

waschen und im Vakuum getrocknet: 61.3 g (92%) hellbraune Kristallblättchen vom  $F_p = 228\text{--}229^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 873]

[1] P. Pierron, Ann. Chim. Phys. [8] 15, 189, 193 (1908).

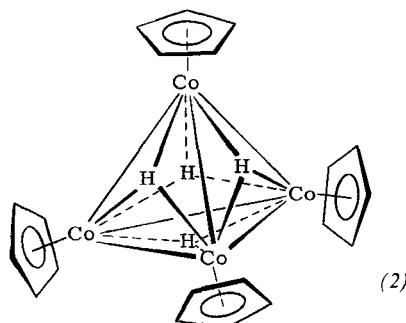
[2] Dt. Pat.-Anm. P 2214600.5, 25. März 1972.

## Tetrameres $\eta$ -Cyclopentadienyl-kobalthydrid – ein neuartiger Vierkerncluster mit $\mu_3$ -Hydridobrücke[n<sup>\*\*</sup>]

Von Jörn Müller und Horst Dorner<sup>[\*]</sup>

Über Reaktionen von koordinativ gebundenem Stickstoffmonoxid ist relativ wenig bekannt, obwohl prinzipiell eine Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten in Frage kommt. Unsere ersten erfolgreichen Versuche über Carbanion-Additionen an das N-Atom eines Nitrosyl-Liganden<sup>[1]</sup> veranlaßten uns, auch die Möglichkeit einer Hydrid-Addition zu untersuchen. Am Beispiel der Umsetzung von  $\eta$ -Cyclopentadienyl-dinitrosyl-chromchlorid mit  $\text{NaBH}_4$  war bereits die Reduktion eines NO- zum  $\text{NH}_2$ -Liganden beschrieben worden<sup>[2]</sup>. Über den völlig anderen Verlauf der Reduktion eines  $\eta$ -Cyclopentadienyl-nitrosyl-metall-Komplexes mit einem Hydrid-Reagens sei hier berichtet.

Wird das dimere Cyclopentadienyl-nitrosyl-kobalt<sup>[3]</sup>,  $[\text{CsH}_5\text{CoNO}]_2$  (1), in Tetrahydrofuran bei  $20^\circ\text{C}$  unter Argon mit  $\text{LiAlH}_4$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt, so tritt unter Gasentwicklung ( $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ ) Farbänderung von olivschwarz nach braunschwarz ein. Nach Hydrolyse läßt sich mit 43% Ausbeute ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Co}_4$  als schwarzviolette, glänzende, in Pentan, Benzol oder Äther gut lösliche Kristalle isolieren, die beim Erhitzen unter  $\text{N}_2$  auf  $300^\circ\text{C}$  weder schmelzen noch sonstige Veränderungen zeigen. Die Verbindung ist in festem Zustand luftbeständig, die Lösungen zersetzen sich bei Luftzutritt. Aufgrund der Eigenschaften sowie der spektroskopischen Daten schlagen wir für den Komplex die Struktur (2) vor.



Das in Benzol gemessene Dipolmoment von nur  $0.69 \pm 0.1 \text{ D}$  (der wahre Wert dürfte eher geringer sein) spricht für einen hochsymmetrischen Aufbau der Verbindung. Die Basisspitze im Massenspektrum bildet das Molekül-Ion  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Co}_4^+$  ( $m/e 500$ ); abgesehen von hieraus durch H-Verluste erzeugten Ionen sind die Intensitäten weiterer Fragmente verhältnismäßig niedrig. Das IR-Spektrum (KBr) beweist das Vorliegen gleichwertiger,  $\pi$ -gebun-

[\*] Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. H. Dorner  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Reaktionen von Nitrosylkomplexen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].

dener, symmetrischer Cyclopentadienyl-Liganden durch folgende Absorptionen (in Klammern zum Vergleich die betreffenden Banden des Kobaltocens): 3090 (3060), 1416 (1412), 1103 (1103), 998 (993), 817 (859) und 785 (777)  $\text{cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) tritt entsprechend ein Singulett für die Fünfring-Protonen bei  $\tau = 5.08$  auf. Die Existenz von verbrückenden Hydrid-Liganden folgt zum einen aus der Metall-Hydrid-Schwingung bei nur  $950 \text{ cm}^{-1}$  (erwarteter Bereich  $1100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>), die in charakteristischer Weise als breite Bande im IR-Spektrum erscheint (eine Schulter bei  $890 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine weitere schwächere Bande bei  $1052 \text{ cm}^{-1}$  dürften ebenfalls Co—H-Schwingungen zuzuordnen sein, doch steht ein Beweis über die deuterierte Verbindung noch aus); zum anderen wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei dem ungewöhnlich hohen  $\tau$ -Wert 33.06 beobachtet. Dies und die hohe Symmetrie des Komplexes lassen sich am ehesten mit dem Vorliegen von  $\mu_3$ -Hydridobücken vereinbaren. Der Diamagnetismus ist ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, in der die Co-Atome edelgaskonfiguriert sind und jeweils drei Metall-Metall-Bindungen eingehen.

Der Komplex (2) ist der erste Organometall-Vierkerncluster ohne Carbonyl-Liganden. Der Primärschritt seiner Bildung dürfte im nucleophilen Angriff von Hydrid am Nitrosyl-Stickstoff in (1) bestehen. Die katalytische Rolle des Aluminiumchlorids bei der Redox-Reaktion beruht wahrscheinlich auf einer Aktivierung des NO-Liganden durch koordinative Wechselwirkung mit dessen O-Atom. Analoge Wechselwirkungen sind bei Carbonyl-Metall-Komplexen beobachtet worden<sup>[5]</sup>.

### Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Arbeiten müssen unter Argon oder Stickstoff durchgeführt werden.

Zur Lösung von 1.6 g (42 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  und 5.3 g  $\text{AlCl}_3$  in 200 ml THF tropft man unter Rühren eine Lösung von 6.16 g (20 mmol) (1) und 5.3 g  $\text{AlCl}_3$  in 200 ml THF, wobei sich ca. 1.4 l Gas bildet. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Benzol und Wasser kräftig gerührt, die benzolische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Bei Abziehen des Benzols erhält man 2.15 g (43%) schon fast reines (2). Zu weitergehender Reinigung wird das Produkt in Pentan/Benzol (1 : 1) gelöst und über eine 10 cm hohe, 3 cm weite Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert; Umkristallisation aus Pentan/THF (4 : 1) unter Tiefkühlung.

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 876]

[1] J. Müller u. H. Dorner, Chem. Ber. 106, 1122 (1973).

[2] N. Flitcroft, J. Organometal. Chem. 15, 254 (1968).

[3] H. Brunner, J. Organometal. Chem. 12, 517 (1968).

[4] H. D. Kaesz u. R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).

[5] D. F. Shriver u. A. Alich, Coord. Chem. Rev. 8, 15 (1972).

## Phasentransfer-katalysierte Erzeugung von Schwefelyliden im wässrigen System

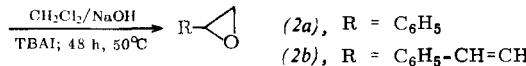
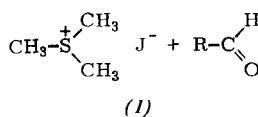
Von Andreas Merz und Gottfried Märkl<sup>[\*]</sup>

Zunehmend wird über phasentransfer-katalysierte Zweiphasenreaktionen<sup>[1]</sup> berichtet, bei denen anionische Reaktanden durch quartäre Ammoniumsalze (Benzyltri-

[\*] Prof. Dr. G. Märkl und Dr. A. Merz  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

äthylammoniumchlorid<sup>[2]</sup>, n-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid<sup>[3]</sup>, Tetra-n-butylammoniumjodid<sup>[4]</sup>) aus der wäßrigen in eine organische Phase überführt werden. Hervorragende Beispiele sind die Cycloadditionen<sup>[2, 3, 5]</sup> und Einschiebungsreaktionen<sup>[6]</sup> von Halogencarbenen, die mit wäßriger Natronlauge erzeugt wurden.

Wir berichteten kürzlich<sup>[7]</sup> über Wittig-Olefinierungen mit nicht stabilisierten Triphenylalkylenphosphoranen im Zweiphasensystem Dichlormethan/wäßrige Natronlauge. Unsere Annahme, daß es sich hierbei um eine – durch das Phosphoniumsalz – phasentransfer-katalysierte Reaktion handelt, wird durch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen von Sulfonium- und Oxosulfoniumsalzen (über intermediäre Sulfonium- bzw. Oxosulfonium-Ylide<sup>[9]</sup>) unter ähnlichen Bedingungen untermauert. Das Trimethylsulfonium-Ion sollte ebenso wie Tetraalkylammonium-Ionen mit kleinen Alkylsubstituenten<sup>[4]</sup> phasentransfer-katalytisch nicht aktiv sein. Entsprechend reagiert Trimethylsulfoniumjodid (1) im Zweiphasensystem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaOH}$  nicht mit Benzaldehyd. Hingegen läßt sich bei Zusatz von 1–5 Mol-% Tetrabutylammoniumjodid (TBAI) 2-Phenylloxiran (2a) ( $K_p=77^\circ\text{C}/11$  Torr;  $n_D^{20}=1.5359^{[9]}$ ) in >90% Ausbeute isolieren.



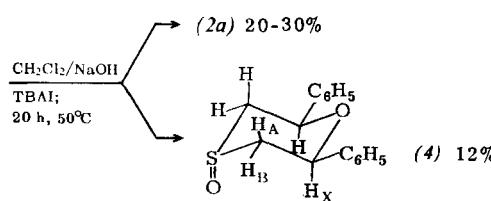
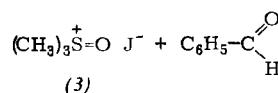
Trotz der langen Reaktionsdauer von 48 h bei 50°C ist weder eine Hydrolyse des Sulfoniumsalzes, noch eine Cannizzaro-Reaktion des Benzaldehyds zu beobachten.

Mit Zimtaldehyd erhält man ebenso glatt in 85% Ausbeute das 2-(2-Phenylvinyl)oxiran (2b) ( $K_p=64^\circ\text{C}/0.1$  Torr).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2b) (in  $\text{CDCl}_3$ , ppm gegen TMS intern): Arom. H: 7.20–7.55 (5H); Olef. H: AB-Teil eines ABX-Spektrums, zentriert bei 6.37 (2H) ( $J_{A-X}=2$ ,  $J_{B-X}=8$ ,  $J_{A-B}=16$  Hz); Cyclopropyl-H: 3.30–3.60 M (1 H), 2.85 bis 3.15 M (1H), 2.60–2.80 M (1H).

Mit Ketonen sind die Ausbeuten auch bei verlängerten Reaktionszeiten gering. Acetophenon wurde nach 72 h zu 36%, Benzophenon zu 18% zum Oxiran umgesetzt.

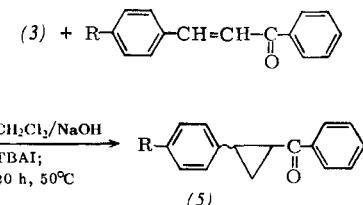
Interessant sind die Reaktionen des Trimethyl-oxo-sulfoniumsalzes (3). Mit Benzaldehyd wird das Oxiran (2a) nur zu 20–30% gebildet. Daneben erhält man in 12% Ausbeute eine farblose, kristalline Substanz,  $F_p=180^\circ\text{C}$ , die nach Elementaranalyse und spektroskopischen Daten als 2,6-Diphenyl-1,4-oxathian-4-oxid (4) identifiziert wurde.

IR-Spektrum von (4) (KBr-Preßling):  $\nu_{\text{S=O}}=1025^{[8]}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}=1076 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 7.38 S (10H), AA'BB'X-



Spektrum mit  $\delta X=5.60$  DXD (2 H) ( $J_{A-X}=2$ ,  $J_{B-X}=10$  Hz), AB-Teil: 2.34–3.20 M (4 H). Massenspektrum: m/e = 272 ( $\text{M}^+$ ), 104 ( $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2^+$ ). Molekulargewicht osmometrisch 272 (ber. 272).

Bemerkenswert glatt reagiert (3) mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketonen:



	Fp [°C]	Ausbeute [%]
R = H [9]	37–43	86
R = $\text{CH}_3$	85–87	78
R = $\text{OCH}_3$	farbl. Öl	74

Hier zeigt sich die gleiche Selektivität, die von Corey et al.<sup>[9]</sup> beobachtet wurde: es entstehen keine Oxirane, sondern Cyclopropanderivate (5) als cis/trans-Isomerengemische.

Mit 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on erhält man je nach Molverhältnis der Reaktionspartner glatt Mono- oder Bis-cyclopropylketone.

#### 2-Phenylloxiran (2a):

10.6 g (0.1 mol) Benzaldehyd und 0.5 g (1.35 mmol) TBAI werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit 100 ml 50-proz. wäßriger Natronlauge unterschichtet. Nach Zugabe von 20.4 g (0.1 mol) Trimethylsulfoniumjodid erwärmt man unter kräftigem Rühren 48 h auf 50°C, wobei das anfangs ungelöste Sulfoniumsalz verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Destillation ergibt 11 g (92%) (2a).

Eingegangen am 26. Juni 1973 [Z 885a]

- [1] C. M. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 195 (1971).
- [2] M. Makosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.
- [3] G. Joshi, N. Singh u. L. Pande, Tetrahedron Lett. 1972, 1461.
- [4] A. W. Herriott u. D. Picker, Tetrahedron Lett. 1972, 4521.
- [5] L. Skattebøl, G. Aziz Abskharoun u. T. Greibrokk, Tetrahedron Lett. 1973, 1367.
- [6] I. Tabushi, Z. Yoshida u. N. Takahashi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6670 (1970).
- [7] G. Märkl u. A. Merz, Synthesis 1973, 295.
- [8] P. B. D. De la Mare, D. J. Millen, J. G. Tillett u. D. Watson, J. Chem. Soc. 1963, 1619.
- [9] E. J. Corey u. M. Chaykowsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).

#### Phasentransfer-katalysierte Alkylierung von Alkoholen mit Dimethylsulfat im wäßrigen System

Von Andreas Merz<sup>[\*]</sup>

Alkohole lassen sich mit Dimethylsulfat nicht direkt, in Form ihrer Alkalimetallsalze nur schwer in ihre Methyl-

[\*] Dr. A. Merz  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31