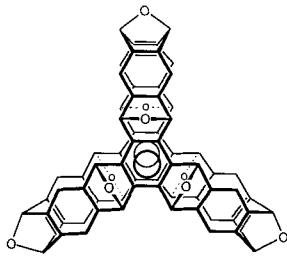


- Benzol", hier in Form des Trisdienophils **4** zum Aufbau eines molekularen Käfigs durch repetitive Diels-Alder-Reaktion benutzt, erinnert konzeptiell an den Übergang von [18]Krone-6 (C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017) zum [2.2.2]-Cryptand (B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2885, 2889), wobei zwei einander diagonal gegenüberliegende zweiwertige Sauerstoffatome durch dreiwertige Stickstoffatome ersetzt wurden, welche (in beiden Fällen) über  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -Brücken verknüpft waren. Man beachte, daß Naphthalin potentiell „tetravalent“ ist.
- [5] F. H. Kohnke, G. Stagno d'Alcontres, J. F. Stoddart, *Abstr. 13th Int. Symp. Macroyclic Chem.*, Hamburg, 4.–8. September 1988, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 1988, S. 244.
- [6] Der Trivialname *Trinacren* für **6** geht auf den alten Namen für Sizilien, nämlich *Trinacria*, zurück, was nach einer alten Legende von der Dreiecksform der Insel herrührt. Als ob man diese Form noch unterstreichen wollte, war das Wappen von Trinacrien (A. Colocci, *La Trinacria o Trichetria*, Catania, Italien 1908) die Trichetrie, d. h. das Haupt (der Medusa) mit drei Beinen.



Trinacren **6**



Trichetria

- [7] Das Trisdienophil wurde bisher (M. B. Springer, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3831) nur als Mischung des all-*syn*- (**4**) und anti-Isomeren (**4a**) in geringer Ausbeute ausgehend von 3,6-Dibromanthranilsäure erhalten.
- [8] Die regioselektive Synthese einer ganzen Reihe von Pyrrolderivaten (G. Ksander, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehman, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1115; A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 100* (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5) wurde bemerkenswert leicht ausgehend von Substraten wie 2-Amino-2-propennitril bewerkstelligt, ohne daß dazu Reagenskontrolle nötig war. Es gibt daher inhaltend einfache Synthesen für komplexe Strukturen. Weil die Synthesen von **3** und **6** auf hohe Diastereoselektivitäten in aufeinanderfolgenden Diels-Alder-Reaktionen beruhen, die von den *Strukturen* von Substrat und möglicherweise Produkt bestimmt werden, haben wir diese Art der *Synthese nicht-natürlicher Produkte als strukturgerecht* bezeichnet: P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. 101* (1989) 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [9] Die bicyclische Struktur der Diene und Dienophile **1**, **2** und **4** ist ein notwendiger Bestandteil des Designs, nicht jedoch die Sauerstoffatome, die durch Schwefelatome oder durch Gruppen, wie etwa  $\text{CH}_2$  oder  $\text{NR}$ , ersetzt werden könnten, ohne daß notwendigerweise die gewünschten Diastereoselektivitäten in den  $[4 + 2]$ -Cycloadditionen leiden müßten.
- [10] Im Prinzip gibt es keinen Grund, den Begriff *strukturgerechte Synthese* auf organische Verbindungen zu beschränken. Die Existenz von Tonen und Zeolithen legt Zeugnis ab von der spontanen Ordnung anorganischer Substrate. Ohne Zweifel gibt es auch viele neue anorganisch-organische Verbindungen, in denen organische Substrate mit anorganischen in hochgeordneter Weise reagiert haben: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem. 100* (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095.
- [11] Obwohl Hexabrombenzol formal ein Trisarin-Äquivalent ist, bilden sich die Trisaradkte **4** und **4a** nur in den sehr niedrigen Ausbeuten von 0,6 bzw. 1,8 % bei einer stufenweise Zugabe der Reagentien (Schema 3). Wir glauben, daß bei der Zugabe von 1,1 Äquivalenten, gefolgt von 2,2 Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  ein Monoaddukt entsteht, und daß sich eine kleine Menge eines 1,3-Bisarins bildet nach der Lithiierung von *para*-Bromatomen und Eliminierung von Lithiumbromid. Gibt man nur 2,2 Äquivalente  $n\text{BuLi}$  in einem Schritt zu, dann entsteht als Hauptprodukt 9,10-Dibrom-1,4,5,8-diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen – dessen anti-Isomer durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Mehrfach-Lithiierung von Polyhalogenaren zu Bisarinen wurde intensiv untersucht: H. Hart, G. C. Nwokogu, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5721; G. C. Nwokogu, H. Hart, *ibid.* 24 (1983) 5725; H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamoulian, A. Teuerstein, B. Zlotogorski, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6649; H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamoulian, *Tetrahedron* 43 (1987) 5203. Zur Zeit beschäftigen wir uns mit der Verwendung von Hexahalogenbenzolen mit verschieden-

denen Halogenatomen, um mögliche Unterschiede in der Reaktivität gegenüber der Lithiierung auszunutzen und damit hochdiastereoselektiv Trisarne zu erzeugen. Eine effiziente Synthese des Trisdienophils **4** ist die grundlegende Voraussetzung um größere Mengen des Trinacrens **6** zu erhalten.

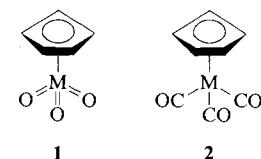
- [12] Statistisch bildet sich das *anti*-Isomer **4a** dreimal häufiger als das all-*syn*-Isomer **4**.
- [13] Nach P. G. Gassman, I. Gennick, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6864.
- [14] Cycloadditionen der ersten Dien-Einheit von **4** verlaufen gewöhnlich viel schneller (> 100 mal) als solche der zweiten Dien-Einheit: Y. Bessière, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 232.
- [15] Die Tatsache, daß die Brückenkopf-Methinprotonen im Hexahydrotriphenyltrisendioxid als Singulett erscheinen, beweist die *endo*-Konfiguration der Methin-Wasserstoffatome an den Stellen der Ringverknüpfung: C. Mahaim, P. A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1149.
- [16] N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [17] J. F. Stoddart, *Nature* 334 (1988) 10.

## Theoretische Betrachtungen über die Stabilität der $\text{Trioxo}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ -Verbindungen der Übergangsmetalle Mangan, Technetium und Rhenium\*\*

Von Thomas Szyperski\* und Peter Schwerdtfeger\*

Der im Jahre 1984 erstmals hergestellte Halbsandwichkomplex  $\text{Trioxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(VII)} \text{Cp}^*\text{ReO}_3$ <sup>[11]</sup> ist inzwischen eine wichtige Schlüsselverbindung in der Synthese von Oxoalkyl- und Oxoaryl-rhenium-Verbindungen geworden<sup>[2]</sup>. Die homologen Trioxomangan- und -technetium-Verbindungen sowie die Monoxo-Verbindungen der Elemente der Scandium- und die Dioxo-Verbindungen der Elemente der Vanadium-Gruppe wurden bisher nicht isoliert. Die Ergebnisse der von uns durchgeföhrten quantenchemischen ab-initio-SCF-Rechnungen legen die Vermutung nahe, daß die entsprechende Technetium(VII)-Verbindung  $\text{Cp}^*\text{TcO}_3$  thermodynamisch stabil ist, nicht jedoch die analoge Mangan-Verbindung. Rechnungen an den Fragmentradikalen  $\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ ) ergaben eine isolobale Zuordnung zu dem  $\text{CH}_3$ -Radikal. Dies macht es wahrscheinlich, daß Verbindungen der Form  $\text{RTcO}_3$  und  $\text{RReO}_3$  ( $\text{R} = \text{organischer oder anorganischer Rest}$ ) hergestellt werden können.

Um die Stabilität der Trioxo-Verbindungen zu studieren, wurden Hartree-Fock(HF)-Rechnungen an den Fragmenten  $\text{MO}_3^+$ ,  $\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{Cp}$ ) und  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$  ( $\text{Cp}^*$ ) sowie an den Molekülen  $\text{CpMO}_3$  **1** durchgeföhr. Da die analogen Halbsandwichkomplexe  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  **2** für alle drei Metalle gut charakterisiert sind<sup>[14]</sup>, haben wir



[\*] Dr. P. Schwerdtfeger

Department of Chemistry and the Center of Information Science  
University of Auckland  
Private Bag, Auckland (Neuseeland)

Dipl.-Chem. T. Szyperski  
Institut für Molekularbiologie und Biophysik  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Studienstiftung des Deutschen Volkes gefördert. Wir bedanken uns bei Prof. Manfred L. Ziegler (Heidelberg) für wertvolle Hinweise über Trioxotechnetium-Verbindungen, bei Prof. W. A. Herrmann (München), der unserer Interesse für dieses Arbeitsgebiet weckte, und bei Michael Dolg (Stuttgart) für die Bereitstellung der Pseudopotentialparameter.

für Vergleichszwecke auch Rechnungen an den Fragmenten  $M(CO)_3^{\oplus}$  und  $M(CO)_3$  durchgeführt. Dabei wurden Energie-adjustierte relativistische Pseudopotentiale (ARPP) unter der Annahme relativ kleiner Metallatomrümpe verwen-det<sup>[5, 6]</sup>. Die Qualität der Pseudopotential-Approximation wurde an den Permetallaten  $MO_4^{\ominus}$  getestet<sup>[6]</sup>. All-Elektronen-HF-Rechnungen an den Oxomangan-Verbindungen  $MnO_4^{\ominus}$ ,  $MnO_3^{\oplus}$  und  $MnO_3$  lieferten die gleichen Resultate wie die ARPP-Rechnungen. Für  $MnO_4^{\ominus}$  zum Beispiel wurde mit beiden Methoden eine Bindungslänge  $r(Mn-O)$  von 155 pm erhalten. Die Rechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Programmsystems GAUSSIAN 86 durchgeführt<sup>[7]</sup>; die Strukturdaten für die Rhenium-Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen entnommen<sup>[2, 4]</sup> und die Bindungslängen und -winkel der noch unbekannten Mangan- und Technetium-Verbindungen aus den experimentellen Daten der Moleküle  $MO_4^{\ominus}$ <sup>[8]</sup>,  $CpM(CO)_3$ <sup>[4]</sup> und  $Cp^*ReO_3$ <sup>[3]</sup> abgeschätzt; es wurden relativ große Basissätze mit diffusen und mit Polarisationsfunktionen verwendet. Als Beispiel seien die Basissätze für die Fragmente aufgeführt: 6-311 + G\* für O, ein Valenzbasissatz (10s/5p/5d)/[8s/2p/4d] für Mn, Tc und Re, 31G für H und 6-31 + G für C in  $C_5H_5$ . Die Basissätze wurden für die Rechnungen an den  $CpMO_3$ -Verbindungen leicht reduziert<sup>[6]</sup>.

Die Molekülorbital(MO)-Wechselwirkungen in Komplexen  $CpML_3$  werden normalerweise anhand der ionischen Fragmente  $ML_3^{\oplus}$  ( $L = CO, O$  etc.) und  $Cp^{\ominus}$  diskutiert (siehe beispielsweise *Burdett* et al.<sup>[9]</sup> oder *Lichtenberger* und *Fenske*<sup>[10]</sup>). Die von uns berechneten vertikalen HF-Ionisierungsenergien der neutralen Fragmente  $M(CO)_3$  und  $MO_3$  sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Elektronenaffinität des

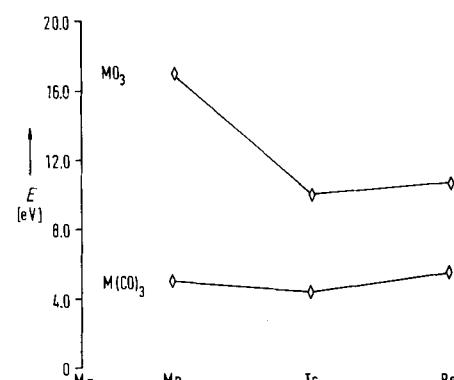
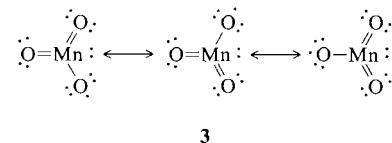


Abb. 1. Vertikale Ionisierungsenergien für die Fragmente  $MO_3$  und  $M(CO)_3$  ( $M = Mn, Tc, Re$ ).

$Cp$ -Ringes ist, verglichen mit den verhältnismäßig großen  $M(CO)_3$ - und  $MO_3$ -Ionisierungspotentialen, relativ gering (0.47 eV, HF-Rechnung, 6-31 + G\*<sup>[6, 7]</sup>). Dies läßt eine nahezu kovalente  $Cp$ -M-Bindung in **1** vermuten, die besser anhand der neutralen Radikale  $M(CO)_3^{\cdot}$ ,  $MO_3^{\cdot}$  und  $Cp^{\cdot}$  diskutiert werden sollte. Dies wird auch durch eine Populationsanalyse nach *Mulliken* für die Verbindungen **1** gestützt, die sehr kleine Fragmentladungen ergab, z. B. +0.05 für  $ReO_3$  in  $CpReO_3$ .

Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Ionisierungsenergie von  $MnO_3$  deutlich höher als die der anderen Fragmente. Eine Analyse der Fragment-MO-Schemata für  $M(CO)_3$  ( $M = Mn, Tc, Re$ ) und  $MO_3$  ( $M = Tc, Re$ ) ergab als Grundzustandssymmetrie  $^2A_1$  ( $C_{3v}$ ), hervorgerufen durch ein einfach besetztes HOMO mit  $a_1$ -Symmetrie, das nahezu ausschließlich aus Metall-s-, -p<sub>z</sub>- und -d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitalen besteht ( $C_{3v}$ ).

Achse in  $z$ -Richtung). In Einklang mit diesem Resultat erhielten wir für die positiv geladenen Fragmente  $M(CO)_3^{\oplus}$  ( $M = Mn, Tc, Re$ ) und  $MO_3^{\oplus}$  ( $M = Tc, Re$ ) jeweils ein LUMO mit  $a_1$ -Symmetrie. Im Gegensatz dazu resultierte für  $MnO_3$  ein  $^2A_2$ -Grundzustand mit einfach besetztem,  $a_2$ -symmetrischem HOMO, das aus Sauerstofforbitalen orthogonal zur  $z$ -Richtung besteht. Die Resonanzstrukturen **3** sollen dies vereinfacht darstellen. Das Ausmaß der Überlappung zwischen diesem  $a_2$ -Orbital ( $MnO_3$ ;  $C_{3v}$ ) und dem  $a_2'$ -Orbital von  $Cp$  ( $D_{5h}$ ) ist somit als sehr gering einzus-



schätzen. Wir glauben, daß die  $a_1(MO_3)$ - $a_2'(Cp)$ -Wechselwirkung, die – anders als bei  $M = Mn$  – für  $M = Tc$  und  $Re$  möglich ist, fundamental für die Stabilität der Verbindungen **1** ist. Um die Fragment- $Cp$ -Wechselwirkungen genauer zu untersuchen, wurden HF-Rechnungen für die Verbindungen **1** ( $M = Mn, Tc, Re$ ) in  $C_s$ -Symmetrie durchgeführt, und der Abstand vom Metallatom zur Ebene des Cyclopentadienylringes wurde optimiert.

Das MO-Schema der Rhenium-Verbindung **1** ist in Abbildung 2 dargestellt. Nur wenige Molekülorbitale zeigen starke Abweichungen von denen der Fragmente. Somit kann die Stabilität der M- $Cp$ -Bindung fast ausschließlich durch die beiden Orbital-Wechselwirkungen  $3a_1(ReO_3) + a_2''(Cp)$  ( $\sigma$ -Typ) und  $4e(ReO_3) + e_1''(Cp)$  ( $\pi$ -Typ) beschrieben werden. Die  $3e(ReO_3) + e_2''(Cp)$ -Wechselwirkung ist vom  $\delta$ -Bindungstyp und daher viel geringer als die  $\sigma$ -Typ- und die  $\pi$ -Typ-Wechselwirkung. *Lichtenberger* und *Fenske* haben gezeigt, daß die Überlappung der Orbitale  $3a_1(Re(CO)_3^{\oplus})$  und  $a_2''(Cp^{\ominus})$  gering ist<sup>[10]</sup>. Die Wechselwirkung  $3a_1 + a_2''$  führt zu einer Stabilisierung von  $a_2''(Cp)$  um  $\varepsilon_1$  0.17 Hartree, dagegen wird das  $e_1''(Cp)$ -Orbital durch die Wechselwirkung  $4e + e_1''$  nur um  $\varepsilon_2$  0.05 Hartree stabilisiert. Die Linearkombination  $3a_1 + a_2''$  beschreibt daher im wesentlichen die  $Cp$ - $ReO_3$ -Bindung. Dies trifft auf die  $Cp$ - $Re(CO)_3$ -Bindung nicht zu; in ihr tragen die energetisch höher liegenden 5e-Orbitale ebenfalls zur M- $Cp$ -Bindung bei. Dies ist im Einklang mit der signifikanten Re-C( $Cp$ )-Bindungsverlängerung in der Trioxo- (241 pm) verglichen mit der Tricarbonyl-Verbindung (228 pm)<sup>[3]</sup>. Der Grund für die schwache ( $4e + e_1''$ )-Wechselwirkung in **1** ist wahrscheinlich in dem unerwartet hohen Metall-d-Charakter der 4e-LUMOs von  $ReO_3$  (verglichen mit denen von  $Re(CO)_3$ , die fast ausschließlich Metall-p-Orbitale sind) zu suchen, der die M- $Cp$ -Überlappung reduziert.

Um die relativen Stabilitäten der  $CpMO_3$ -Verbindungen zu erhalten, wurden die Dissoziationsenergien  $D_M$  für die Reaktion (a) am optimierten M- $Cp$ -Abstand  $r_M$  berechnet:



$D_{Re} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $r_{Re} = 220 \text{ pm}$  (exp.:  $Cp^*ReO_3$  209 pm<sup>[3]</sup>);  $D_{Tc} = 68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $r_{Tc} = 214 \text{ pm}$  (Relaxationen in den Fragmentgeometrien wurden vernachlässigt<sup>[11]</sup>). Nach der  $Cp$ - $MO_3$ -Bindungsoptimierung ergaben sich positive Kraftkonstanten für  $M = Re$  ( $287.3 \text{ Nm}^{-1}$ ) und  $M = Tc$  ( $307.4 \text{ Nm}^{-1}$ ), dagegen wurde für  $M = Mn$  eine  $Cp$ - $MO_3$ -Abstoßung berechnet [ $\partial E / \partial r$  (für  $r = 200 \text{ pm}) = -1.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm}^{-1}$ ]. Da die  $e_1''$ - und  $a_2''$ -Orbitale des

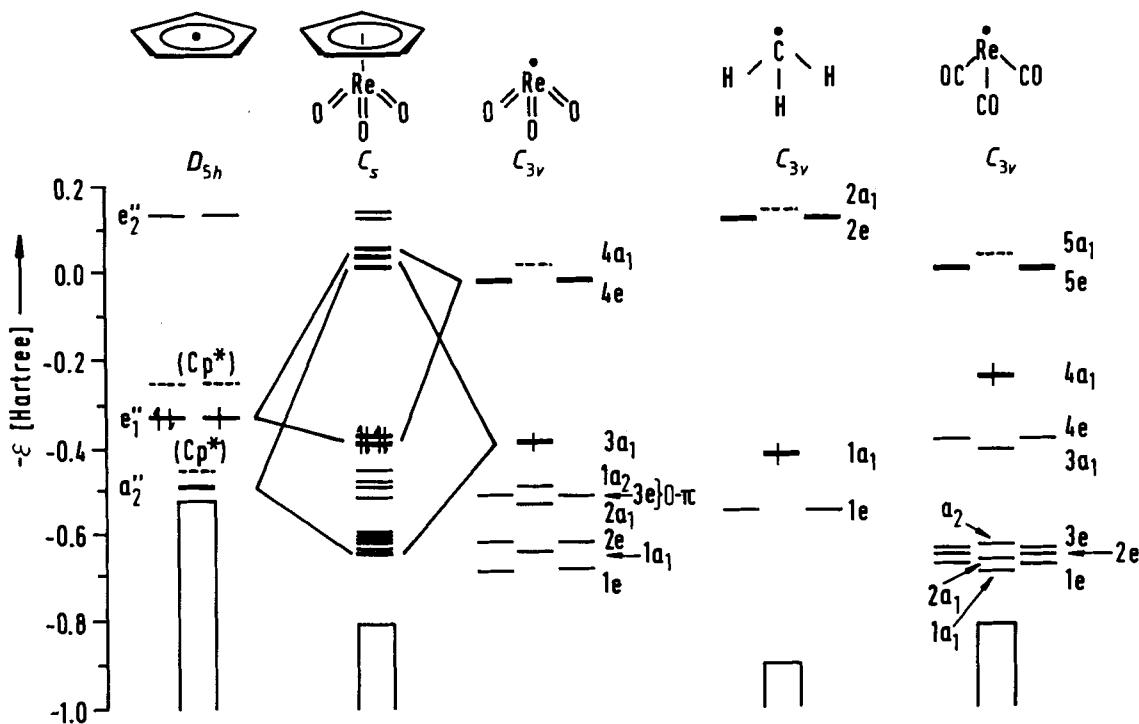


Abb. 2. MO-Schemata für  $\text{CpReO}_3$  und für die Fragmente  $\text{Cp}$ ,  $\text{Cp}^*$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{Re}(\text{CO})_3$ . Energetisch tiefliegende Orbitale (Rumpforbitale) sind durch rechteckige Kästen repräsentiert. Energetisch höher liegende Rumpforbitale des  $\text{Cp}$ -Ringes in  $\text{CpReO}_3$  wurden zwecks besserer Übersicht weggelassen. Die Elektronen in den unter dem HOMO liegenden, besetzten Orbitalen sind nicht eingezeichnet.

$\text{Cp}^*$ -Ringes energetisch höher als die des  $\text{Cp}$ -Ringes liegen, verringern sich die Energiedifferenzen der wechselwirkenden Orbitale (Abb. 2). Daraus sollte eine höhere thermodynamische Stabilität für  $\text{Cp}^*\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Tc}$ ,  $\text{Re}$ ) folgen.

Die Reihenfolge der Orbitale [ $e_1^*(\text{Cp}) > 1a_2(\text{CReO}_3) > 3e(\text{ReO}_3)] > 2a_1(\text{ReO}_3)$ ; lokale Symmetrie der Fragmente) stimmt mit der überein, die aus dem kürzlich publizierten<sup>[1]</sup> Photoelektronenspektrum von  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  abgeleitet werden kann. Nehmen wir an, daß die Stabilisierung des  $e_1^*(\text{Cp}^*)$ -Orbitals durch das  $4e(\text{ReO}_3)$ -LUMO gleich der für  $\text{CpReO}_3$  berechneten ist, so erhalten wir ein Koopmans-Ionisierungspotential von 8.1 eV (exp. 8.5 eV). Vergleichbare Stabilisierungsenergien ( $\epsilon_1 = 0.16$ ,  $\epsilon_2 = 0.04$  Hartree) und ein analoges MO-Schema wurden für  $\text{CpTcO}_3$  erhalten.

Es wurde bereits gezeigt, daß  $\text{Re}(\text{CO})_3$  ( $d^7\text{-ML}_3$ ) isolobal zu  $\text{CH}^{2+}$  ist<sup>[19]</sup>. Aufgrund unserer Rechnungen schlagen wir vor, daß  $\text{ReO}_3$  und  $\text{TcO}_3$  isolobal zu  $\text{CH}^{2+}$  und  $\text{CH}_3$  sind, d.h. daß Vergleiche von  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  mit  $\text{Cp}^*\text{CH}^{2+}$ <sup>[13]</sup> und von  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ <sup>[14]</sup> mit  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  möglich sind. Abbildung 2 zeigt eindeutig, daß Zahl, Symmetrieeigenschaften und Energien der Grenzorbitale des  $\text{CH}_3$ - und des  $\text{ReO}_3$ -Radikals tatsächlich ähnlich sind. Beispielsweise liegen die  $a_1$ -HOMOs in  $\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\epsilon \approx 0.2$  Hartree) energetisch viel höher als die  $a_1$ -HOMOs in  $\text{MO}_3$  (0.37 Hartree für  $\text{TcO}_3$  und 0.39 Hartree für  $\text{ReO}_3$ ), die daher eher mit dem  $a_1$ -HOMO des  $\text{CH}_3$ -Radikals in  $C_{3v}$ -Symmetrie ( $\epsilon = 0.43$  Hartree) vergleichbar sind. Außerdem weist das  $\text{ReO}_3$ -Fragment im Gegensatz zu  $\text{Re}(\text{CO})_3$  keine energetisch hochliegenden Metall-d-Orbitale auf.  $\text{MnO}_3$  dagegen ist nicht isolobal zu  $\text{CH}_3$ . Die Verbindung  $\text{CH}_3\text{MnO}_3$  ist auch nicht bekannt und dürfte nach unseren Berechnungen nicht stabil sein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß  $\text{Cp}^*\text{TcO}_3$  stabil und isolierbar sein sollte, falls eine geeignete Synthese gefunden werden kann<sup>[15]</sup>.  $\text{Cp}^*\text{MnO}_3$  dagegen ist wahrscheinlich aus den genannten Gründen nicht stabil. Ebenfalls aufgrund der Isolobal-Analogie nehmen wir an, daß die zweikernigen

Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{M}'\text{M}''\text{O}_3$  ( $\text{M}' = \text{Mn, Tc, Re}$ ;  $\text{M}'' = \text{Tc, Re}$ ) stabil sein sollten.

Eingegangen am 3. April 1989 [Z 3266]

CAS-Registry-Nummern:

1 ( $\text{M} = \text{Mn}$ ), 122093-41-8; 1 ( $\text{M} = \text{Tc}$ ), 122093-42-9; 1 ( $\text{M} = \text{Re}$ ), 122093-43-0.

- [1] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [2] a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 339; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; c) W. A. Herrmann, M. Floel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *ibid.* 355 (1988) 297.
- [3] a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Floel, J. Kulpe, U. Kusthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297.
- [4] J. Buckingham, J. Macintyre: *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman & Hall, London 1984.
- [5] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866.
- [6] P. Schwerdtfeger, T. Szyperski, M. Dolg, U. Häussermann, unveröffentlicht.
- [7] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople: *GAUSSIAN 86*, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, USA 1984; erweitert für lokale und nichtlokale Pseudopotentiale von P. Schwerdtfeger unter Benutzung des Programms PSE-POT (M. Kolar, *Comp. Phys. Commun.* 23 (1981) 275) für die nichtlokalen Pseudopotentiale.
- [8] a) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 503; b) C. J. Lock, G. Turner, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 1764; c) G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420 (1976) 40.
- [9] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985; b) J. K. Burdett: *Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, Wiley, New York 1980.
- [10] D. L. Lichtenberger, R. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 50.
- [11] Vernünftige Dissoziationsenergien werden nur bei Einbeziehung der Elektronenkorrelation (CI oder MP) und einer Geometrieoptimierung erhalten, da HF-Rechnungen im allgemeinen zu niedrige Dissoziationsenergien liefern [12]. Für größere Moleküle ist dies jedoch nicht praktikabel, da beispielsweise schon eine HF-Rechnung für  $\text{CpMnO}_3$  mit unserem Basisatz (276 primitive Gauß-Funktionen kontrahiert zu 139 Basisfunktionen) 45 Millionen Zweielektronenintegrale umfaßt und ca. 3 Stunden CPU-Rechenzeit für einen Punkt der Energiehyperfläche an einem IBM-3081.

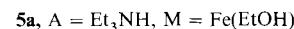
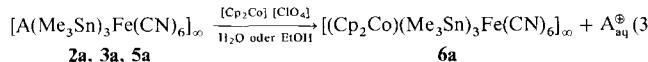
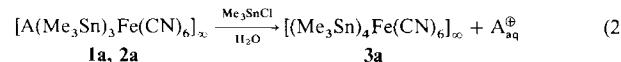
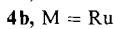
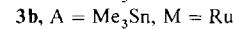
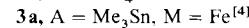
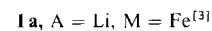
Computer benötigt. Die Unterschiede in den elektronischen Strukturen der Moleküle  $\text{CpMnO}_3$  und  $\text{CpMO}_3$  ( $M = \text{Tc, Re}$ ) sind aber auf dem HF-Niveau so groß, daß wir davon ausgehen, daß weder die Elektronenkorrelation noch eine Geometrierelaxation etwas an den relativen Stabilitäten der Verbindungen ändert.

- [12] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.  
 [13] a) H. Hoogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 413; b) H. Carnardi, C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hoogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 229.  
 [14] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2318.  
 [15] Ergänzung vom 8. Mai 1989: Prof. *Manfred L. Ziegler* (Heidelberg) hat uns nach Einreichen dieser Arbeit freundlicherweise über die kürzlich erfolgreich durchgeführte Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  informiert, die allerdings zu einer polymeren Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{Tc}_2\text{O}_3]_n$  geführt hat. Aus der Röntgenstrukturanalyse folgen im Prinzip  $\text{Cp}^*\text{TcO}_3$ -Einheiten, jedoch verbrücken die drei O-Atome jeweils zwei Tc-Atome [16]. Dies ändert aber nichts an unseren Überlegungen bezüglich der Isolobal-Analogie und den Stabilitäts-eigenschaften der  $\text{RTcO}_3$ -Verbindungen.  
 [16] B. Kanellakopulos, B. Nuber, K. Raptis, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1055.

## Effiziente Ionenaustauscher und Rezeptoren für organische und metallorganische Kationen\*\*

Von Stefan Eller, Peter Brandt, Abdul K. Brimah, Peter Schwarz und R. Dieter Fischer\*

Seit langem ist bekannt, daß polymere Metallcyanide auch Ionenaustauscher sind<sup>[11]</sup>. Während sich bisherige Beobachtungen überwiegend auf den Austausch von  $\text{H}^\oplus$ - und Alkalimetall-Kationen beziehen, ermöglichen die jetzt von uns näher untersuchten  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -organischen Koordinationspolymere  $[\text{A}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_\infty \cong [\text{AM}^{\text{II}}(\mu\text{-CN} \cdot \text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{NC})_3]_\infty$  mit  $\text{M} = \text{Fe}^{[2]}$  und Ru bevorzugt den Austausch organischer und metallorganischer Kationen  $\text{A}^\oplus$ . Die Gleichungen (1)–(3) geben einige repräsentative, jeweils quantitativ ablaufende Ionenaustauschreaktionen (Route A) wieder.



Der bei Raumtemperatur schon nach wenigen Stunden vollständige Ablauf dieser heterogenen Reaktionen<sup>[5]</sup> dürfte mehr auf die ausgeprägte Lipophilie der von  $\text{CH}_3$ -Gruppen ausgekleideten Hohlräume des polymeren Wirtgitters<sup>[2]</sup> als auf die mitunter erheblich differierenden Hydratationsenthalpien konkurrierender Kationenpaare (z. B. von  $\text{Li}^\oplus/\text{Cs}^\oplus$ , vgl. Tabelle 1) zurückzuführen sein. Mit  $\text{R}_4\text{N}^\oplus \neq \text{Et}_4\text{N}^\oplus$  und  $\text{A}^\oplus = \text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$  entstehen aus **3** [Gl. (1)] allerdings durchweg Produkte der allgemeinen Zusammensetzung  $[(\text{R}_4\text{N})_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$  ( $0 < x < 1$ ), während z. B. **1a**, **2a** und **3a** mit  $\text{K}^\oplus$ - oder  $\text{Cs}^\oplus$ -Salzen überhaupt

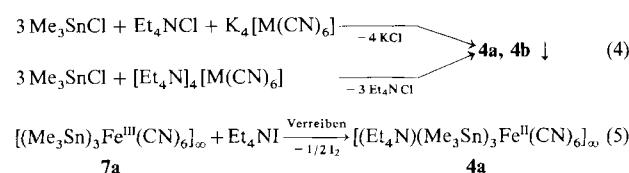
Tabelle 1. Aus elementaranalytischen (C, H, N, M, Sn) Ergebnissen abgeleiteter Anteil  $x$  des jeweils eingelagerten Kations  $\text{A}^\oplus$ .

$\text{A}^\oplus$	Route A [a]	Route B [b]	Route C [c]
$\text{Li}^\oplus$	–		1.0
$\text{Na}^\oplus$			1.0
$\text{Cs}^\oplus$	0	0	< 0.25
$\text{NH}_4^\oplus$	0.5		
$\text{Me}_3\text{N}^\oplus$	0.7	0.3 0.8	1.0 [d]
$\text{Et}_4\text{N}^\oplus$	1.0	1.0 1.0	1.0
$n\text{Pr}_3\text{N}^\oplus$	0.9	0.7 0.9	0.4
$n\text{Bu}_2\text{N}^\oplus$	0.5	0.5 0.5	0.2

[a] Edukt: **1a**; Produkt  $[\text{A}_x\text{Li}_{1-x}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ ; Standardbedingungen: siehe [5]. [b] Vgl. Gl. (4); Produkt:  $[\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$ ; links:  $(\text{Me}_3\text{SnCl})/(\text{R}_4\text{NCl})$  1:1; rechts:  $(\text{Me}_3\text{SnCl})/(\text{R}_4\text{NCl})$  1:2. [c] Produkt:  $[\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{CN})_6]_\infty$ . [d] Anhand relativer IR-Intensitäten abgeschätzt ( $\nu\text{-CN}$ ).

keinen Ionenaustausch zeigen. Für die Affinität zum polymeren Wirtssystem folgt so die ungefähre Abstufung:  $\text{K}^\oplus, \text{Cs}^\oplus < \text{Li}^\oplus, \text{NH}_4^\oplus < \text{NR}_4^\oplus, \text{Me}_3\text{Sn}^\oplus < \text{Et}_3\text{NH}^\oplus < \text{Cp}_2\text{Co}^\oplus, \text{Et}_4\text{N}^\oplus$  (vgl. Tabelle 1).

Die wohl topochemisch begünstigten Wirt-Gast-Systeme **4** mit  $\text{R} = \text{Et}$  sowie **5a** lassen sich gemäß Gleichung (4) auch durch einfache Fällungsreaktion in  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup> (Route B) und, mit  $\text{M} = \text{Fe}$ , wie das schon beschriebene<sup>[2]</sup> Wirt-Gast-System  $[(\text{Cp}_2\text{Fe})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_\infty$  über die tribochemische Redoxreaktion (5) (Route C) darstellen<sup>[7]</sup>.



Die Wege A–C führen zu den gleichen Produkten (**4**), deren deckungsgleiche Röntgenpulverdiagramme ein kubisches „Super-Berlinerblau“-Wirtgitter<sup>[8]</sup> ausschließen. Mit  $\text{R}_4\text{N}^\oplus$  ( $\text{R} \neq \text{Et}$ ) entstehen auch nach Route B wieder Fällungsprodukte des komplexen Typs  $[(\text{R}_4\text{N})_x(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-x}\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ , mit  $\text{M}^\oplus = \text{Li}^\oplus - \text{Cs}^\oplus$  und  $\text{NH}_4^\oplus$  hingegen nur die Verbindungen **3** (vgl. Tabelle 1). Route C [Gl. (5)] dient, entsprechend abgewandelt<sup>[13]</sup>, zur Darstellung von **1a**<sup>[3]</sup> und **2a**<sup>[7]</sup>. Die tribochemische Umsetzung von  $\text{R}_4\text{NI}$  ( $\text{R} \neq \text{H, Me, Et}$ ) und  $\text{MI}$  ( $\text{M} \neq \text{Li, Na}$ ) mit **7a** gelingt nicht mehr vollständig (Tabelle 1). Das in den Wirt-Gast-Systemen **1a**–**6a** vorliegende anionische Wirtgitter bildet ein seltenes Beispiel für einen effizienten  $\text{Et}_4\text{N}^\oplus$ -Rezeptor: Während molekulare anionische Rezeptoren generell nur sehr schwache Komplexe mit Tetraalkylammonium-Ionen bilden<sup>[9]</sup>, erscheinen die gleichfalls polymeren, bei der Gelsynthese von Zeolithen<sup>[10]</sup> (nach anschließendem  $\text{Na}^\oplus/\text{R}_4\text{N}^\oplus$ -Ionenaustausch) entstehenden  $\text{R}_4\text{N}^\oplus/\text{Zeolith}$ -Kationenintercalate<sup>[11]</sup> mit **4** vergleichbar. Die Einlagerung von Metallocen-Kationen  $\text{Cp}_2\text{M}^\oplus$  ( $\text{M} = \text{Co, Fe}$ ) durch Ionenaustausch in Zeolithe ist erst kürzlich beschrieben worden<sup>[12]</sup>.

Im Gegensatz zu den bislang erhaltenen Koordinationspolymeren des allgemeinen Typs  $[(\text{R}_3\text{Sn})_m\text{M}(\text{CN})_n]_\infty \cong [\text{M}(\mu\text{-CN} \cdot \text{R}_3\text{Sn} \cdot \text{NC})_{n/2}]_\infty$ <sup>[14]</sup> mit jeweils  $m = n/2$  gilt für **3**:  $m = n/2 + 1$ , so daß hier nicht alle vier  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen in äquivalente, trigonal-bipyramidal (tbp) konfigurierte  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NCM} \cdots)_2$ -Brücken eingebaut sein können. Die angesichts des leichten Ionenaustausches [Gl. (1)–(3)] nahe liegende Annahme jeweils eines (pro M-Atom) koordinativ extrem schwach im Gitter verankerten und daher ungewöhnlich beweglichen  $\text{Me}_3\text{Sn}^\oplus$ -Ions zeigt sich allerdings weder in den Schwingungsspektren von **3**<sup>[15]</sup> noch im  $^{119}\text{Sn}$ -Möbbauer-Spektrum<sup>[16]</sup> von **3a**. Dagegen enthalten die CP-MAS- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren<sup>[17]</sup> von **3a** und **3b** deutlich zwei weit auseinanderliegende ( $\Delta\delta > 100$ ) Signale.

[\*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. S. Eller, Dipl.-Chem. P. Brandt, Dipl.-Chem. A. K. Brimah, P. Schwarz

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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