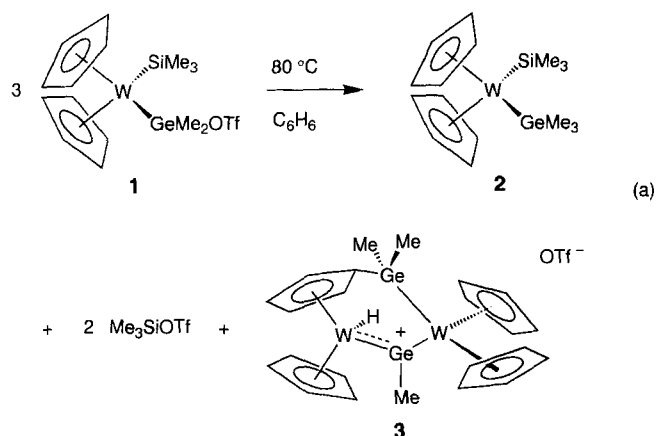


# Synthese und Struktur eines Komplexes mit Germylidinbrücke: ein stabiles Germylkation\*\*

Lisa K. Figge, Patrick J. Carroll und Donald H. Berry\*

Die Erzeugung von Siliciumkationen  $R_3Si^+$  ist das Thema zahlreicher neuerer Arbeiten<sup>[1,2]</sup>. Analoge Germaniumkationen wurden allerdings bisher nicht beschrieben. Ogino, Tobita und Mitarbeiter<sup>[3]</sup> haben jedoch einen kationischen Eisenkomplex mit einer Germaniumbrücke isoliert. In diesem trägt das Germaniumatom eine Alkylgruppe und eine Lewis-Base. Der Komplex kann also als basenstabilisiertes Germylkation betrachtet werden. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur eines dimeren Wolframkomplex mit Germaniumbrücke, der formal ein basenfreies, dimetalliertes Germylkation (Germylum-Ion) enthält.

Thermolyse von  $[Cp_2W(SiMe_3)(GeMe_2OTf)]$  **1**<sup>[4]</sup> in Benzol bei 80 °C führt zur Bildung von drei Produkten: Trimethylsilyltriflat, dem  $Cp_2W$ -Komplex **2** und dem zweikernigen Komplex **3** [Gl. (a)]. Dieselbe Reaktion findet auch ohne Lösungsmittel beim Erhitzen des Feststoffes auf 80 °C statt.



Trimethylsilyltriflat wurde  $^1H$ - und  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch identifiziert und mit einer authentischen Probe verglichen. Der Germyl(silyl)wolframkomplex **2** war bereits bekannt<sup>[4]</sup>. Der dimere Komplex **3** wurde in guter Ausbeute (93%) als leuchtend orangefarbenes, in Acetonitril mäßig lösliches Pulver isoliert. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $CD_3CN$ ) zeigt drei Singulets für die intakten Cp-Ringe und drei breite Multipletts für den substituierten  $C_5H_4$ -Ring. Das Signal des verbleibenden Ringprotons wird von den Cp-Signalen verdeckt. Zwei weitere Singulets können den nichtäquivalenten  $GeMe_2$ -Methylgruppen zugeordnet werden. Ein Singulett bei  $\delta = 1.73$  (mehr als 1 ppm gegenüber den  $GeMe_2$ -Signalen zu tieferem Feld verschoben) entspricht der Methylgruppe an der Germaniumbrücke zwischen den beiden W-Zentren. Das Singulett des Hydridoliganden tritt bei  $\delta = -10.8$  auf ( $^1J_{W,H} = 79.9$  Hz). Sowohl die chemische Verschiebung als auch die H-W-Kopplungskonstante dieses Hydrid-Ions sind für Wolframocenydhidride normal (vgl.

**4**, siehe unten). Es gibt also offenbar keine nichtklassische  $Ge \cdots H-W$ -Wechselwirkung zwischen dem dreifach koordinierten Germaniumatom und dem Wolframhydrid.

Die Struktur von **3** ließ sich nicht schlüssig aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum ableiten, aber eindeutig durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmen<sup>[5]</sup>. In Abbildung 1 erkennt

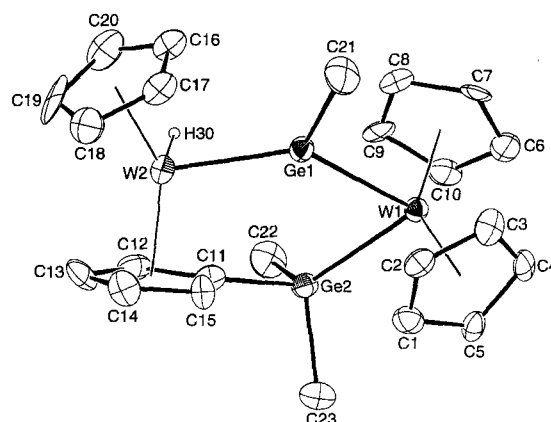
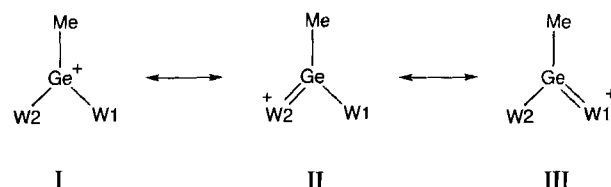


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Triflat-Ion wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-Ge1 2.583(2), W1-Ge2 2.605(2), W2-Ge1 2.487(2), Ge1-C21 2.001(18); W1-Ge1-C21 108.9(6), W2-Ge1-C21 121.2(6), W1-Ge1-W2 129.9(1).

man einen zweikernigen Komplex mit einer normalen  $Cp_2W$ -Einheit und einem zweiten Wolframatom (W2), an das ein intakter und ein germaniumsubstituierter Cp-Ring gebunden sind. Der Hydridoligand, der laut  $^1H$ -NMR-Spektrum in **3** vorliegt, wurde auf einer chemisch vernünftigen Position gefunden (W-H 1.53 Å), diese konnte aber nicht befriedigend verfeinert werden. Es gibt keine Anzeichen für eine Wechselwirkung zwischen diesem Wasserstoffatom und dem dreifach koordinierten Germaniumatom ( $Ge1 \cdots H$  2.80 Å). Das an den Ring und an ein W-Zentrum gebundene Germaniumatom trägt zwei Methylgruppen. Das zweite Germaniumatom verbrückt die beiden W-Zentren und trägt nur einen Methylsubstituenten. Das Triflat-Gegenion ist vollkommen separiert; sein kleinster Abstand zum dreifach koordinierten Germaniumatom beträgt 3.707(8) Å.

Das dreifach koordinierte Germaniumatom ist planar umgeben (Winkelsumme 360°) und befindet sich nur 0.009 Å oberhalb der durch die beiden W-Zentren und die Methylgruppe definierten Ebene. Der Abstand zwischen W1 und dem vierfach koordinierten Germaniumatom Ge2 ist der W-Ge-Einfachbindungslänge in  $[Cp_2W(SiMe_3)(GeMe_2Cl)]$ <sup>[4]</sup> ähnlich. Der Abstand zwischen W1 und dem dreifach koordinierten Germaniumatom Ge1 ist ebenfalls typisch für eine W-Ge-Einfachbindung. Der W2-Ge-Abstand dagegen ist mit 2.487(2) Å deutlich kürzer.

Schema 1 zeigt die drei möglichen Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse um das dreifach koordinierte Germaniumatom in **3**.



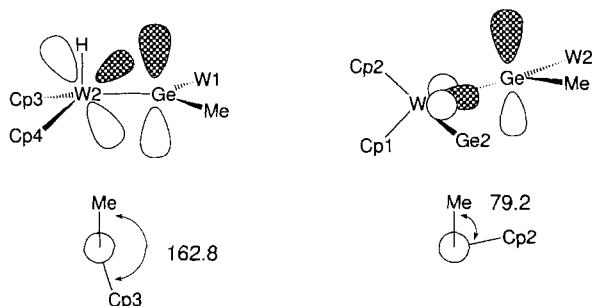
Schema 1. Die drei möglichen Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse um das dreifach koordinierte Germaniumatom in **3**.

[\*] Prof. D. H. Berry, L. K. Figge, P. J. Carroll  
Department of Chemistry and Laboratory for Research on the Structure of Matter  
University of Pennsylvania  
Philadelphia, PA 19104-6323 (USA)  
Telefax: Int. + 215/573-2112  
E-mail: berry@chem.upenn.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation gefördert.

nierte Germaniumatom. In Struktur **I** ist die kationische Ladung am Germaniumzentrum lokalisiert, in den Strukturen **II** und **III** ist sie durch  $\pi$ -Rückbindung auf die Wolframzentren delokalisiert. Obwohl diese Delokalisierung auf beide W-Zentren möglich ist, spricht das Vorhandensein eines normalen und eines kurzen W-Ge-Abstandes dafür, daß nur W2 an der Rückbindung beteiligt ist.

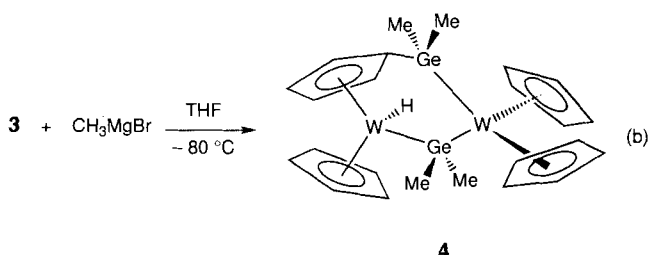
Die Valenzorbitale gewinkelter  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Komplexe liegen in der Äquatorebene zwischen den Cp-Liganden<sup>[7]</sup>. Deshalb wird eine maximale  $\pi$ -Bindung erreicht, wenn sich das Acceptororbital ebenfalls in der Äquatorebene befindet. Schema 2 veranschaulicht



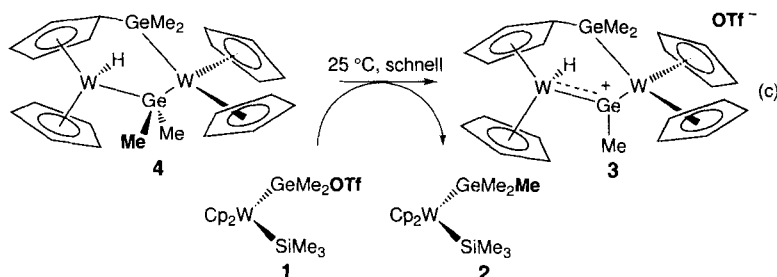
Schema 2. Relative Orientierung der W-Zentren zum verbrückenden, dreifach koordinierten Germaniumatom.

licht die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte relative Orientierung der W-Zentren zum Germaniumatom Ge1. Die beiden Cp-Ringe an W2 und die beiden Substituenten an Ge1 (W1 und C21) stehen nahezu ekliptisch zueinander (Diederwinkel  $\text{Cp3-W2-Ge-C21}$   $162.8^\circ$ ). Dadurch wird das p-Orbital am Germanium in eine Ebene mit einem bezogen auf die W-Ge-Bindung  $\pi$ -symmetrischen W-Valenzorbital gebracht. Das sollte eine  $\pi$ -Rückbindung vom  $d^2$ -18e-W-Zentrum ermöglichen. Die Ringe an W1 dagegen stehen nahezu senkrecht zu den Substituenten an Ge1 (Diederwinkel  $\text{Cp2-W1-Ge-C21}$   $79.2^\circ$ ). Es sollte also nur eine minimale Überlappung mit dem  $\pi$ -symmetrischen Orbital möglich sein. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung eines normalen W1-Ge1- und eines kurzen W2-Ge2-Abstandes in **3**. Es sei nochmals betont, daß die spektroskopischen Parameter der W2-H30-Bindung für ein ungestörtes Wolframhydrid typisch sind. Eine Verbrückung oder eine nichtklassische Wechselwirkung von Hydridoligand und Germaniumatom kann also offenbar ausgeschlossen werden, obwohl die W-H-Bindung in einer Ebene mit dem Germanium-p-Orbital liegt.

Die folgenden Experimente gaben Aufschluß über die Bildung von **3**: Zugabe von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  zu einer Suspension von **3** in THF ergibt ein lösliches, dimeres Produkt, für das aufgrund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums Formel **4** angenommen wurde [Gl. (b)]. **4** zersetzt sich innerhalb von Stunden in Lösung und



konnte noch nicht als reine Verbindung isoliert werden. Die Zugabe von **1** zu **4** bei Raumtemperatur führt jedoch zur raschen Bildung von **2** und einem Niederschlag von **3** [Gl. (c)].



**1** kann also von der dimetallierten  $\text{GeMe}_2$ -Einheit in **4** eine Methylgruppe abspalten, und dies ist möglicherweise der letzte Schritt bei der Bildung von **3** aus **1**. Wir berichteten kürzlich über die intermolekulare Wanderung einer Methylgruppe in einem ähnlichen Germyn(silyl)komplex<sup>[4]</sup>. Außerdem haben Tilley und Grubine eine vergleichbare intermolekulare Wanderung bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)]$  mit dem stabilen Silylenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SiPh}_2)]^+$  direkt beobachtet<sup>[8]</sup>.

Der Weg, auf dem **4** aus **1** entsteht, bleibt unklar. Zwischenschritte könnten die Dimerisierung und Umlagerung des neutralen Germynkomplexes sein, der sich durch 1,2-Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  aus **1** bildet. Alternativ könnte die schrittweise intermolekulare Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  dasselbe Ergebnis liefern. Die Aktivierung von Cp-Ringkohlenstoffatomen tritt häufig bei der Dimerisierung von Metallocenen auf<sup>[9]</sup>.

Der Komplex **3** zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit den von Ogino et al. beschriebenen kationischen, basenstabilisierten Germynid- und analogen Silylidinkomplexen<sup>[3]</sup>. Tilley und Grubine haben auch einen neutralen Silylidinkomplex,  $[(\text{CO})_4\text{Os}\{\text{Si}(s\text{-}p\text{-Tol})\}\text{RuCp}^*(\text{PMe}_3)_2]$ , mit einer  $\text{Si}(\text{STol})$ -Brücke zwischen den beiden Metallatomen beschrieben<sup>[10]</sup>. Ähnlich kann **3** als kationischer Komplex mit Germynidbrücke betrachtet werden.

Andere wichtige Beispiele für Übergangsmetallstabilisierte zwei- und dreifach koordinierte Ge-Zentren sind Cumulene vom Typ  $\text{M}=\text{E}=\text{M}$ <sup>[11]</sup> (z.B.  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{MnCp}'(\text{CO})_2]^{[11a]}$ ) und die von Huttner et al. ausführlich untersuchten „Iniden“-Komplexe<sup>[12]</sup>. Besonders erwähnt sei der anionische Inidenkomplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn} \cdots \text{Ge}(\text{I}) \cdots \text{MnCp}'(\text{CO})_2]^-$ , da er die stärkste strukturelle Ähnlichkeit mit **3** hat. Ein offensichtlicher Unterschied ist, daß die Inidene im allgemeinen ein ziemlich elektronenreiches Hauptgruppenelement enthalten (z.B.  $\text{Ge}^0$ ), das eine  $\pi$ -Bindung eingeht, um den Elektronenunterschuss an den Metallzentren auszugleichen. Dagegen besteht bei dem dreifach koordinierten Germaniumatom im Kation von **3** eindeutig Elektronenmangel. Also dient die  $\pi$ -Rückbindung vom 18e-W-Zentrum dazu, die positive Ladung zu delokalisieren. Dieser Unterschied hat chemische Konsequenzen: Das Methyl-Ge-Zentrum in **3** ist elektrophil und reagiert mit der Methyl-Grignard-Verbindung zu **4**.  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn} \cdots \text{Ge}(\text{I}) \cdots \text{MnCp}'(\text{CO})_2]^-$  dagegen kann als  $\text{Ge}^0$ -Komplex mit schwach koordinierendem Iodid-Ion aufgefaßt werden.

### Experimentelles

**3**: Ein dickwandiges Schlenk-Gefäß wurde mit 290 mg (0.45 mmol) **1** befüllt und evakuiert. Anschließend wurde es in einem Ölbad 48 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Das blaßgelbe Pulver verfärbte sich dabei nach leuchtend orange. Die flüchtigen Bestandteile (Trimethylsilyltriflat, 0.050 g, 0.22 mmol, 75%) wurden im Vakuum abgezogen. Das orangefarbene Pulver wurde zur Trennung von  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3)]$  (0.068 g, 0.134 mmol, 90%) mit Petrolether gewaschen. Ausbeute an **3**: 136 mg (93%). – C, H-Analyse: ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{W}_2\text{Ge}_2\text{O}_3\text{F}_3\text{S}$  (gef.): C 29.80 (29.92), H 3.02

(2.71).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 303 K):  $\delta$  = 5.88 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 5.30 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 5.17 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 4.91 (s, 5H, Cp), 4.75 (s, 5H, Cp), 4.59 (s, 5H, Cp), 1.73 (s, 3H, GeMe), 0.48 (s, 3H, GeMe<sub>2</sub>), 0.44 (s, 3H, GeMe<sub>2</sub>), -10.80 (s, 1H, WH,  $^1J(\text{W,H})$  = 79.9 Hz).

4: Eine Lösung von 30 mg (0.031 mmol) **3** in 7 mL THF wurde auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Es folgte die Zugabe von 10  $\mu\text{L}$  einer 3.0 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  (0.030 mmol) in Diethylether. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 min gerührt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb ein gelber Feststoff zurück.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  = 4.95 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 4.14 (s, 5H, Cp), 4.12 (s, 5H, Cp), 3.96 (s, 5H, Cp), 3.21 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 0.77 (s, 3H, GeMe), 0.75 (s, 3H, GeMe), 0.62 (s, 3H, GeMe), 0.61 (s, 3H, GeMe), -11.32 (s, 1H, WH,  $^1J(\text{W,H})$  = 81.7 Hz). Zwei weitere  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ -Signale werden vermutlich von den anderen Cp-Signalen und/oder dem starken Signal von unvollständig entferntem THF verdeckt.

Reaktion von **4** mit **1**: Unmittelbar nach der Isolierung (siehe oben) wurde **4** in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung wurde filtriert und in ein NMR-Röhrchen mit 16 mg (0.025 mmol) **1** gefüllt. Das Röhrchen wurde evakuiert und abgeschmolzen. Unmittelbar nach der Zugabe bildete sich ein leuchtend orangefarbener Niederschlag. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können nur **2** und **1** (im Überschuss) in Lösung nachgewiesen werden.

Eingegangen am 21. September,  
veränderte Fassung am 6. Dezember 1995 [Z 8414]

**Stichworte:** Brückenliganden · Germylkation · Germaniumverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] a) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443; b) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
- [2] a) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941; b) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402.
- [3] a) J. Fujita, Y. Kawano, H. Tobita, M. Simoi, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1994**, 1353–1356; b) Y. Kawano, H. Tobita, M. Simoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8575–8581.
- [4] L. K. Figge, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1996**, *15*, 209–215.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{W}_2\text{Ge}_2\text{SF}_3\text{O}_3$  ( $M_r$  = 967.43), orangefarbene Kristalle, Kristallabmessungen  $0.05 \times 0.03 \times 0.04$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  = 8.8533(2),  $b$  = 15.9110(4),  $c$  = 18.2630(5) Å,  $\beta$  = 93.666(1)°,  $V$  = 2567.35(10) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 113.89 cm<sup>-1</sup>,  $T$  = 235 K,  $R(000)$  = 1808.00. Insgesamt wurden 18 150 Reflexe über die Bereiche  $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 10$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  auf einem Rigaku/MSR-RAXIS-IIc-Flächendetektor mit Graphit-Monochromator und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die  $hkl$ -Werte wurden mit dem BIOTEX-Softwarepaket [6a] ermittelt. Die nachfolgende Datenreduzierung und Strukturlösung erfolgte mit dem TEXSAN-Paket [6b]. Die Zellkonstanten, d. h. acht Variable ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ , drei Orientierungswinkel und das Ausmaß der Mosaikstruktur), wurden mit BIOTEX unter Verwendung von 14 366 Reflexen verfeinert. Dieses Verfahren ist typisch für die Analyse von Datensätzen, die mit einem Flächendetektor gesammelt wurden, führt aber wegen der erheblichen Überbestimmtheit zu extrem kleinen Standardabweichungen bei den Zellkonstanten. Die tatsächlichen Fehler sind vermutlich wegen der Unschärfe in der Wellenlänge  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  etwas größer. Für die Intensitäten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt [6c]. Von 4533 unabhängigen Reflexen wurden 3086 mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$  für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. 317 Parameter wurden auf  $F$  basierend verfeinert, Minimierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome als konstante Beiträge zu den Strukturfaktoren einbezogen und nicht verfeinert. Der Hydridoligand wurde lokalisiert, konnte aber nicht verfeinert werden. Abschließende  $R$ -Werte:  $R_1$  = 0.0491,  $R_2$  = 0.0508; GOF = 1.775. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] a) Molecular Structure Corporation, biotex, **1995**; b) Molecular Structure Corporation, teXsan, **1995**; c) T. Higashi, ABCOR, Rigaku Corp., **1995**.
- [7] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- [8] S. K. Grubine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6951.
- [9] a) J. Bashkin, M. L. H. Green, M. L. Poveda, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2485–2494; b) M. Berry, K. Elmitt, M. L. H. Green, *ibid.* **1980**, 29–40; c) D. H. Berry, T. S. Koloski, P. J. Carroll, *Organometallics* **1990**, *9*, 2952–2962.
- [10] S. D. Grubine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 358.
- [11] a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 451–460; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56; c) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *ibid.* **1985**, *97*, 1060–1061 bzw. **1985**, *24*, 1062–1063; d) B. Schiemenz, G. Huttner, *ibid.* **1993**, *105*, 1840–1841 bzw. **1993**, *32*, 1772–1774.
- [12] B. Schiemenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2129–2133; F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1525–1527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1496–1498; A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *ibid.* **1988**, *100*, 731–732 bzw. **1988**, *27*, 1529–1530.

## Durch schrittweises Kettenwachstum zu eindimensionalen Kohlenstoffallotropen mit terminalen Metallkomplexfragmenten; Synthese von $\text{C}_{12}$ -, $\text{C}_{16}$ - und $\text{C}_{20}$ - $\mu$ -Polyindylkomplexen\*\*

Tamás Bartik, Berit Bartik, Monika Brady,  
Roman Dembinski und John A. Gladysz\*

Schon seit der Antike sind die zwei- und dreidimensionalen Kohlenstoffallotrope Graphit bzw. Diamant bekannt. Ein aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehendes, eindimensionales Allotrop wurde dagegen bisher vergleichsweise dürftig beschrieben. In den vergangenen dreißig Jahren wurde über mehrere Synthesen berichtet<sup>[1,2]</sup>, und vor kurzem konnten durch neue Synthesemethoden<sup>[3,4]</sup> Mischungen nieder- ( $\text{C}_{16}$ – $\text{C}_{28}$ ) und höhermolekularer ( $\text{C}_{75}$ – $\text{C}_{150}$ ) Oligomere mit verschiedenen organischen Endgruppen hergestellt werden<sup>[5,6]</sup>. Diese Berichte lassen viele faszinierende Eigenschaften voraussehen, zu deren exakter Beschreibung Proben mit einheitlicher Kettenlänge erforderlich sind.

Unser Ziel war die Herstellung von Verbindungen, in denen Ketten aus elementarem Kohlenstoff zwei Übergangsmetalle verbrücken. Wie schon berichtet, isolierten wir Dirhenium- $\mu$ -polyindyl-Komplexe der Summenformel  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_n\{\text{Re}^*\}]$  ( $n = 2, \text{C4}; 3, \text{C6}; 4, \text{C8}; \{\text{Re}^*\} = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ), die durch Kupplung oder Kreuzkupplung der entsprechenden  $\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ -Spezies ( $n = 1,2$ ) zugänglich waren<sup>[7]</sup>. Hier beschreiben wir ausführlich eine neue Methode zur schrittweisen Kettenverlängerung, die zu analogen Komplexen mit Brücken aus bis zu zwanzig Kohlenstoffatomen führt. Sie scheint bezüglich der Kettenlänge unbegrenzt anwendbar zu sein und sollte somit den Zugang zu einer ganzen Klasse wohldefinierter Oligomere ermöglichen.

Der racemische Butadiinylkomplex  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})]$  **1** (Schema 1) wurde bei  $-45^\circ\text{C}$  in THF mit  $n\text{BuLi}$  (1.1 Äquiv.) umgesetzt, um den schon bekannten Komplex  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CLi})]$  **2**<sup>[8]</sup> zu erzeugen. Nach Zugabe von  $\text{CuI}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung für kurze Zeit auf Raumtemperatur erwärmt. IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigten breite Signale, die auf vollständige Umwandlung in einen neuen Komplex oder eine Mischung von Komplexen mit der vermuteten empirischen Formel  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCu})]$  **3** (Schema 1) hindeuten<sup>[9]</sup>.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich kupfer- und bromsubstituierte Alkine zu 1,3-Diinen kuppeln<sup>[10]</sup>. Allerdings wurden, soweit uns bekannt ist, solche Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionsbedingungen bislang nicht bei Alkinen angewendet, die als Komplexliganden fungieren. Zu Lösungen der Verbindung **3** wurden bei  $-20^\circ\text{C}$   $\text{EtNH}_2$  (im Überschuss) und danach  $\text{BrC}\equiv\text{CSiEt}_3$ <sup>[11]</sup> oder  $\text{BrC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ <sup>[12]</sup> (1.0–1.1 Äquiv.) gegeben. Aufarbeitung ergab die analytisch reinen Komplexe  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiEt}_3)]$  **4** und  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  **5** in 51 bzw. 77 % Ausbeute nach Kristallisation. Die Komplexe **4** und **5** zeigten ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie ihre niedermolekularen Homologen, über die früher berichtet wurde<sup>[7]</sup>. In den IR-Spektren traten jedoch zusätzliche  $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden auf<sup>[9b]</sup>.

\* Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. T. Bartik, Dr. B. Bartik, Dr. M. Brady, Dr. R. Dembinski  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)  
Telefax: Int. + 801/585-7807  
E-mail: gladysz@rhenium.chem.utah.edu

\*\* Wir danken der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit.