

3: Zu 0.476 g (1 mmol) **2**, gelöst in 10 mL H₂O, werden 0.659 g (2 mmol) (1S)-3-Brom-8-campfersulfonsäure-Monohydrat, gelöst in 5 mL Aceton, gegeben. Innerhalb von 3 d kristallisieren rote Nadeln von **3** (45% Ausbeute). CD-Spektrum (H₂O): $\Delta\epsilon_{500\text{nm}} = -0.036$.

4: Zu 0.72 g (1 mmol) **3** werden 20 mL 37proz. HCl gegeben, es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf 10 mL fallen innerhalb von 2 d rote Kristalle von **4** aus (92% Ausbeute). Umkristallisieren aus H₂O/Aceton. UV-VIS (H₂O): $\lambda = 486\text{ nm}$ ($\epsilon = 56\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1940\text{ cm}^{-1}$ (CO), 1700 (NO). - CD-Spektrum (H₂O): $\Delta\epsilon_{507\text{nm}} = -0.030$.

5: Methode A: Zu einer Lösung von 0.576 g (1 mmol) **2** in 10 mL H₂O/Aceton (1/1) werden 5 mL einer kaltesättigten wäßrigen NaI-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 60 min auf 50°C erwärmt. Beim Stehenlassen an Luft kristallisieren nach 10 d orangefarbene Kristalle von **5**.

Methode B: Zu einer Lösung von 0.576 g (1 mmol) **2** in 10 mL H₂O wird eine Lösung von 0.25 g (1 mmol) Iod, gelöst in 5 mL Ethanol, gegeben. Nach 3 d Stehenlassen an Luft wird kristallines **5** abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und an der Luft getrocknet (40% Ausbeute nach beiden Methoden, bezogen auf eingesetztes **2**).

UV-VIS (H₂O): $\lambda = 482\text{ nm}$ ($\epsilon = 89\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (m, NH), 2750-2990 (br, w, CH), 1920 (s, CO), 1680 (s, NO). - ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 4.98, 4.62, 4.30, 3.99$ (d, $J = 10.11\text{ Hz}$, 4H; $\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2$), 6.08, 6.38, 6.62, 6.97 (s, 4H; NH), 7.48 (s, 2H; NH), 2.80-3.50 (m, 24H; NCH₂). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 46.7\text{-}53.8$ (m; NCH₂), 71.7, 72.1 ($\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2$), 220.11, 220.92 (CO).

6: Zu einer Lösung von 0.576 g (1 mmol) **2** in 50 mL wasserfreiem Ethanol werden unter Argon 0.25 g (1 mmol) I₂ in 10 mL wasserfreiem Ethanol gegeben. Nach 2 d Rühren bei 22°C wird das Lösungsmittel abgezogen, das Produkt mit CHCl₃ gewaschen und an der Luft getrocknet (97% Ausbeute).

UV-VIS (CH₃CN): $\lambda = 361\text{ nm}$ ($\epsilon = 98\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1950\text{ cm}^{-1}$ (s, CO), 1710 (s, NO). - ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 5.85, 5.95, 6.11$ (s, 3H; NH), 3.70, 3.87 (q, 2H; CH₂I), 2.90-3.52 (m, 12H; NCH₂).

Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, I, Re).

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 2. Juni 1987 [Z 2184/2185]

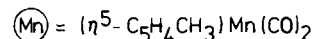
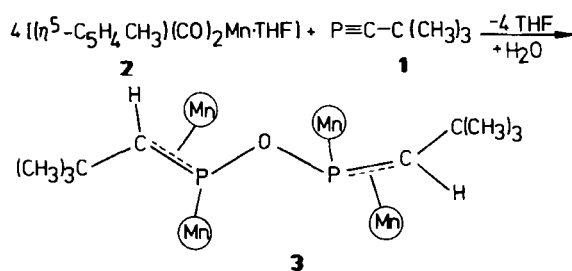
- [1] a) R. P. Stewart, N. Okamoto, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **42** (1972) C32; b) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2811.
- [2] a) J. H. Merrifield, J. M. Fernández, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4022; b) W. Tam, G. Y. Lin, W. K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 141; c) J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1** (1982) 1204.
- [3] a) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1927; b) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, *ibid.* **101** (1979) 3371.
- [4] K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1659.
- [5] 3: Siemens-AED-II-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, Graphit-Monochromator. Ortho-rhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.007(6)$, $b = 10.937(4)$, $c = 22.884(9)\text{ Å}$, $V = 2504.6\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.89\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; $T = 22^\circ\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 68.3\text{ cm}^{-1}$. 3996 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren, H in berechneten Positionen mit Ausnahme der der Re-CH₃-Gruppe. $R = 0.051$; $R_w = 0.044$; $w = 1/\sigma^2(I)$ für 299 Parameter. $\Delta\rho(\text{max/min}) = 4.1/-1.7\text{ e/Å}^3$ (Abbrüche am Re); [11b].
- [6] Zur Bestimmung der Konfiguration wurde das cyclische Triamin **L** als Einheit mit dreimal der Ordnungszahl von N gewertet, so daß folgende Prioritätsreihe resultiert: $\text{L} > \text{NO} > \text{CO} > \text{CH}_3$. Daraus ergibt sich eine S-Konfiguration am Re-Zentrum. Zur Konfigurationsbestimmung vgl. K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6598. Durch Austausch der CH₃-Gruppe in **3** gegen Cl ändert sich die Bezeichnung der Konfiguration am Re-Zentrum: Im Kation von **4** ist es R-konfiguriert.
- [7] Die gasförmigen Produkte der Reaktion (a) wurden gaschromatographisch analysiert: 85% Methan und ca. 15% Ethan neben Spuren von Ethen.
- [8] Kinetische Messungen: $[\text{H}^+] = 0.10\text{-}1.00\text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 0.10\text{-}1.00\text{ M}$, $[\text{3}] = 1.1 \times 10^{-3}\text{ M}$; $k = 1.65 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ bei 35°C (Ionenstärke $I = 1.0\text{ M}$); $\Delta H^\circ = 17.7 (\pm 1.0)\text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -18 (\pm 3)\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, ermittelt aus fünf Meßtemperaturen zwischen 15 und 60°C .
- [9] G. La Monica, M. Freni, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 57.
- [10] Der monomere Komplex $[\text{CrRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{OCH}_3)]$ ist beschrieben: [3a].
- [11] a) 5: Siemens-AED-II-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ Å}$, Graphit-Monochromator. Monokline Raumgruppe $P2_1$ (C_2 , Nr. 4), $a = 7.997(7)$, $b = 11.23(1)$, $c = 16.38(2)\text{ Å}$, $\beta = 103.63(7)^\circ$, $V = 1429.6\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.43\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 111.2\text{ cm}^{-1}$. 1776 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur basierend auf ψ -Scans von sechs Reflexen mit $10^\circ < 2\theta < 38^\circ$ mit relativer Transmission 0.67-1.00, anisotrope Temperaturfaktoren für Re, I, alle anderen Atome mit isotropen, H-Atome der CH₂-Gruppen in berechneten Positionen. $R = 0.049$, $R_w = 0.041$, $w = 1/\sigma^2(I)$ für 153 Parameter.

$\Delta\rho(\text{max/min}) = 1.1/-1.2\text{ e/Å}^3$; b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52569, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(2,2,8,8-Tetramethyl-5-oxa-4,6-diphospho-3,6-nonadien)tetrakis(dicarbonyl-(methylcyclopentadienyl)mangan), der erste komplexierte Bis(phosphavinyl)ether**

Von Manfred L. Ziegler*, Rainer Balles, Bernd Nuber, Gerd Becker, Helmut Schmidt, Basil Kanellakopulos und Bernhard Powietzka

Die reichhaltige Komplexchemie der Phosphaalkine, speziell des 2,2-Dimethylpropyldinphosphans **1**^[1], wurde bereits mehrfach dokumentiert^[2]. Wir haben nun eine neuartige Reaktionsart feststellen können: Aus **1** und dem Mangankomplex **2** entsteht überraschenderweise der Komplex **3** (siehe Arbeitsvorschrift). In dieser Verbindung sind an den erstmals erhaltenen Bis(phosphavinyl)ether-Liganden vier (C₅H₄CH₃)Mn(CO)₂-Einheiten koordiniert.



Die Bildung des Liganden kann zumindest formal als Addition eines Moleküls H₂O an zwei Moleküle **1** verstanden werden. Obwohl unter Inertgas und mit wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet wurde, ist die Herkunft des Wassers insofern bisher ungeklärt, als z. B. auch ein zunächst gebildeter und sicherlich sehr reaktiver Primärkomplex mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) reagiert haben könnte. Angesichts der variationsreichen Komplexchemie der Phosphaalkine sind derartige Sekundärreaktionen durchaus denkbar. Kontrollierte Zugabe von D₂O zur Reaktion ergab kein eindeutiges Ergebnis.

EI- und FD-Massenspektrum von **3** zeigen eindeutig Molekülionen-Peaks; **3** wurde außerdem über seine Elementaranalyse, durch die üblichen spektroskopischen Daten^[3] sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, fungiert der Bis(phosphavinyl)ether-Ligand als 8-Elektronendonator. Von den vier Mangankomplex-Einheiten sind zwei an die Phosphoratome, die beiden anderen η^2 -artig an die C=P-Doppelbindung des Liganden gebunden.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, R. Balles, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. H. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. B. Kanellakopulos, B. Powietzka
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

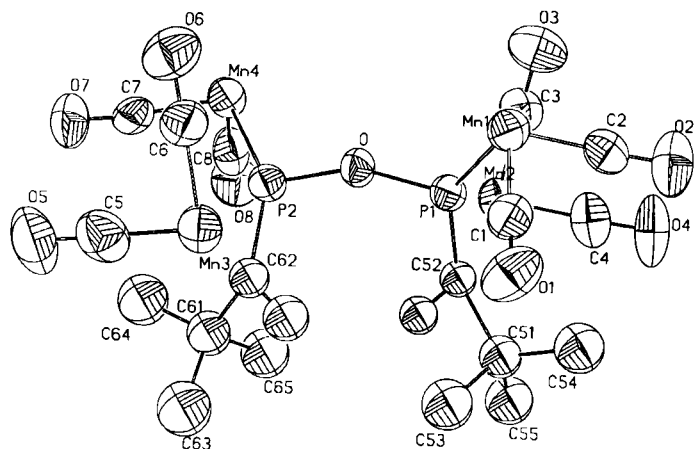


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; der besseren Übersicht halber sind die Methylcyclopentadienyl-Einheiten weggelassen worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mn1-P1 223.6(4), Mn2-P1 240.2(3), P1-C52 171(1), Mn2-C52 215.7(9), Mn4-P2 222.6(3), Mn3-P2 243.8(3), Mn3-C62 215.6(10), P2-C62 170(1), P1-O 164.3(7), P2-O 166.5(7); O-P1-C52 107.7(7), O-P2-C62 107.2(7), P1-O-P2 154.8(7). Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1218.6(3)$, $b = 1808.2(6)$, $c = 2031.4(7)$ pm, $\beta = 96.66(2)^\circ$, $Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.072$, $R_w = 0.053$, $\rho_{\text{calc}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 1960$. AED2 Siemens-Stoe, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$), Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; $h(0/17)$, $k(0/25)$, $l(-29/29)$, 3150 gemessene, 3070 unabhängige Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$, $R_{\text{merge}} = 0.056$. Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52488, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die auffällige Verbreiterung der NMR-Signale veranlaßte uns, magnetische Messungen durchzuführen. Sie ergaben für **3** zwischen 50 K und Raumtemperatur einen feldunabhängigen Paramagnetismus. Das magnetische Moment steigt zwischen 77.6 K ($\mu_{\text{eff}} = 4.57 \mu_B$ pro Mn) und 293.8 K (5.44) monoton an. Die μ_{eff} -Werte entsprechen zwei ungepaarten Elektronen pro Mn-Atom. Zwischen 20 und 1.3 K ist der Paramagnetismus stark feldabhängig; zwischen 50 K und Raumtemperatur gehorcht der Verlauf der Suszeptibilität dem Curie-Weiß-Gesetz ($\theta = -53.5 \text{ K}$). Da in **3** für alle Manganatome formal die 18-Elektronenregel gilt, ist dieser Befund äußerst überraschend, Tetragonal oder trigonal verzerrt koordiniertes Mn^{I} (d^6) könnte aber den Sachverhalt erklären, zumal die Mn-Mn-Abstände (Mn1-Mn2 410.6, Mn3-Mn4 416.0 pm) magnetische Wechselwirkungen ausschließen.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von **1** g (1.38 mmol) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 400 mL THF wird unter Wasserkühlung und Inertgas in einer Photolyseapparatur bestrahlt. Nach 90 min ist die CO-Entwicklung beendet ($\approx 150 \text{ mL}$ bei 25°C). Die Lösung des so bereiteten Solvenskomplexes **2** wird auf 150 mL eingedunstet und unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit **1** g (1.10 mmol) **1** versetzt. Man läßt unter Druckausgleich 6 h bei Raumtemperatur rühren und zieht anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand wird mit 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und auf eine Säule (Kieselgel 0.05–0.2, $40 \times 2 \text{ cm}$, *n*-Hexan) aufgetragen. Mit *n*-Hexan läßt sich zunächst nichtumgesetztes **2**, mit Hexan/Toluol (1:1) eine zweite unbeständige (nicht charakterisierbare) braune Fraktion und mit Toluol/Ether (1:1) das tieforange **3** eluieren. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol/ CH_2Cl_2 (1:1) umkristallisiert. Tieforange Kristalle: Ausbeute 480 mg (25% bezogen auf Gesamtmenge **2**), $\text{Fp} = 142\text{--}145^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 4. Februar 1987 [Z 2089]

[1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16.

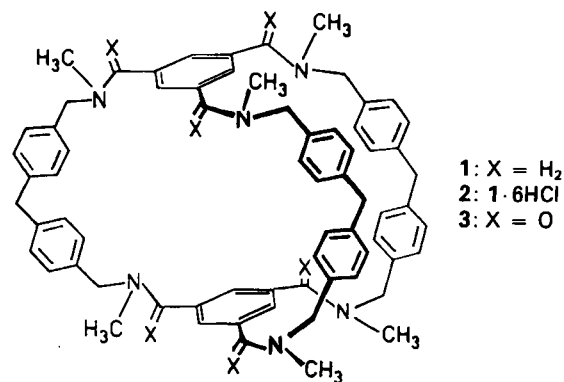
[2] Siehe beispielsweise: G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriebbaum, C. Pahl, T. C. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 501; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.

[3] Spektroskopische Daten von **3**: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_3D , TMS, 25°C): $\delta = 5.31$ (s, C_5H_4 (8 H)), 4.80 (s, C_5H_4 (8 H)), 4.26 (s, CH (2 H)), 2.11 (s, CH_3 (6 H)), 1.96 (s, CH_3 (6 H)), 1.36 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (18 H)); $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, H_3PO_4 ext., 25°C): $\delta = +414.89$ (s); IR ($\nu_{\text{C-O}}$ [cm^{-1}], KBr): 1964 vs, 1935 vs, 1929 vs, 1903 s, 1866 vs; FD-MS (160°C , Toluol, Ether): m/z 978 (M^{\oplus}).

Selektive molekulare Erkennung und Trennung isomerer und partiell hydrierter Arene**

Von Fritz Vögtle*, Walter M. Müller, Ute Werner und Hans-Willi Losensky

Wir beschreiben eine neuartige, leicht erhältliche, effiziente Wirtsubstanz **1** mit übersichtlich-symmetrischem Molekülbau, die in wäßriger Lösung aufgrund ihres großen diskusförmigen Hohlraums bemerkenswerte, bisher nicht beobachtete Gastselektivitäten gegenüber polycyclischen Arenen sowie partiell hydrierten und substituierten Arenen zeigt^[1,2].



Das in verdünnter Salzsäure als Hydrochlorid **2** gut lösliche Hexaamin **1** wird unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen durch Cyclisierung von 1,3,5-Benzotricarbonylchlorid mit 4,4'-Bis(*N*-methylaminomethyl)diphenylmethan in Benzol und anschließende Reduktion des Rohlactams **3** gewonnen^[3].

Die Bindung von Gastmolekülen durch das Hydrochlorid **2** wurde zunächst fluoreszenzspektroskopisch^[4] mit Perylen als fluoreszierendem Gast in methanolischer Lösung nachgewiesen^[5], wobei sich eine Assoziationskonstante um $10^{2.5}$ ergab.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionsbanden der Wirtverbindung **1** sind bei Raumtemperatur/200 MHz in $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ stark verbreitert (Abb. 1), bei Temperaturerhöhung werden sie schärfer; der Vorgang ist reversibel. Zugabe bestimmter aromatischer Gastverbindungen (vgl. Tabelle 1) führt nicht nur zu drastischen Hochfeldverschiebungen der Protonenabsorptionen des Gasts (vgl. Tabelle 2), sondern auch zu Signalverschärfungen, Aufspaltungen und Hoch- (NCH_3 -Protonen und H_α -aromat.) sowie Tieffeldverschiebungen ($\text{H}_{\beta/\gamma}$ -aromat.) von Wirtsignalen. Abbildung 1 zeigt dies am Beispiel von Triphenylen als Gast. Tabelle 2 gibt das Ausmaß der Hochfeldverschiebungen für weitere Gastverbindungen an.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, Dipl.-Chem. H.-W. Losensky, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller (Basel) für Molecular-Modeling-Berechnungen, Herrn Prof. Dr. R. H. Mitchell (University of Columbia, Canada) für eine Probe *trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihydropyren, Herrn C. Schmidt für die NMR- und Herrn E. Gessi für die Fluoreszenzspektren sowie Frau S. Geskes für sorgfältige Mitarbeit.