Alkylierungsreagens haben sich, wie mehrfach gezeigt werden konnte [3,4], Alkandiylobis(trifluormethansulfonate) [5] erfolgreich erwiesen. Der Trifluormethansulfonatrest stellt eine den Halogeniden [6–8] weit überlegene Abgangsgruppe dar [9] und erlaubt das Arbeiten unter erheblich schonenderen und selektiveren Bedingungen, wodurch Nebenreaktionen weitgehend ausbleiben. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Metall-Lewis-Basen $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gegenüber den Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ ($n = 5, 10$) beschrieben und die Reaktivität der so erhaltenen kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexe gegenüber kleinen Molekülen wie CO und SO_2 untersucht. Weitere Versuche beschäftigen sich mit der Abspaltung der Metallkomplexfragmente aus diacylverbrückten Verbindungen.

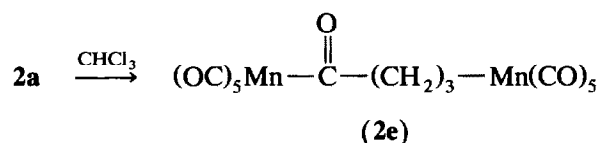
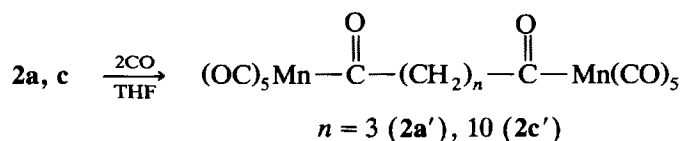
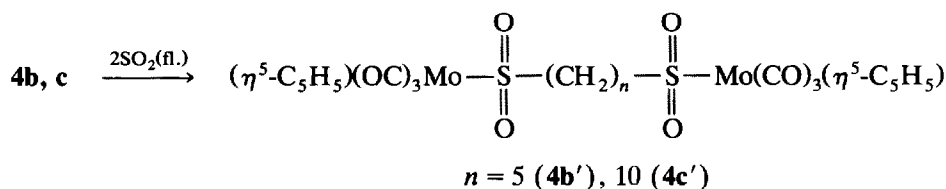
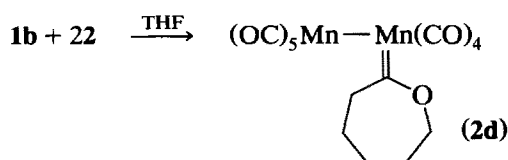
Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung der fünf bzw. zehn Kohlenstoffatome enthaltenden Bistriflate **1b,c** [5] auf die Carbonylmetallate $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**2**), Re (**3**)) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**4**), W (**5**)) entstehen in Diethylether bzw. THF im Temperaturbereich von 25 bis -40°C glatt und in guten Ausbeuten die kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexe **2b,c–4b,c** und **5c** (Schema 1), deren Zusammensetzung und Struktur sich aus den IR-, NMR- und Massen-Spektren sowie den Elementaranalysen ergeben (vgl. Experimenteller Teil). Die für **2b** gewonnenen spektroskopischen Befunde stehen im Einklang mit Literaturangaben [10]. Während die farblosen Mangan- und Rheniumkomplexe **2b,c**, **3b,c** und die gelbe Wolframverbindung **5c** unzersetzt schmelzen, zersetzen sich die gelben, lichtempfindlichen Molybdänkomplexe **4b,c** alsbald zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$. Innerhalb der Mangan- und Rheniumreihe nehmen die Schmelzpunkte mit wachsender Kettenlänge deutlich ab. In polaren organischen Solventien lösen sich **2b,c–4b,c** und **5c** sehr gut, in unpolaren Mitteln steigt die Löslichkeit mit wachsender C-Kettenlänge an.

Die Reaktion zwischen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (**2**) und dem Bistriflat **1b** [5] ist lösungsmittel- und temperaturabhängig. Verwendet man anstelle von Diethylether THF, so entsteht neben **2b** auch der orangefarbene, cyclische Carbenkomplex **2d** (Schema 1). Die Struktur von **2d** mit einem 1-Oxacyclohept-2-yliden-Ligand in äquatorialer Position ergibt sich aus den IR- und NMR-Spektren, welche vergleichbar sind



M	Mn(CO) ₅	Re(CO) ₅	(η ⁵ -C ₅ H ₅)Mo(CO) ₃	(η ⁵ -C ₅ H ₅)W(CO) ₃
n				
3	2a			
5	2b	3b	4b	
10	2c	3c	4c	5c



Schema 1.

mit entsprechenden Spektren von niedrigeren ringhomologen Carbenkomplexen mit Mn-Mn-Einheit [6,7]. Weitere, die Reaktionsrichtung bestimmende Faktoren sind die Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrests, die Nucleophilie des Carbonylmetallats sowie die Art der Abgangsgruppe. Lange C-Ketten erschweren die Ringbildung des Carbenliganden. Die Reaktion des starken Nucleophils [Re(CO)₅]⁻ (3) mit dem Bistriflat 1b führt ausschließlich zum kohlenwasserstoffüberbrückten Komplex 3b. Je schlechter die Qualität der Abgangsgruppe ist, um so eher bildet sich der Carbenkomplex [6]. Bei Verwendung von Bistriflaten werden die endständigen Alkylen-C-Atome wesentlich elektrophiler als bei Halogeniden. Sogar bei sehr schwachen Nucleophilen wie [Mn(CO)₅]⁻ wird mit Bistri-

flaten die Bildung des kohlenwasserstoffüberbrückten Produktes bevorzugt. Während **2b** durch nahezu simultane, nukleophile Substitution der Triflatreste in **1b** durch $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (**2**) entsteht, läßt sich die Bildung des Carbenkomplexes **2d** nur durch Annahme eines mehrstufigen Mechanismus mit ionogenen Zwischenstufen erklären [1,7,8]. Bei der schrittweisen Substitution der Triflatreste dominiert die Alkylwanderung zu einer *cis*-ständigen Carbonylgruppe im Monosubstitutionsprodukt, die durch polare Solventien wie THF begünstigt ist [11]. Das zweite $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anion **2** greift die so entstandene unterkoordinierte, Lewis-acide Zwischenstufe bevorzugt am Metallatom an. Die Stabilisierung der nun vorliegenden anionischen Dimanganspezies erfolgt durch Angriff der Acylsauerstoff-Funktion auf das ω -C-Atom der Alkylkette unter Extrusion der zweiten Triflatgruppe und Ringschluß zum cyclischen Carbenliganden. Versuche in analoger Weise den Carbenkomplex aus $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (**2**) und dem Bistriflat **1a** zu erhalten, führten nur zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen in den kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexen **2a-c** und **4b,c** zeigen das typische reaktive Verhalten gegenüber kleinen Molekülen wie SO_2 und CO [11,12]. Zwar wird SO_2 von den Komplexen **2a-c** in siedendem Schwefeldioxid glatt aufgenommen, isolieren lassen sich jedoch nur Zersetzungsprodukte. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen erhält man aus den Molybdänverbindungen **4b,c** mit SO_2 in guten Ausbeuten die gelben, in CHCl_3 gut und in Aceton kaum löslichen, thermisch stabilen Sulfinato-S-Komplexe **4b',c'** (Schema 1). Die doppelte SO_2 -Einschiebung wird in den FAB-Massenspektren bestätigt. Die S-Verknüpfung ergibt sich eindeutig aus der Lage der antisymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **4b',c'** [12,13]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4b',c'** (CDCl_3) tauchen komplexe Multipletts für die α - und β -Methylenprotonen auf, die für gehinderte Rotation um die C-C-Bindung sprechen.

Umgekehrtes Verhalten stellt man bei **2a,c** und **4b,c** gegenüber Kohlenmonoxid fest. Setzt man **4b,c** in THF oder CH_2Cl_2 einem CO -Druck von 1.5–6.0 bar aus, so tritt Zersetzung unter Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ein. Glatt verläuft dagegen die Umsetzung der Manganverbindungen **2a,c** bei 1.5 bar CO -Druck. In praktisch quantitativer Ausbeute erhält man die farblosen, in polaren organischen Solventien gut löslichen, unter CO -Atmosphäre thermostabilen Diacylkomplexe **2a',c'** (Schema 1). Besonders in Lösung verlieren sie leicht CO unter Rückbildung der Edukte **2a,c**. Charakteristisch in den IR-Spektren von **2a',c'** sind neben den terminalen CO -Valenzschwingungen vor allem die Absorptionen für die Keto- $\text{C}=\text{O}$ -Strettschwingungen. Eine gezielte Abspaltung der Metallkomplexfragmente aus **2a',c'** gelingt bei der schonenden Behandlung mit Methanol in Gegenwart von Na_2CO_3 [14]. Neben $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ werden GC-MS- bzw. IR- und FD-massenspektroskopisch Glutarsäure- bzw. Dodecandisäuredimethylester nachgewiesen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [4] haben wir berichtet, daß sich der kohlenwasserstoffüberbrückte Mangankomplex **2a** in CHCl_3 -Lösung unter Tageslichteinwirkung teilweise zersetzt (Schema 1). Inzwischen wurde gefunden, daß es sich bei einem der Zersetzungsprodukte um eine definierte, farblose Verbindung handelt, die mit dem Edukt **2a** im Gleichgewicht steht. Damit weicht die Verbindung **2a** in ihren Eigenschaften entscheidend von den Homologen **2b,c** ab. Aus Chloroform konnten jetzt Einkristalle gezüchtet und davon eine Röntgen-

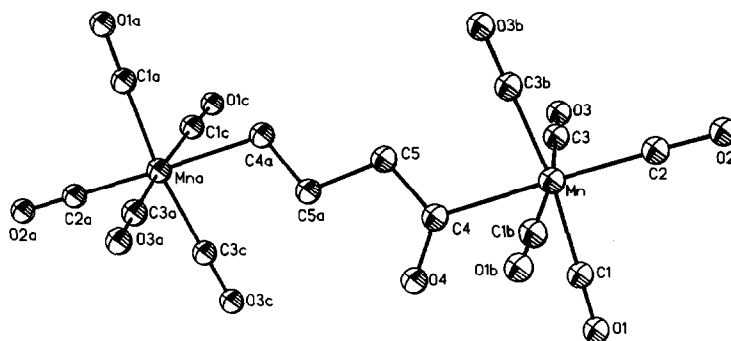


Fig. 1. Moleküldarstellung von **2e**. Die Atomverknüpfungen haben folgende Symmetrietransformationen: (a) $-x, -y, -z$ (b) $-x, y, z$ (c) $x, -y, -z$. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$): Mn–C1 185.6(3), Mn–C2 183.0(4), Mn–C3 185.3(3), Mn–C4 215.4(3), C1–O1 112.7(3), C2–O2 114.6(4), C3–O3 113.1(3), C4–O4 115.2(7), C4–C5 152.4(5), C5–C5a 153.1(6), C1–Mn–C3b 172.6(2), C2–Mn–C3 92.8(2), C2–Mn–C1 94.6(1), C2–Mn–C4 178.6(2), Mn–C4–O4 120.5(4), Mn–C4–C5 118.0(2), O4–C4–C5 121.5(4), C4–C5–C5a 112.9(4).

strukturanalyse durchgeführt werden. Das Ergebnis dieser Kristallstrukturuntersuchung zeigt das Vorliegen des Monoacylkomplexes **2e** (vgl. Fig. 1). Hinweise für das Vorliegen einer monoacylverbrückten Dimanganspezies in **2e** waren allerdings schon in den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (2D-H,H-COSY) zu erkennen. **2e** stellt nach unserer Kenntnis den ersten durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten Komplex dar, in dem zwei gleiche Übergangsmetallfragmente nur durch eine Monoacylbrücke verknüpft sind. Zwischen den Atomen C5 und C5a liegt ein Inversionszentrum vor, wobei sich die Atome O2, C2, Mn, C4, O4 und C5 auf einer Spiegelebene befinden. Wegen der hohen Symmetrie sind die beiden $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Fragmente ekliptisch angeordnet. Durch die Fehlordnung der Acylfunktion ist der C4–O4-Abstand künstlich verkürzt [15]. Trotz des Fehlordnungsphänomens in **2e** ist der Winkel C2–Mn–C1 deutlich größer als 90° ; dies weist auf den elektropositiven Charakter des Brückenliganden hin [16].

2e stellt ein bei der Carbonylierung von **2a** zu **2a'** auftretendes Intermediat dar. Gezielte Carbonylierung von **2e** in THF unter 1.5 bar CO-Druck liefert quantitativ den Diacylkomplex **2a'**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der kohlenwasserstoffüberbrückten Mangan- und Rheniumkomplexe **2b,c** und **3b,c** werden komplexe Multipletts des Typs AA'BB' für die $\alpha\text{-CH}_2$ - und AA'BB'CC' für die $\beta\text{-CH}_2$ -Protonen beobachtet. Dies läßt

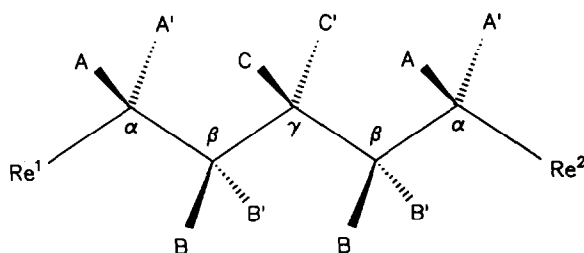


Fig. 2. Moleküldarstellung von **3b**.

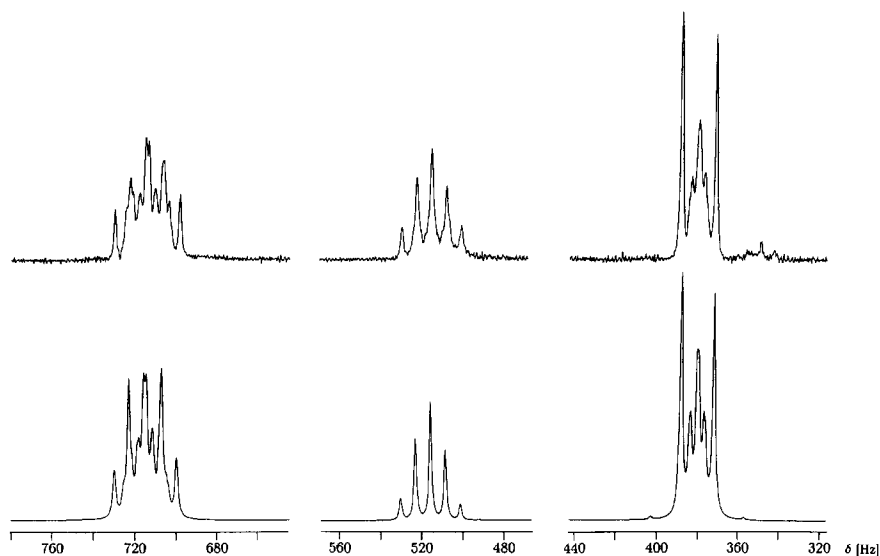


Fig. 3. Beobachtetes (oben) und berechnetes 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum der Methylenprotonen von **3b**.

auf gehinderte Rotation um die C_{α} - C_{β} - σ -Bindung schließen [3], da sich die äquatorialen Carbonylgruppen und die geminalen γ -Methylenprotonen bei einer Drehung um diese Bindung im Wege stehen. Für **3b** (vgl. Fig. 2) konnte ein 400 MHz-Spektrum in Anlehnung an kürzlich gewonnene Ergebnisse [3] in guter Übereinstimmung zum Experiment simuliert werden [17] (vgl. Fig. 3). Die erhaltenen Daten (vgl. Tab. 1) sprechen, wie erwartet, für die Bevorzugung einer *trans*-Anordnung von Re und X in den Fragmenten $ReCH_2CH_2X$ ($X = (CH_2)_3Re$). Im 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **3b** bewirkt die Mittelung der vicinalen Kopplungen der γ - CH_2 -Protonen das Auftreten eines Pseudoquintetts, das eine freie Rotation um die C_{β} - C_{γ} - σ -Bindung vortäuscht. Zusätzliche Aufspaltungen im 80 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **3b** für diese Gruppe weisen jedoch auf gehinderte Rotation hin.

Qualitativ zeigen die Spektren von **2b,c** und **3c** dieselbe Multipllettstruktur für die α - und β -Methylenprotonen wie dasjenige von **3b**.

Tabelle 1

400 MHz-¹H-NMR-Parameter und Zuordnung der Protonen von **3b**

Chemische Verschiebung (ppm gegen TMS)	Kopplungskonstanten (Hz)	
$\delta(A)$ 0.9486	$^2J(AA')$	- 11.683
$\delta(B)$ 1.7853	$^2J(CC')$	- 10.700
$\delta(C)$ 1.2882	$^2J(BB')$	- 11.000
	$^3J(AB) = ^3J(A'B')$	4.500
	$^3J(AB') = ^3J(A'B)$	11.700
	$^3J(BC) = ^3J(B'C')$	
	$^3J(BC') = ^3J(B'C)$	7.286

Im Temperaturbereich von 35 bis -90°C fehlen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4b,c** und **5c** (vgl. Experimenteller Teil) überraschenderweise die Multiplettaufspaltungen für die α - und β -Methylenprotonen. Auch sonst unterscheiden sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4b,c** und **5c** in charakteristischer Weise von denjenigen von **2b,c** und **3b,c**.

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. Schwefeldioxid wurde über Sicapent/Bimsstein getrocknet. Die Synthese der Bistriflate **1b,c** erfolgte nach Literaturvorschriften [5].

1,5-Pentandiylbis(pentacarbonylmangan) (2b). Zu einer Suspension von 385 mg (1.64 mmol) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 75 ml Diethylether tropft man unter Rühren bei -40°C 287 mg (0.78 mmol) **1b**. Nach 3 h wird das Solvens im Vakuum bei -20°C entfernt, der Rückstand bei 25°C in 90 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, der Feststoff abfiltriert (D4) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /n-Hexan (1/4, -25°C) entsteht farbloses **2b**. Ausbeute 208 mg (58%). Schmp. 87°C [Lit. 10: $122\text{--}126^{\circ}\text{C}$]. IR (cm^{-1} , n-Hexan): 2104, 2010, 1989 (CO) [Lit. 10: (CHCl_3): 2105, 2007]; (KBr): 683, 646 (MnCO); 463 (MnC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 25°C , 400.1 MHz): δ 1.02 (m, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.43 (m, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.72 (m, $\beta\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 25°C , 100.6 MHz): δ 6.94 (s, $\alpha\text{-CH}_2$), 36.75 (s, $\beta\text{-CH}_2$), 41.53 (s, $\gamma\text{-CH}_2$), 210.13 (s, CO_{ax}), 213.66 (s, CO_{eq}) [Lit. 10: (CDCl_3): 6.65 ($\alpha\text{-CH}_2$), 36.51 ($\beta\text{-CH}_2$), 41.32 ($\gamma\text{-CH}_2$), 213.5 (CO)]. (Gef.: C, 38.89; H, 2.02; Mn, 24.21; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C) 460, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ ber.: C, 39.16; H, 2.19; Mn, 23.88%; Molmasse 460.11).

1,10-Decandiylbis(pentacarbonylmangan) (2c). Zu einer Suspension von 715 mg (3.05 mmol) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 40 ml Diethylether tropft man bei -30°C unter Rühren 635 mg (1.45 mmol) **1c**. Nach 2 h wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand bei 0°C in 60 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, der Feststoff abfiltriert (D4) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Durch Umkristallisieren aus 10 ml n-Hexan bei -72°C entsteht reines, farbloses **2c**. Ausbeute 606 mg (79%). Schmp. 71.5°C . IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2106, 2004, 1985 (CO); (KBr): 669, 652, 641 (MnCO); 462 (MnC). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , ppm, 25°C , 250.1 MHz): δ 0.94 (m, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.30 (m, $\gamma\text{-}\epsilon\text{-CH}_2$), 1.66 (m, $\beta\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 34°C , 20.1 MHz): δ 7.13 (s, $\alpha\text{-CH}_2$), 29.19, 29.68, 35.67, 37.31 [je s, $(\text{CH}_2)_8$], 213.75 (s, CO). (Gef.: C, 44.35; H, 3.54; Mn, 20.13; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C) 530, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ ber.: C, 45.30; H, 3.80; Mn, 20.72%; Molmasse 530.25).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der alkylenverbrückten Rheniumverbindungen **3b,c**

Eine Lösung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in 30 ml THF wird 2 h bei 25°C über 0.6 proz. Natriumamalgam gerührt. Die infolge Nebenreaktionen gelborangefarbene Lösung wird in ein kühlbares Schlenkrohr pipettiert und bei -15°C unter Rühren mit **1b** bzw. **1c** versetzt. Nach 10 min entfernt man das Solvens im Vakuum bei 25°C , nimmt den Rückstand in 60 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert (D4) den Feststoff ab und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird durch

Chromatographie an Kieselgel (Akt. 0, Ø 2 cm, l 5 cm) mit n-Hexan vorgereinigt. Nach Entfernung des Solvens im Vakuum wird der Rückstand aus THF/n-Hexan (1/4) bei -75°C (**3b**) bzw. -25°C (**3c**) umkristallisiert, wobei **3b,c** als reine, farblose Feststoffe anfallen.

1,5-Pentandiylbis(pentacarbonylrhenium) (3b). Einwaage 402 mg (0.62 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 211 mg (0.57 mmol) **1b**. Ausbeute 202 mg (49%). Schmp. 97.5°C . IR (cm^{-1} , n-Hexan): 2123, 2012, 1983 (CO); (KBr): 612, 587 (ReCO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm, 25°C , 100.6 MHz): δ -8.93 (s, $\alpha\text{-CH}_2$), 38.54 (s, $\beta\text{-CH}_2$), 45.08 (s, $\gamma\text{-CH}_2$), 181.47 (s, CO_{ax}), 186.05 (s, CO_{eq}). (Gef.: C, 24.91; H, 1.28; Re, 51.56; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 722 (bez. auf $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ber.: C, 24.93; H, 1.39; Re, 51.53%; Molmasse 722.65).

1,10-Decandiylbis(pentacarbonylrhenium) (3c). Einwaage 510 mg (0.78 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 324 mg (0.74 mmol) **1c**. Ausbeute 310 mg (53%). Schmp. 91.5°C . IR (cm^{-1} , n-Hexan): 2124, 2011, 1983 (CO); (KBr): 609, 587 (ReCO). ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm, 33°C , 80.1 MHz): δ 0.96 (m, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.28 (m, $\gamma\text{-}\epsilon\text{-CH}_2$), 1.74 (m, $\beta\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm, 34°C , 20.1 MHz): δ -9.13 (s, $\alpha\text{-CH}_2$), 29.05 , 29.71 , 37.34 , 39.08 [je s, $(\text{CH}_2)_8$], 181.36 (s, CO_{ax}), 185.97 (s, CO_{eq}). (Gef.: C, 30.20; H, 2.42; Re, 46.88; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 793 (bez. auf $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ber.: C, 30.30; H, 2.54; Re, 46.97%; Molmasse 792.79).

1,5-Pentandiylbis[tricarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän] (4b). Zu einer Lösung von 1.93 g (6.78 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in 100 ml THF tropft man unter Rühren bei 25°C 1.17 g (3.18 mmol) **1b**. Nach 15 min wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 65 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, der Feststoff abfiltriert (D3) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /n-Hexan (3/4, -25°C) entsteht reines, gelbes **4b**. Ausbeute 1.64 g (92%). Schmp. 117°C (Zers.). IR (cm^{-1} , n-Hexan): 2018, 1935 (CO); (KBr): 596, 572, 541, 494, 473, 452 (MoCO , MoC). ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm, 33°C , 80.1 MHz): δ $1.12\text{--}1.73$ [m, $(\text{CH}_2)_5$], 5.28 (s, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm, -30°C , 20.1 MHz): δ 2.81 (s, $\alpha\text{-CH}_2$), 36.35 (s, $\beta\text{-CH}_2$), 41.57 (s, $\gamma\text{-CH}_2$), 92.87 (s, C_5H_5), 227.96 (s, *cis*-CO), 240.25 (s, *trans*-CO). (Gef.: C, 44.15; H, 3.65; Mo, 34.91; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 560, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_6$ ber.: C, 45.02; H, 3.60; Mo, 34.25%; Molmasse 560.27).

1,10-Decandiylbis[tricarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän] (4c). Zu einer Suspension von 1.18 g (4.16 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in 150 ml Diethylether tropft man unter Rühren bei 25°C 0.91 g (2.08 mmol) **1c**. Nach 1 d wird der Feststoff abfiltriert (D4) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Umkristallisieren des Rückstandes aus CH_2Cl_2 bei -78°C liefert reines, blaßgelbes **4c**. Ausbeute 822 mg (62.7%). Schmp. 117°C (Zers.). IR (cm^{-1} , n-Hexan): 2019, 1934 (CO); (KBr): 593, 573, 531, 493, 480, 461 (MoCO , MoC). ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm, 33°C , 80.1 MHz): δ 1.27 (12H), 1.59 (8H) [je br. s, $(\text{CH}_2)_{10}$], 5.29 (s, 10H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm, 34°C , 20.1 MHz): δ 2.70 (s, $\alpha\text{-CH}_2$), 29.14 , 29.62 , 35.45 , 36.44 [je s, $(\text{CH}_2)_8$], 92.62 (s, C_5H_5), 227.56 (s, *cis*-CO), 239.50 (s, *trans*-CO). (Gef.: C, 50.14; H, 5.62; Mo, 30.93; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 630, $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_6$ ber.: C, 49.54; H, 4.79; Mo, 30.44%; Molmasse 630.40).

1,10-Decandiylbis[tricarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram] (5c). Zu einer Lösung von 676 mg (1.90 mmol) $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ in 70 ml THF werden

trometr. (FAB-MS, 50°C) 689, C₂₁H₂₀Mo₂O₁₀S₂ ber.: C, 36.44; H, 2.93; S, 9.31; Mo, 27.87%; Molmasse 688.38).

1,10-Decandiylbis[tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)sulfinato-S-molybdän] (4c'). Einwaage 224.7 mg (0.36 mmol) **4c**. Ausbeute 210.8 mg (78%). Zers. > 100°C. IR (cm⁻¹, CHCl₃): 2052, 1972 (CO); (KBr): 1186, 1046 (SO₂); 588, 566, 536, 475 (MoCO, MoC). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm, 33°C, 80.1 MHz): δ 1.27 (m, 12H, γ-ε-CH₂), 1.78 (m, 4H, β-CH₂), 3.10 (m, 4H, α-CH₂), 5.76 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm, 34°C, 20.1 MHz): δ 21.39, 28.24, 29.09 [je s, (CH₂)₈], 72.38 (s, α-CH₂), 96.33 (s, C₅H₅), 226.44 (s, *cis*-CO), 233.97 (s, *trans*-CO). (Gef.: C, 40.37; H, 4.06; S, 8.22; Mo, 24.79; Molmasse massenspektrometr. (FAB-MS, 30°C) 759, C₂₆H₃₀Mo₂O₁₀S₂ ber.: C, 41.17; H, 3.99; S, 8.45; Mo, 25.30%; Molmasse 758.52).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Mangankomplexe 2a',c'

Eine Lösung von **2a** bzw. **2c** in 30 ml THF wird bei 25°C 1 h bei einem CO-Druck von 1.5 bar gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird reines, farbloses **2a'** bzw. **2c'** durch Umkristallisieren aus THF/*n*-Hexan (1/2, -80°C) erhalten.

1,5-Pentandion-1,5-diylbis(pentacarbonylmangan) (2a'). Einwaage 347.7 mg (0.80 mmol) **2a**. Ausbeute 381 mg (97%). Schmp. 135°C (Zers.). IR (cm⁻¹, THF): 2113, 2048, 2011 (CO); 1646 (>C=O); (KBr): 636 (MnCO), 454 (MnC). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, ppm, 33°C, 80.1 MHz): δ 1.65 (quint, 2H, ³J(HH) 6.76 Hz, β-CH₂), 2.94 (t, 4H, ³J(HH) 6.87 Hz, α-CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, ppm, 25°C, 62.9 MHz): δ 19.31 (s, β-CH₂), 65.40 (s, α-CH₂), 209.35 (br. CO), (Gef.: C, 36.78; H, 1.22; Mn, 22.59; Molmasse massenspektrometr. (FAB-MS, 33°C) 489, C₁₅H₆Mn₂O₁₂ ber.: C, 36.91; H, 1.24; Mn, 22.51%; Molmasse 488.08).

1,12-Dodecandion-1,12-diylbis(pentacarbonylmangan) (2c'). Einwaage 590.5 mg (1.11 mmol) **2c**. Ausbeute 599.9 mg (91.9%). Schmp. 93°C (Zers.). IR (cm⁻¹, CH₂Cl₂): 2115, 2052, 2009 (CO), 1645 (>C=O); (KBr): 688, 636 (MnCO), 461, 447 (MnC). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm, 33°C, 80.1 MHz): δ 1.23, 1.47 [je m, (CH₂)₈], 2.91 (t, ³J(HH) 6.81 Hz, α-CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm, 34°C, 20.1 MHz): δ 24.30, 28.80, 29.25 [je s, (CH₂)₈], 67.27 (s, α-CH₂), 209.37 (br. CO), 256.62 (s, >C=O). (Gef.: C, 45.68; H, 3.90; Mn, 19.02; Molmasse massenspektrometr. (FAB-MS, 33°C) 587, C₂₂H₂₀Mn₂O₁₂ ber.: C, 45.07; H, 3.44; Mn, 18.74%; Molmasse 586.27).

Abspaltung der Metallkomplexfragmente aus den Manganverbindungen 2a',c'

Unter CO werden bei 25°C 46.5 mg (0.10 mmol) **2a'** bzw. 82.7 mg (0.14 mmol) **2c'** in 5 ml CD₃OD bzw. CH₃OH suspendiert. **2a'** bzw. **2c'** rührt man 1 bzw. 2 d mit der doppelten stöchiometrischen Menge Na₂CO₃ und zentrifugiert den Feststoff ab. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Im Falle von **2a'** wird [D₃COC(O)CH₂]₂CH₂ durch GC-MS (Säule: Dünnschicht-Dimethylpolysiloxan, l 25 m, 150°C, splitlos, Trägergas Wasserstoff, Strömungsgeschwindigkeit 1.5 ml/min) nach 5.63 min nachgewiesen. Das Produkt weist unter Berücksichtigung der Deuterierung das selbe Fragmentierungsmuster auf wie eine authentische Probe. Bei **2c'** erfolgt der Nachweis des Disäurediesters [H₃COC(O)(CH₂)₅]₂ IR-spektroskopisch (cm⁻¹, KBr): 1742 (>C=O); [Lit. 18: 1753] und massenspektroskopisch (FD-MS, 60°C): 259 (Molmasse, berechnet: 258.36).

Tabelle 2

Kristall- und Meßdaten von **2e**

Formel	$C_{14}H_6Mn_2O_{11}$
Molmasse	460.07
Raumgruppe	<i>Cmca</i>
Gitterkonstanten	
<i>a</i>	1105.3(3) pm
<i>b</i>	623.5(3) pm
<i>c</i>	2466.6(5) pm
Zellvolumen	1699.9×10^6 pm ³
Dichte d_{ber}	1.798 g/cm ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	912
Meßtemperatur	– 50°C
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo- K_{α}
μ (Mo- K_{α})	14.8 cm ⁻¹
Meßbereich θ_{max}	28°
Scan	ω / θ
Scangeschwindigkeit	variabel
<i>h</i>	0 → 8
<i>k</i>	0 → 14
<i>l</i>	0 → 32
Gesamtzahl der Reflexe	1208
Zahl der Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	824
verfeinerte Parameter	73
<i>R</i> -Wert	0.037
<i>R</i> _w	0.043

1-Butanon-1,4-diybis(pentacarbonylmangan) (2e). Beim Aufbewahren einer Lösung von 119.6 mg (0.26 mmol) **2a** in 5 ml $CHCl_3$ bilden sich bei 25°C im Tageslicht nach 3 d Kristalle von **2e**. Die Mutterlauge wird abpipettiert, kristallines **2e** dreimal mit je 1 ml $CHCl_3$ gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 59.6 mg (47.6%). Schmp. 133°C (Zers.). IR (cm⁻¹, CH_2Cl_2): 2115, 2107, 2053, 2010 (CO), 1646 (>C=O); (KBr): 668, 636 (MnCO), 459 (MnC). ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , ppm, 25°C, 250.1 MHz): δ 0.93 (m, 2H, MnCH₂), 1.88 (m, 2H, MnCH₂CH₂), 3.05 (t, 2H, ³J(HH) 6.13 Hz, MnC(O)CH₂). MS (EI, 200°C): 458 ($M^+ - H_2$). (Gef.: C, 36.25; H, 1.22; Mn, 23.89; $C_{14}H_6Mn_2O_{11}$ ber.: C, 36.55; H, 1.31; Mn, 23.88%; Molmasse 460.07).

Röntgenstrukturanalyse von 2e *

Einkristalle mit den Abmessungen 0.15 × 0.2 × 0.4 mm wurden aus $CHCl_3$ erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tabelle 2 enthält die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen. Aus den gefundenen Auslöschungen ließ sich die orthorhombische Raumgruppe *Cmca* Nr. 64 ableiten. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [19] und wurde durch Differenz-Fourier-Synthese [20] vervollständigt. Die Monoa-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56063 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 3

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

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn	0.000	0.3227(1)	0.13310(3)	0.021(1)
O1	0.1919(3)	0.0737(5)	0.1903(1)	0.047(2)
O2	0.000	0.6835(7)	0.2120(2)	0.047(2)
O3	0.1924(3)	0.5212(5)	0.0648(1)	0.043(1)
O4	0.000	-0.119(1)	0.0943(3)	0.051(7)
C1	0.1188(3)	0.1686(6)	0.1693(1)	0.029(2)
C2	0.000	0.5458(9)	0.1813(2)	0.030(2)
C3	0.1191(3)	0.4471(5)	0.0907(1)	0.027(2)
C4	0.000	0.0546(8)	0.0780(2)	0.027(2)
C5	0.000	0.1018(8)	0.0174(2)	0.031(3)

cylkette C4a–C5a–C5–C4–O4 ist fehlgeordnet. Deshalb wurde das Atom O4 mit einer Multiplizität von 0.25 berechnet. Die Lagekoordinaten der Atome dieser Kette sind aufgrund der Fehlordnung gemittelt und die Bindungsabstände und -winkel verfälscht. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [21] durchgeführt (minimale bzw. maximale Absorption 0.860 bzw. 1.161). Die Nichtwasserstoff-Atome wurden schließlich anisotrop verfeinert. Die Lageparameter von **2e** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

IR-, NMR-, Massenspektren, GC-MS und Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (80.13 und 20.15 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 und EI, Finnigan TSQ 70. GC-MS: Carlo Erba Fractovap 2900 (GC) und Varian MAT 112S (MS). 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. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 C.P. Casey und J.D. Audett, Chem. Rev., 86 (1986) 339.
- 2 W. Beck, Polyhedron, 7 (1988) 2255.
- 3 E. Lindner, M. Pabel und K. Eichele, J. Organomet. Chem., 386 (1990) 187 und dort zitierte Literatur.

- 4 E. Lindner und M. Pabel, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) C19.
- 5 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 810.
- 6 R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1922.
- 7 J.-A.M. Garner, A. Irving und J.R. Moss, *Organometallics*, 9 (1990) 2836.
- 8 H. Adams, N.A. Bailey und M.J. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 273.
- 9 P.J. Stang, M. Hanack und L.R. Subramanian, *Synthesis*, (1982) 85.
- 10 S.F. Mapolie und J.R. Moss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 299.
- 11 A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 87.
- 12 A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 31.
- 13 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315.
- 14 P. DeShong, G.A. Slough, V. Elango und G.L. Trainor, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7788.
- 15 J. Breimair, M. Wieser, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 55.
- 16 S.A. Jackson, O. Eisenstein, J.D. Martin, A.C. Albeniz und R.H. Crabtree, *Organometallics*, 10 (1991) 3062.
- 17 PANIC-Simulationsprogramm. Fa. Bruker, Karlsruhe.
- 18 P.J. Corish und W.H.T. Davison, *J. Chem. Soc.*, (1958) 927.
- 19 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
- 20 B.A. Frenz und Ass Inc., College Station Texas, 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, Structure Determination Package (VAXSDP).
- 21 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.