

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

LXXXVIII *. Bicyclische und kohlenwasserstoffüberbrückte Übergangsmetallkomplexe mit Cyclohexan als Gerüstbaustein **

Ekkehard Lindner, Walter Wassing, Riad Fawzi *** und Manfred Steimann ***

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Oktober 1993)

Abstract

The constitutional isomeric osmabicyclo[3.2.2]nonanes **2a** and **4a** are obtained by reaction of the bistriflates $X(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ($X = \text{cis-1,4-}$ (**1**) and $\text{cis-1,3-cyclohexane}$ (**3**)) with $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ in dimethyl ether. The analogous very unstable iron compounds **2b** and **4b** are obtained by the same way. In the presence of CO, the ketones bicyclo[3.2.2]nonane-3-one (**5**) and bicyclo[3.3.1]nonane-3-one (**6**) are formed from **2b** and **4b** by reductive elimination of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Reaction of **1** and **3** with $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ (THF) and $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (dimethyl ether) respectively, affords the hydrocarbon-bridged complexes $\text{cis-1,4-(CH}_2\text{M}(\text{CO})_5)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ ($\text{M} = \text{Re}$ (**2c**), Mn (**2d**)), and $\text{cis-1,3-(CH}_2\text{M}(\text{CO})_5)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ ($\text{M} = \text{Re}$ (**4c**), Mn (**4d**)). According to an X-ray structural analysis **4c** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$.

Zusammenfassung

Die Osmabicyclononane **2a** und **4a** entstehen bei der Reaktion der Bistriflate $X(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ($X = \text{cis-1,4-}$ (**1**) und $\text{cis-1,3-Cyclohexan}$ (**3**)) mit $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ in Dimethylether. Die analogen Eisenverbindungen **2b** und **4b** erhält man auf dem gleichen Wege. In Gegenwart von CO entstehen aus **2b** und **4b** die Ketone Bicyclo[3.2.2]nonan-3-on (**5**) und Bicyclo[3.3.1]nonan-3-on (**6**) durch reduktive Eliminierung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Reaktion von **1** bzw. **3** mit $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ (THF) bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (Dimethylether) liefert die kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexe $\text{cis-1,4-(CH}_2\text{M}(\text{CO})_5)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ ($\text{M} = \text{Re}$ (**2c**), Mn (**2d**)) und $\text{cis-1,3-(CH}_2\text{M}(\text{CO})_5)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ ($\text{M} = \text{Re}$ (**4c**), Mn (**4d**)). Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **4c** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$.

Key words: Iron; Osmium; Manganese; Rhenium; Metallabicycloalkane; Ketone

1. Einleitung

Die von unserer Arbeitsgruppe eingeführte Bistriflatmethode [1], eine Variante der kationischen Alkylierung, eröffnet einen einfachen Zugang zu kohlenwasserstoffüberbrückten Homobimetall-Komplexen,

die Modellcharakter für an Metalloberflächen fixierte Alkylengruppen besitzen [2,3]. Mit zweiwertigen Carbonylmetallaten liefern Bistriflate, je nach Art des Kohlenstoffgerüsts, einfache Metallacycloaliphaten [2,4] oder makrocyclische Dimetalla[m.n]cyclophane mit zwei [4,5] bzw. sogar vier [1] Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen. Metallacycloalkane treten häufig als reaktive Zwischenstufen bei der metallinduzierten C-C-Verknüpfung ungesättigter organischer Systeme auf [6]. Uns interessieren Metallacycloalkane mit mittlerer und größerer Ringgliederzahl vor allem wegen ihrer Ver-

Correspondence to Prof. Dr. E. Lindner.

* Für LXXXVII. Mitteilung siehe Lit. 1

** Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

*** Röntgenkristallstrukturanalyse.

wendbarkeit für die Synthese von auf klassischem Wege nur schwer zugänglichen cyclischen Ketonen und Diketonen [4].

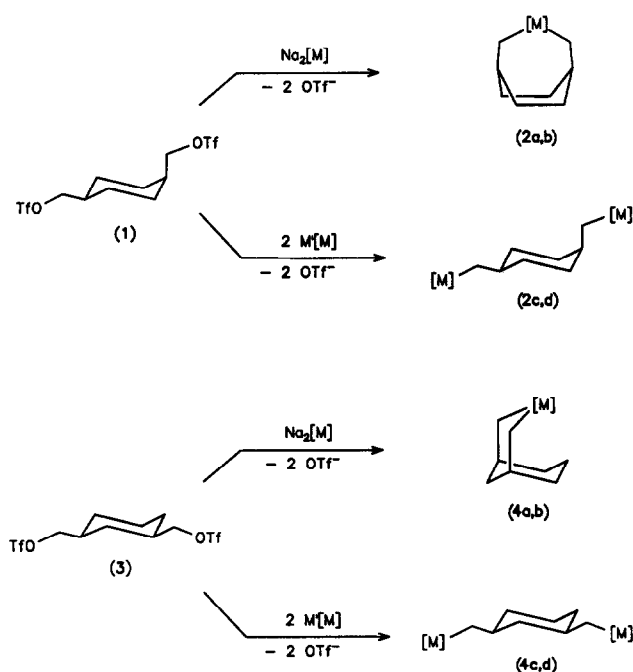
In dieser Arbeit stellen wir erstmals zwei Bis(trifluormethansulfonate) vor, die einen in 1,3-bzw. 1,4-Position *cis*-ständig disubstituierten Cyclohexanring enthalten. Sie lassen sich für den Aufbau von Metallabicyclen und von kohlenwasserstoffüberbrückten Komplexen verwenden. Erstere sind geeignete Edukte für die Synthese bicyclischer Ketone.

2. Resultate und Diskussion

Die farblosen, bis -30°C lagerstabilen, in den üblichen organischen Solventien leicht löslichen Bistriflate **1** und **3** bilden sich in Dichlormethan bei der Einwirkung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid auf *cis*-1,4- [7] bzw. *cis*-1,3-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan [8] in Gegenwart von Pyridin. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren, die jeweils den Molekülpeak aufweisen. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **3** beobachtet man neben den zwei bzw. vier Signalen für die Kohlenstoffatome der Cyclohexanbausteine eine Resonanz bei deutlich tieferem Feld für die den beiden Triflat-Gruppen benachbarten Methylen-Kohlenstoffatome. Hier spiegelt sich der stark positiv polarisierende Effekt der CF_3SO_3^- -Reste wider.

Bei der Umsetzung der *cis*-Bistriflate **1** und **3** mit dem zweiwertigen Osmat $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ in Dimethylether erhält man in guten Ausbeuten die farblosen, leicht löslichen bicyclischen Osmacycloalkane **2a** und **4a** (Schema 1), deren Elektronenstoß-induzierte Massenspektren jeweils den Molekülpeak aufweisen. Es wurde versucht, auch die analogen Eisenverbindungen **2b** und **4b** nach der Bistriflatmethode aus **1** bzw. **3** und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in Dimethylether bei -70°C darzustellen. Sie sind jedoch so instabil, daß sie sich einer spektroskopischen Charakterisierung weitgehend entziehen. Lediglich in den IR-Spektren von **2b** und **4b** beobachtet man, wie auch im Falle der Osmiumverbindungen **2a** und **4a**, jeweils vier CO-Absorptionsbanden, die für *cis*-ständige $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppen sprechen. Die sehr flüchtigen Ferrabicyclen **2b** und **4b** ließen sich aber indirekt über die Synthese der schon bekannten bicyclischen Ketone **5** und **6** nachweisen (Schema 2).

$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ und $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ reagieren in THF bzw. Dimethylether mit den Bistriflaten **1** und **3** bereits bei -40°C zu den kohlenwasserstoffüberbrückten, gut löslichen Rhenium- und Mangankomplexen **2c**, **4c** bzw. **2d**, **4d**. Im Gegensatz zu den farblosen Rheniumkomplexen **2c**, **4c** zersetzen sich die blaßgelben Mangankomplexe **2d**, **4d** bei Raumtemperatur ziemlich rasch, und verhalten sich in dieser Eigenschaft wie entspre-



[M] = $\text{Os}(\text{CO})_4$ (a), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (b), $\text{Re}(\text{CO})_5$ (c), $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (d)

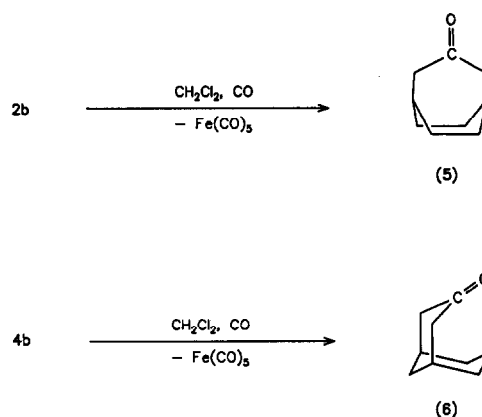
M' = Na, K

OTf = OSO_2CF_3

Schema 1.

chende Verbindungen, in denen Cyclohexan in 1,2-Position $(\text{OC})_5\text{MnCH}_2$ oder $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_2$ -substituiert ist [9]. In all diesen Komplexen befindet sich in β -Stellung zum Metallatom ein tertiäres Kohlenstoffatom.

Die chemischen Verschiebungen der den Cyclohexan-Kohlenstoffatomen zuzuordnenden ^{13}C -Signale sind in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a**, **c**, **d** und **4a**, **c**, **d** im Vergleich zu den Edukten **1** bzw. **3** nahezu



Schema 2.

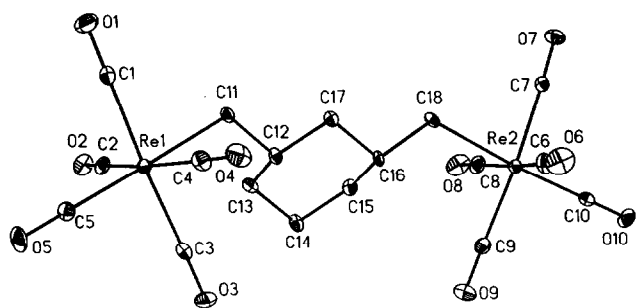


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **4c**. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$). Re(1)–C(11) 229.7 (7), Re(2)–C(18) 227.1 (6), mittlerer Re–CO_{eq}-Abstand 199.3(8), mittlerer Re–CO_{ax}-Abstand 195.2(7), mittlerer C–O-Abstand 114.2(11), C(1)–Re(1)–C(11) 85.6(2), C(2)–Re(1)–C(11) 85.7(3), C(3)–Re(1)–C(11) 90.5(3), C(4)–Re(1)–C(11) 85.1(3), C(5)–Re(1)–C(11) 178.5(2), C(9)–Re(2)–C(18) 92.3(3), Re(1)–C(11)–C(12) 117.7(4), Re(2)–C(18)–C(16) 119.6(4), C(11)–C(12)–C(13) 112.8(5), C(11)–C(12)–C(17) 111.5(6), C(13)–C(14)–C(15) 111.3(6), C(13)–C(12)–C(17) 107.9(5), C(15)–C(16)–C(17) 108.7(5).

unverändert. Dagegen erfahren die Resonanzen der in 1,3- bzw. 1,4-Stellung gebundenen Methylen-Kohlenstoffatome infolge der diamagnetischen Abschirmung durch die Metallatome einen augenfälligen Hochfeldshift, der bei den Osmium- und Rheniumverbindungen **2a** und **4a** bzw. **2c** und **4c** besonders deutlich in Erscheinung tritt.

Um die *cis*-Konfiguration des Kohlenwasserstoffgerüsts in **4a–d** zu bestätigen, wurde am Beispiel von **4c** eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt (Abb. 1). Zusammen mit den Cyclohexanringgliedern C12, C17 und C16 bilden die in 1,3-Position an den Sechseck-Ring gebundenen Atome C11 und C18 annähernd eine beste Ebene. Beide Metallzentren sind von der aus den Atomen C13 bis C15 bestehenden Dreierbrücke weggerichtet und von der oben genannten Ebene 58.7 (Re1) bzw. 64.1 (Re2) pm entfernt (Torsionswinkel: C17–C12–C11–Re1 -164.9° , C17–C16–C18–Re2 164.4°). Der Raumbedarf der beiden Re(CO)₅-Gruppen bedingt eine Aufweitung der Winkel an C11 und C18 (Abb. 1). Durch die Atome C14 und C17 des fast unverzerrten Cyclohexanrings läßt sich annähernd eine Spiegelebene legen, da die Re(CO)₅-Reste bezüglich der Re1–Re2-Achse ekliptisch angeordnet sind. Sämtliche Bindungsabstände in **4c** zeigen keine besonderen Abweichungen von den Erwartungswerten. Normalerweise sind in Verbindungen, die ein Kohlenstoffatom in Nachbarstellung zu einer M(CO)_x-Anordnung aufweisen, die Carbonylliganden in Richtung dieses C-Atoms abgewinkelt [10]. Aus sterischen Gründen trifft dies für die Gruppierungen Re1–C3–O3 und Re2–C9–O9 in **4c** nicht zu.

In Gegenwart von Kohlenmonoxid eliminieren die Ferrabicyclen **2b** und **4b** nach CO-Insertion schon bei Raumtemperatur reduktiv Fe(CO)₅ unter Bildung der bereits bekannten bicyclischen Ketone **5** [11] und **6** [12] (Schema 2). Am Beispiel von **6** wurde diese im Vergleich zur Pyrolyse von *cis*-1,3-Cyclohexandiessigsäure [12] unter sehr viel mildereren Bedingungen verlaufende Keton-Synthese quantitativ durchgeführt. Die wesentlich stabileren Osmacyclen **2a** und **4a** reagieren mit 1.5 bar Kohlenmonoxid erst oberhalb 70°C . Dabei entstehen die Ketone **5** und **6** jedoch nur in unbefriedigenden Ausbeuten.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. *cis*-1,3- [8] und *cis*-1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan [7] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(trifluormethansulfonate) **1** und **3**

Zu einer Lösung von (CF₃SO₂)₂O [13] in 50 ml CH₂Cl₂ tropft man bei 0°C innerhalb 1 h eine Mischung aus 0.5 Äquivalenten des entsprechenden Diols und 1 Äquivalent Pyridin in 20 ml CH₂Cl₂. Danach wird filtriert (D3), dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend säulenchromatographische Reinigung (L 0.2 m, Ø2.5 cm, Kieselgel, Akt. 0, Elutionsmittel CH₂Cl₂) und Entfernung des Solvens im Vakuum bei -10°C ergibt die analysenreinen Produkte.

3.1.1. *cis*-1,4-Bis(trifluormethylsulfonyloxymethyl)cyclohexan (**1**)

Einwaage 19.58 g (69.34 mmol) (CF₃SO₂)₂O, 5 g (34.67 mmol) *cis*-1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan und 5.48 g (69.34 mmol) Pyridin. Ausbeute 5.69 g (42%). Schmp. -4°C . IR (*n*-Pentan): 938, 1145, 1207, 1247, 1414 (CF₃SO₃) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C , 250.13 MHz): δ 0.88–1.27 (m, 1H); 1.33–1.47 (m, 4H); 1.52–1.68 (m, 4H); 1.96–2.08 (m, 1H); 4.53 (d, *J*(HH) = 7.2 Hz, OCH₂, 4H). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 25°C , 62.89 MHz): δ 24.44 (CHCH₂CH₂); 34.69 (CH); 79.20 (OCH₂); 118.66 (q, *J*(FC) = 319.56 Hz, CF₃). Anal. Gef.: C, 29.08; H, 3.37; F, 27.52; S, 16.11. Molmasse massenspektrometr. (FD–MS, 65°C), 409.1 [M⁺]. C₁₀H₁₄F₆O₆S₂ ber.: C, 29.41; H, 3.46; F, 27.92; S, 15.71%; Molmasse 408.3.

3.1.2. *cis*-1,3-Bis(trifluormethylsulfonyloxymethyl)cyclohexan (**3**)

Einwaage 28.56 g (101.24 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$, 7.3 g (50.62 mmol) *cis*-1,3-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan und 8.01 g (101.24 mmol) Pyridin. Ausbeute 5.0 g (24%). Schmp. -9°C . IR (n-Pentan): 934, 1144, 1203, 1247, 1414 (CF_3SO_3) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C , 250.13 MHz): δ 0.72–0.87 (m, 1H); 0.91–1.02 (m, 2H); 1.17–1.37 (m, 1H); 1.73–1.92 (m, 6H); 4.22–4.35 (m, OCH_2 , 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C , 62.89 MHz): δ 24.22 (CHCH_2CH_2); 27.97 (CHCH_2CH_2); 30.73 (CHCH_2CH); 36.87 (CH); 79.20 (OCH_2); 118.65 (q, $J(\text{FC}) = 319.58$ Hz, CF_3). Anal. Gef.: C, 29.24; H, 3.52; F, 28.18; S, 15.43. Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 409.0 $[\text{M}^+]$. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ ber.: C, 29.41; H, 3.46; F, 27.92; S, 15.71%; Molmasse 408.3.

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetracarbonylosmabicycloalkane **2a** und **4a**

In ein Kühlmantelschlenkrohr tropft man bei -70°C zu einer Suspension aus $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ in 50 ml Dimethylether unter Rühren das Bistriflat **1** bzw. **3**. Nach 2 d Rühren des Gemisches unter Dimethyletherrückfluß (-23°C), wird das Lösungsmittel bei -70°C im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit 50 ml n-Pentan bei -20°C extrahiert. Das Rohprodukt wird im Vakuum bei -20°C vom Lösungsmittel befreit und mehrmals bei -70°C aus n-Pentan umkristallisiert.

3.2.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-3-osmabicyclo[3.2.2]-nonan (**2a**)

Einwaage 506 mg (1.45 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ und 450 mg (1.10 mmol) **1**. Ausbeute 191 mg (42% bez. auf **1**). Schmp. 82°C . IR (n-Pentan): 2123, 2040, 2037, 2006 (CO) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -10°C , 80.13 MHz): δ 0.82–1.08 (m, 4H); 1.21–2.14 (m, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , -10°C , 20.15 MHz): δ 5.69 (OsCH_2); 33.14 (CHCH_2CH_2); 42.33 (CH); 171.31 (CO_{eq}); 179.85 (CO_{ax}). Anal. Gef.: C, 35.12; H, 3.31; Os, 45.34. Molmasse massenspektrometr. (EI-MS, 200°C), 413.1 $[\text{M}^+]$. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Os}$ ber.: C, 34.95; H, 3.42; Os, 46.12%; Molmasse 412.4.

3.2.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-3-osmabicyclo[3.3.1]-nonan (**4a**)

Einwaage 538 mg (1.55 mmol) $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ und 494 mg (1.21 mmol) **3**. Ausbeute 185 mg (37% bez. auf **3**). Schmp. 96°C . IR (n-Pentan): 2123, 2041, 2038, 2007 (CO) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -10°C , 80.13 MHz): δ 0.52–1.10 (m, 4H); 1.16–2.03 (m, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , -10°C , 20.15 MHz): δ 8.31 (OsCH_2); 26.74 (CHCH_2CH_2); 37.44 (CHCH_2CH_2); 44.78 (CH); 50.28 (CHCH_2CH); 171.39 (CO_{eq}), 179.82 (CO_{ax}). Anal.

Gef.: C, 34.66; H, 3.28; Os, 45.61. Molmasse massenspektrometr. (EI-MS, 200°C), 413.0 $[\text{M}^+]$. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Os}$ ber.: C, 34.95; H, 3.42; Os, 46.12%; Molmasse 412.4.

3.3. Versuche zur Darstellung der Tetracarbonylferrabicycloalkane **2b** und **4b**

Zu einer Suspension von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in 50 ml Dimethylether gibt man unter Rühren bei -70°C das Bistriflat **1** bzw. **3**, läßt 2 h reagieren und entfernt das Lösungsmittel bei -70°C im Vakuum. Bei -40°C extrahiert man den Rückstand mit 100 ml n-Pentan und entfernt das Lösungsmittel bei -70°C im Vakuum. Anschließend sublimiert man das Produkt aus dem auf -30°C erwärmten Rückstand über eine Glasbrücke in ein auf -70°C gekühltes Schlenkrohr.

3.3.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-3-ferrabicyclo[3.2.2]-nonan (**2b**)

Einwaage 321 mg (1.50 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und 613 mg (1.50 mmol) **1**. IR (n-Pentan): 2096, 2031, 2019, 2010 (CO); (Gasphase): 2102, 2035, 2030, 2022 (CO) cm^{-1} .

3.3.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-3-ferrabicyclo[3.3.1]-nonan (**4b**)

Einwaage 302 mg (1.41 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und 288 mg (1.14 mmol) **3**. IR (n-Pentan): 2096, 2030, 2020, 2010 (CO) cm^{-1} .

3.4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Rheniumverbindungen **2c** und **4c**

Eine Lösung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in 60 ml THF wird 3 h bei 25°C über 0.6% Natriumamalgam gerührt. Die orangefarbene Lösung wird in ein Kühlmantelschlenkrohr pipettiert und bei -20°C unter Rühren mit einer Lösung von **1** bzw. **3** in 20 ml THF versetzt. Nach 10 min entfernt man das Solvens im Vakuum bei 25°C , suspendiert den Rückstand bei 25°C in 50 ml CH_2Cl_2 , filtriert (D4) den ungelösten 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, -40°C) umkristallisiert, wobei die Rheniumverbindungen als farblose Verbindungen anfallen.

3.4.1. 1,4-Bis[(pentacarbonylrhenio)methyl]cyclohexan (**2c**)

Einwaage 700 mg (1.07 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 344 mg (0.84 mmol) **1**. Ausbeute 429 mg (67% bez. auf **1**). Schmp. 159.8°C . IR (n-Pentan): 2123, 2012, 1983 (CO) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C , 250.13 MHz): δ 0.78–0.85 (m, 2H); 0.88–0.96 (m, 2H); 1.02–1.05 (m, 2H);

1.11–1.27 (m, 2H); 1.35–1.37 (m, 2H); 1.47–1.52 (m, 2H); 1.68–1.74 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C, 20.15 MHz): δ –0.59 (ReCH_2); 33.86 (CHCH_2CH_2); 42.91 (CH); 181.38 (CO_{ax}); 186.27 (CO_{eq}). Anal. Gef.: C, 28.22; H, 1.97; Re, 50.21. Molmasse massenspektrometr. (EI-MS, 200°C), 763.0 [M^+]. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ber.: C, 28.35; H, 1.85; Re, 48.83%; Molmasse 762.7.

3.4.2. 1,3-Bis[(pentacarbonylrhenio)methyl]cyclohexan (**4c**)

Einwaage 585 mg (0.90 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 208 mg (0.51 mmol) **3**. Ausbeute 279 mg (72% bez. auf **3**). Schmp. 122.6°C. IR (n-Pentan): 2123, 2012, 1983 (CO) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C, 250.13 MHz): δ 0.44–0.58 (m, 1H); 0.63–0.78 (m, 2H); 0.83–0.99 (m, 4H); 1.11–1.30 (m, 1H); 1.38–1.56 (m, 2H); 1.65–1.75 (m, 3H); 1.81–1.86 (m, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C, 20.15 MHz): δ 1.81 (ReCH_2); 26.91 (CHCH_2CH_2); 38.07 (CHCH_2CH_2); 45.52 (CH); 51.97 (CHCH_2CH); 181.57 (CO_{ax}); 186.33 (CO_{eq}). Anal. Gef.: C, 28.51; H, 1.81; Re, 48.49. Molmasse massenspektrometr. (EI-MS, 200°C), 763.1 [M^+]. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ber.: C, 28.35; H, 1.85; Re, 48.83%; Molmasse 762.7.

3.5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Manganverbindungen **2d** und **4d**

Zu einer Suspension von $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 50 ml Dimethylether tropft man unter Rühren bei –40°C das Bistriflat **1** bzw. **3**. Nach 5 h wird das Solvens im Vakuum bei –60°C entfernt, der Rückstand bei 25°C in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert, der ungelöste Feststoff abfiltriert (D4) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /*n*-Hexan (1/4, –35°C) erhält man die blaßgelben Manganverbindungen analysenrein.

3.5.1. 1,4-Bis[(pentacarbonylmanganio)methyl]cyclohexan (**2d**)

Einwaage 407 mg (1.74 mmol) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und 426 mg (1.04 mmol) **1**. Ausbeute 146 mg (28% bez. auf **1**). Schmp. 54°C (Zers.). IR (n-Hexan): 2104, 2009, 1989 (CO) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , –20°C, 80.15 MHz): δ 0.83–1.22 (m, 6H); 1.29–2.07 (m, 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , –20°C, 20.15 MHz): δ 14.09 (MnCH_2); 32.65 (CHCH_2CH_2); 41.54 (CH); 209.67 (CO_{ax}); 213.93 (CO_{eq}). Anal. Gef.: C, 42.70; H, 2.51; Mn, 22.24. Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 35°C), 500.3 [M^+]. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{Mn}_2$ ber.: C, 43.22; H, 2.82; Mn, 21.97%; Molmasse 500.2.

3.5.2. 1,3-Bis[(pentacarbonylmanganio)methyl]cyclohexan (**4d**)

Einwaage 515 mg (2.20 mmol) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und 373 mg (0.91 mmol) **3**. Ausbeute 155 mg (34% bez. auf **3**).

Schmp. 72°C. IR (n-Pentan): 2104, 2009, 1983 (CO) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , –20°C, 80.13 MHz): δ 0.56–1.12 (m, 6H); 1.14–2.03 (m, 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , –20°C, 20.15 MHz): δ 16.22 (MnCH_2); 26.53 (CHCH_2CH_2); 36.60 (CHCH_2CH_2); 44.46 (CH); 49.59 (CHCH_2CH); 209.89 (CO_{ax}); 213.74 (CO_{eq}). Anal. Gef.: C, 42.81; H, 2.64; Mn, 22.18. Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 33°C), 500.0 [M^+]. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{Mn}_2$ ber.: C, 43.22; H, 2.82; Mn, 21.97%; Molmasse 500.2.

3.6. Darstellung der bicyclischen Ketone **5** und **6**

In einem Kühlmantelschlenkrohr mit Überdruckventil versetzt man eine Suspension von 300 mg (1.40 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in 50 ml Dimethylether unter Rühren bei –70°C mit 286 mg (1.13 mmol) des Bistriflats **1** bzw. **3** und läßt 2 h reagieren. Zur rötlichen Reaktionslösung gibt man langsam 30 ml Dichlormethan, erwärmt das Gemisch unter CO -Einleitung vorsichtig auf Raumtemperatur und entfernt nach 2 h das Lösungsmittel im Vakuum. Weitere Aufarbeitung siehe 3.6.1. und 3.6.2.

3.6.1. Bicyclo[3.2.2]nonan-3-on (**5**)

Der rotbraune Rückstand wird mit *n*-Hexan und CH_2Cl_2 an einer Kieselsäule (Akt. 0, Ø3 cm, L 35 cm) vorgereinigt und das Keton mit Aceton eluiert. Nach 2 d Rühren in 100 ml Aceton an der Luft und Abdampfen des Lösungsmittels wird mehrfach sublimiert (120°C, 150 mbar). Ausbeute 9 mg (6%, bez. auf **1**). Schmp. 165°C. IR (n-Hexan): 1711 ($>\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . (Lit. [11]: Schmp. 168°C, 1710 ($>\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .)

3.6.2. Bicyclo[3.3.1]nonan-3-on (**6**)

Der rotbraune Rückstand wird mit 40 ml Diethylether extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 10 min im Vakuum (150 mbar) auf 50°C erwärmt. Diese Prozedur wird wiederholt, bis ein blaßgelber Rückstand vorliegt, aus dem man **6** durch mehrmaliges Sublimieren (120°C, 150 mbar) als farblosen Feststoff isoliert. Ausbeute 97 mg (21%, bez. auf **3**). Schmp. 179°C. IR (KBr): 1705, 1715 ($>\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 25°C, 250.13 MHz): δ 1.24–1.49 (m, 2H); 1.54–1.61 (m, 4H); 1.69–1.85 (m, 2H); 2.23–2.32 (m, 2H); 2.35–2.63 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C, 62.89 MHz): δ 18.10 (CHCH_2CH_2); 30.34 (CH); 31.95 (CHCH_2CH_2); 32.69 (CHCH_2CH); 47.22 ($\text{O}=\text{CCH}_2$); 213.20 ($\text{C}=\text{O}$). Anal. Gef.: C, 78.09; H, 10.57. Molmasse massenspektrometr. (EI-MS, 200°C), 138.2 [M^+]. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ ber.: C, 78.22; H, 10.21%; Molmasse 138.2. (Lit. [12]: Schmp. 180–182°C. 1706, 1717 ($>\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .)

3.7. Röntgenkristallstrukturanalyse von 4c*

Einkristalle mit den Abmessungen $0.1 \times 0.3 \times 0.5$ mm wurden aus CHCl_3 erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 vermessen. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen. Die Lösung der Struktur gelang durch Patterson-Synthese [14]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan) durchgeführt. Bis auf die H-Atome wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (riding model). Die Lageparameter von 4c sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57744, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.8. Massen, IR-, NMR-Spektren und Mikroelementaranalysen

Massenspektren: FD, Finnigan MAT 711 (modifiziert von Fa. AMD, 8 kV); EI, Finnigan TSQ 70; IR-Spektren: Bruker IFS 48; ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

TABELLE 2. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-2}$) von 4c [$U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$]

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	4632(1)	1433(1)	6684(1)	21(1)
Re(2)	942(1)	4096(1)	12776(1)	22(1)
C(1)	7559(10)	735(5)	6474(5)	27(2)
O(1)	9213(9)	334(4)	6371(5)	50(2)
C(2)	3699(11)	41(5)	7230(5)	31(2)
O(2)	3170(8)	-747(3)	7567(4)	40(2)
C(3)	1758(10)	2131(4)	6989(5)	28(2)
O(3)	75(8)	2517(4)	7157(5)	43(2)
C(4)	5608(12)	2839(5)	6374(5)	35(2)
O(4)	6173(9)	3629(4)	6237(5)	52(2)
C(5)	4230(11)	1359(4)	5263(5)	30(2)
O(5)	3975(10)	1309(4)	4432(4)	48(2)
C(6)	2211(13)	5223(5)	11812(6)	40(3)
O(6)	2979(11)	5842(4)	11224(6)	66(3)
C(7)	3422(10)	3852(4)	13515(5)	27(2)
O(7)	4882(8)	3707(4)	13884(4)	42(2)
C(8)	-118(13)	2829(6)	13593(6)	43(3)
O(8)	-768(9)	2097(4)	14071(5)	57(2)
C(9)	-1282(11)	4314(5)	11883(6)	34(2)
O(9)	-2533(10)	4469(5)	11365(5)	57(2)
C(10)	-677(10)	5044(4)	13708(5)	26(2)
O(10)	-1640(9)	5584(4)	14280(4)	50(2)
C(11)	5153(10)	1477(5)	8355(5)	26(2)
C(12)	3331(10)	1931(4)	9100(5)	26(2)
C(13)	1706(10)	1194(4)	9449(5)	28(2)
C(14)	-113(10)	1664(5)	10180(5)	30(2)
C(15)	599(10)	1959(5)	11132(5)	28(2)
C(16)	2238(9)	2698(4)	10812(4)	22(2)
C(17)	4028(10)	2178(5)	10071(5)	27(2)
C(18)	3005(10)	2966(5)	11768(5)	27(2)

TABELLE 1. Kristall- und Meßdaten von 4c

Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{Re}_2$
Molmasse	762.7
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	664.2(1)
b [pm]	1300(2)
c [pm]	1318.6(3)
α [°]	80.81(3)
β [°]	80.44(2)
γ [°]	80.46(3)
Zellvolumen [$10^6 \times \text{pm}^3$]	1097.4(3)
Dichte $d_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}]	2.308
Formeleinheiten Z	2
F(000)	704
Meßtemperatur (°C)	-100
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo-K α
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	1.205
Meßbereich 2θ [°]	4-50
Scan	ω
Scan-Geschwindigkeit	variabel
h	-7 → 7
k	-15 → 15
l	-15 → 15
Gesamtzahl der Reflexe	7734
Zahl der Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3195
verfeinerte Parameter	271
R-Wert	0.025
R_w	0.024
S	0.80
Restelektronendichte ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	1.48

Spektren: Bruker AC 80 und Bruker AC 250 (Meßfrequenz: 80.13 bzw. 250.13 MHz, interner Standard auf TMS bezogenes CHCl_3 (δ 7.24), CH_2Cl_2 (δ 5.32); 20.15 bzw. 62.89 MHz, interner Standard auf TMS bezogenes CDCl_3 (δ 77), CD_2Cl_2 (δ 53.8)); Mikroelementaranalysen: Elementaranalysator Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000; F-Bestimmungen titrimetrisch mit Cer(III)chlorid gegen Murexid [15] und S-Bestimmungen titrimetrisch mit Bariumperchlorat-Lösung gegen Thorin/ Methylenblau [16] nachdem jeweils nach Schöniger [17] aufgeschlossen wurde.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. W. Schumann, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die katalytischen Hydrierversuche zur Synthese der Ausgangsverbindungen von 1 und 3. Für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmateria-

lien sind wir der Schering AG, der Degussa AG und der BASF Aktiengesellschaft zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, W. Wassing, R. Fawzi und M. Steimann, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, im Druck.
- 2 W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 923.
- 3 E. Lindner, W. Wassing, R. Fawzi und M. Steimann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 1651.
- 4 E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1403.
- 5 E. Lindner, W. Wassing, M.W. Pritsch, R. Fawzi und M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta*, Publikation in Vorbereitung.
- 6 E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 7 R. Malachowski, J. Jankiewicz Wasowska und S. Józkiwicz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 71 (1938) 759.
- 8 G.A. Haggis und N. Owen, *J. Chem. Soc.*, (1953) 399.
- 9 M. Pabel, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1992.
- 10 S.A. Jackson, O. Eisenstein, J.D. Martin, A.C. Albeniz und R.H. Crabtree, *Organometallics*, 10 (1991) 3062.
- 11 M. Hartmann und R. Kühmstedt, *Z. Chem.*, 6 (1966) 465.
- 12 H.K. Hall, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3213.
- 13 C.D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3673.
- 14 G.M. Sheldrick, *Programmsystem SHELXTL-PC*, Version 4.2., Universität Göttingen.
- 15 G. Brunisholz und J. Michot, *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 598.
- 16 E. Wagner, *Microchim. Acta*, (1957) 19.
- 17 W. Schöniger, *Microchim. Acta*, (1955) 123; *Microchim. Acta*, (1956) 869.