

591, 628 nm;  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  (KBr): 2000, 1995, 1920  $\text{cm}^{-1}$ ]. Kleine Einkristalle für die Röntgen-Strukturanalyse erhielten wir durch mehrwöchiges Stehenlassen einer Lösung des Komplexes in *o*-Dichlorbenzol. Wie Abbildung 1 zeigt, enthält das zentrosymmetrische Molekül (4) oberhalb und unterhalb der Ebene des Porphyrinringes je eine  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe und in der Mitte des Zinnatoms. Überraschenderweise ist das Zinnatom mit den Rheniumatomen über je ein Carbid-Kohlenstoffatom verknüpft, das carbinähnlich an das Rhenium gebunden ist. Die Re—C1-Bindungslänge (1.75 Å) stimmt praktisch mit dem Re≡C-Abstand (1.747 Å) überein, der aus der Summe der Kovalenzradien [halber Re≡Re-Abstand (1.145 Å) in  $\text{Re}_2\text{Cl}_5 \cdot \{\text{MeS}(\text{CH}_2)\}_2\text{SMe}_2$ <sup>[4]</sup>] und halber C≡C-Abstand (0.603 Å)<sup>[5]</sup> in gewöhnlichen Acetylenen] berechnet werden kann. Die Sn—C1-Bindungslänge (2.14 Å) entspricht etwa der Länge der Sn—C-Einfachbindungen in  $\text{Me}_2\text{ClSnSC(S)NMe}_2$ <sup>[6]</sup> [2.17(5) und 2.20(5) Å]. Die Sn—C1≡Re-Gruppierung ist gewinkelt [ $138.5(8)^\circ$ ]; diesen Befund können wir noch nicht erklären. Die Winkel N1—Sn—C1 und N2—Sn—C1 betragen 89.4(5) bzw. 90.6(5)°. Der Porphyrinring ist innerhalb von 0.7 Å planar; Sn, N1, N2, N3 und N4 liegen in einer Ebene. Zwei Sn—N-Bindungslängen [2.07(2) Å] sind gleich, die Winkel N—Sn—N betragen 89.3(6) und 90.1(6)°, und die übrigen Bindungslängen und -winkel haben ebenfalls Werte im üblichen Bereich.

Ob sich (4) beim Erhitzen auf 180°C in (3) umwandelt oder nicht<sup>[7]</sup>, ist noch unklar.

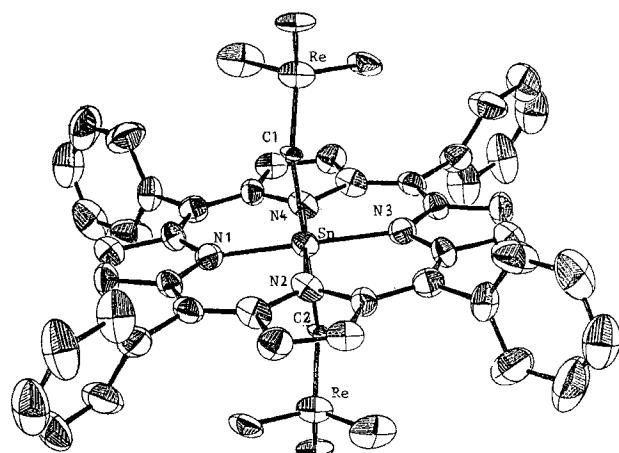


Abb. 1. Struktur des Carbido-Komplexes (4) [3].

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 129b]

- [1] S. Kato, I. Noda, M. Mizuta, Y. Itoh, Angew. Chem. 91, 84 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 1 (1979).
- [2] M. Tsutsui, C. P. Hrung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 3952 (1975).
- [3] Die Struktur wurde mit Schweratommethoden gelöst und für alle Atome außer H mit anisotropen Temperaturfaktoren bis  $R=0.084$  verfeinert:  $\text{Sn}(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{C}]_2 \cdot 2o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a=10.44(2)$ ,  $b=13.48(1)$ ,  $c=20.19(2)$  Å,  $\beta=110.8(1)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{exp}}=1.92$ ,  $\rho_{\text{ber}}=2.02$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo})=61.6$  cm $^{-1}$ . Diffraktometer mit monochromatisierter (Graphit)  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan.
- A. Ashida, The Universal Crystallographic Computing Program System-Osaka, the Computer Center, Osaka University 1973.
- [4] M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. A. Walton, J. Am. Chem. Soc. 88, 3866 (1966).
- [5] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca 1960.
- [6] N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 1601 (1970).
- [7] Wir konnten die Umwandlung von (4) in (3) beim Erhitzen auf 180°C in Gegenwart von überschüssigem  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  spektroskopisch nachweisen.

## Sechsach koordinierender Wasserstoff:

### Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ durch Einkristall-Neutronenbeugung<sup>[\*\*]</sup>

Von Donald W. Hart, Raymond G. Teller, Chiau-Yu Wei, Robert Bau, Giuliano Longoni, Stefano Campanella, Paolo Chini und Thomas F. Koetzle<sup>[\*]</sup>

H-Atome sind gewöhnlich in binären Metallhydriden auf oktaedrischen und/oder tetraedrischen Plätzen des Metall-Teilgitters anzutreffen<sup>[1a]</sup> und können auch Zwischengitterplätze niedrigerer Symmetrie besetzen<sup>[1b]</sup>. Bei kovalenten Komplexmolekülen gibt es hingegen nur wenige Beispiele für solche „Zwischengitter“-Hydridliganden<sup>[2]</sup>. Wir berichten über die erstmalige Charakterisierung eines sechsach koordinierenden H-Atoms im Inneren des Carbonylmetalliclusters  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  durch Neutronenbeugung am Einkristall.

Der anionische Komplex  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  ist durch Protonierung von  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  erhältlich, das bei der Pyrolyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Ethanol entsteht<sup>[3a]</sup>. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal des einzelnen H-Atoms wurde bei  $\delta=23.2$  gefunden<sup>[3b]</sup>, während für Hydridometallkomplexe üblicherweise  $\delta$ -Werte im Bereich von 0 bis –40 gemessen werden<sup>[4]</sup>. Diese anomale Tieffeldverschiebung ließ zunächst eine starke Wechselwirkung zwischen dem H-Atom und den CO-Liganden, ähnlich wie in  $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ <sup>[5]</sup>, vermuten.

Durch Ansäuern einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  mit konzentrierter Salzsäure und Umsetzung des dabei ausfallenden  $\text{K}[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]$  mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  her. Das IR-Spektrum dieser Verbindung (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weist Banden bei 2060 (w), 2005 (s), 1975 (ms) und 1830 (ms)  $\text{cm}^{-1}$  auf. Salze von  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  zersetzen sich in den meisten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur rasch zu einem Gemisch aus  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  und eventuell  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ; am stabilsten sind Lösungen in Diisopropyl-ether oder Dichlormethan.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a=17.922(3)$ ,  $b=17.524(4)$ ,  $c=16.329(8)$  Å,  $\beta=92.27(2)^\circ$ ,  $Z=4$  (Messung bei –193°C). Für die Neutronenbeugungsexperimente wurde ein Kristall von  $3.0 \times 2.2 \times 0.5$  mm verwendet [Brookhaven High Flux Beam Reactor,  $\lambda_n=1.0373(1)$  Å (KBr,  $a=6.6000$  Å), –193°C]. Zur Strukturbestimmung diente ein Modell, bei dem die Positionen der Nicht-H-Atome einer früheren Röntgenbeugungsanalyse entnommen und die der Phenyl-H-Atome berechnet wurden. Die Position des einzelnen H-Atoms im Anion ergab sich aus der Differenz-Fourier-Synthese. Verfeinerung [kleinste Fehlerquadrate ( $F^2$ ); für alle Atome des Anions mit anisotropen Temperaturfaktoren, für die als starr angesehenen Phenylringe mit individuellen isotropen Faktoren] führte zu  $R(F)=0.071$ ,  $R(wF)=0.042$ ,  $R(F^2)=0.107$  und  $R(wF^2)=0.081$ <sup>[6]</sup> [3574 Reflexe mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$ ].

[\*] Prof. Dr. R. Bau, Dr. D. W. Hart, Dr. R. G. Teller, C. Y. Wei  
Department of Chemistry, University of Southern California  
University Park, Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

Dr. G. Longoni  
Centro del CNR per la Sintesi e la Struttura dei Composti dei Metalli di Transizione nei Bassi Stati di Ossidazione  
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

Prof. Dr. P. Chini, Dr. S. Campanella  
Istituto di Chimica Generale dell'Università  
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

Dr. T. F. Koetzle  
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory  
Upton, N. Y. 11973 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy (Division of Basic Energy Sciences) und der National Science Foundation (Grant CHE-77-00360 an R. B.) unterstützt. Wir danken J. Henriques für experimentelle Mitarbeit.

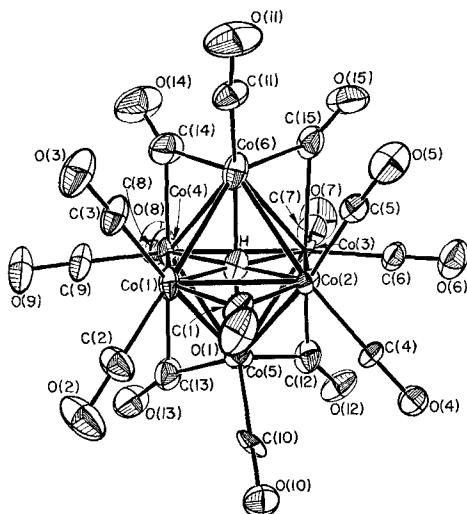


Abb. 1. Struktur des Anions  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ , in dessen Zentrum sich ein  $\mu_6$ -Hydridoligand befindet. Der Cluster hat annähernd  $C_{2v}$ -Symmetrie; zehn CO-Liganden sind terminal, vier als asymmetrische Brücke und einer als symmetrische Brücke gebunden. Die H—Co- und Co—Co-Abstände betragen im Mittel 1.82(1) bzw. 2.58(1) Å.

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das H-Atom in  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  nicht an den CO-Liganden lokalisiert, sondern in der Mitte des  $\text{Co}_6$ -Oktaeders [ $\text{H}—\text{Co}$ : 1.80(2), 1.80(2), 1.81(2), 1.81(2), 1.85(2), 1.87(2) Å], wodurch der Cluster [ $\text{Co}—\text{Co}$ : 2.50(2)–2.67(2) Å, Mittelwert 2.579(15) Å] anschwillt: in  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  beträgt der Mittelwert der Co—Co-Abstände nur 2.509(8) Å<sup>[7]</sup>. Für das eingeschlossene H-Atom resultiert ein scheinbarer Radius von  $1.82 - (2.58/2) = 0.53$  Å. Ein Strukturvergleich mit  $[\text{HNi}_{12}(\text{CO})_{21}]^{3-}$  und  $[\text{H}_2\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}]^{2-}$  zeigt, daß auch dort die Ni—Ni-Abstände für oktaedrische Hohlräume um 0.02–0.07 Å größer sind, wenn diese H-Atome enthalten<sup>[2b]</sup>.

Das Kation  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$  liegt im Salz des Cobaltclusters in gewinkelten Form<sup>[8]</sup> [ $\text{P}—\text{N}—\text{P}$ : 142.9(4)°] vor.

Die eingangs erwähnte  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung für  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  von  $\delta = 23.2$ <sup>[3b]</sup> läßt sich als mäßig breites Singulett bei  $-100^\circ\text{C}$  beobachten, wenn die Probe bei tiefer Temperatur in Aceton oder Dichlormethan gelöst wurde. Bei  $-70^\circ\text{C}$  erscheint noch ein breites Signal, das bei  $-50^\circ\text{C}$  verschwunden ist. Kühl man erneut auf  $-100^\circ\text{C}$ , so taucht das ursprüngliche Signal wieder auf. Der Befund<sup>[9]</sup>, daß das Signal ausbleibt, wenn die Probe in  $[\text{D}_6]$ -Aceton gelöst wurde, legt nahe, daß das H-Atom den Cluster verlassen hat und mit dem Solvens Austauschreaktionen eingegangen ist. Auch die einfache Protionierung von  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  und die umgekehrte Reaktion von  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  in Wasser, Methanol oder sogar Tetrahydrofuran<sup>[9]</sup> machen deutlich, daß das H-Atom leicht in seinen „Metallkäfig“ hinein- und wieder herauskommt. Diese Grenzsituation des „Zwischengitter“-Hydridliganden zwischen Festkörper einerseits und Lösung andererseits stimmt mit der Vorhersage überein, daß mit der Zahl der Hohlräume im Cluster die Stabilität solcher Hydride abnimmt<sup>[3b]</sup>.  $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$ , bei dem sich nach Röntgen-Strukturdaten<sup>[10]</sup> das H-Atom ebenfalls im Inneren des Clusters befinden sollte, zeigt ein  $^1\text{H-NMR}$ -Signal mit ähnlicher Tieffeldverschiebung ( $\delta = 16.4$ ), während die Signale größerer Komplexe im erwarteten Hochfeldbereich erscheinen: z. B.  $[\text{HNi}_{12}(\text{CO})_{21}]^{3-}$  ( $\delta = -24.0$ ),  $[\text{H}_2\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}]^{2-}$  ( $\delta = -18.0$ )<sup>[2b]</sup> sowie  $[\text{H}_2\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{3-}$  ( $\delta = -26.7$ ),  $[\text{H}_3\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  ( $\delta = -29.3$ )<sup>[2c]</sup>.

Weitere spektroskopische und kristallographische Untersuchungen sollten es ermöglichen, die NMR-Verschiebungen

von in Metallclustern eingebetteten Atomen zuverlässig mit Strukturinformationen zu korrelieren.

Eingegangen am 30. Oktober 1978 [Z. 125]

- [1] a) W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz: Metal Hydrides. Academic Press, New York 1968; b) F. Reidinger, J. J. Reilly, R. W. Stoermer in G. D. Mahan, W. J. Roth: Superionic Conductors. Plenum Press, New York 1976, S. 427.
- [2] a) A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 311 (1967); b) R. W. Broach, L. F. Dahl, G. Longoni, P. Chini, A. J. Schultz, J. M. Williams, Adv. Chem. Ser. 167, 93 (1978); c) V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 859; S. Martinengo, B. T. Heaton, R. J. Goodfellow, P. Chini, ibid. 1977, 39.
- [3] a) P. Chini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 29; b) P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, Adv. Chem. Ser. 167, 1 (1978).
- [4] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).
- [5] H. A. Hodali, D. F. Shriver, C. A. Ammlung, J. Am. Chem. Soc. 100, 5239 (1978).
- [6]  $R(F) = \sum |F_0 - |F_c|| / \sum |F_0|$ ;  $R(wF) = \{\sum w|F_0 - |F_c||^2 / \sum w|F_0|^2\}^{1/2}$ ;  $R(F^2) = \sum |F_0^2 - |F_c^2|| / \sum |F_0^2|$ ;  $R(wF^2) = \{\sum w|F_0^2 - |F_c^2||^2 / \sum w|F_0^2|\}^{1/2}$ . Gewichtung (w) umgekehrt proportional zur geschätzten Reflexvarianz.
- [7] V. Albano, P. Chini, V. Scatturin, J. Organomet. Chem. 15, 423 (1968). Die Unterschiede der Co—Co-Bindungslängen in  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  und  $[\text{HCo}(\text{CO})_{15}]^-$  dürften jedoch zum Teil auf die verschiedene Anordnung der Carbonylgruppen zurückzuführen sein.
- [8] Vgl. Literaturzitate in R. D. Wilson, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 7601 (1974).
- [9] D. W. Hart, R. G. Teller, C. Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini, T. F. Koetzle, noch unveröffentlicht.
- [10] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, P. Machin, M. McPartlin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 945.

## Ringöffnung von 5-(Brommethyl)-2-isoxazolinen zu $\beta,\gamma$ -Enoximen – ein neues Prinzip zur $\gamma$ -Substitution von Allylbromiden durch $\alpha$ -funktionalisierte Alkylgruppen<sup>\*\*</sup>

Von Volker Jäger, Hartmut Grund und Wilfried Schwab<sup>[\*]</sup>

2-Isoxazoline sind funktionalisierte Kohlenstoffgerüste, die aus Alken und Nitriloxid aufgebaut werden können. Synthetisch nutzbar wird diese Reaktion, wenn geeignete Methoden zur Ringspaltung zur Verfügung stehen<sup>[11]</sup>. Wir berichten hier über die reduktiv-eliminierende Ringöffnung von 5-(Brommethyl)- (3) und 5-(Iodomethyl)-2-isoxazolinen<sup>[21]</sup>, den Schlüsselschritt einer Sequenz zur kontrollierten  $\gamma$ -Substitution von Allylbromiden (1)<sup>[31]</sup> durch  $\alpha$ -funktionalisierte Alkylgruppen zu Produkten vom Typ (4)–(6).

5-(Brommethyl)-2-isoxazoline (3) sind aus (1) und Chloroxim als Quelle für Nitriloxide (2)<sup>[41]</sup> in guten Ausbeuten zugänglich (siehe Tabelle 1). Beim Behandeln von (3) [bei (3e) und (3f) nach Überführung in das Iodid] mit Zink oder Zink/Kupfer tritt Brom-Oximether-Spaltung zu  $\beta,\gamma$ -Enoximen (4) mit der durch (3) vorgegebenen Konfiguration ein. Naheliegende Folgereaktionen sind die Desoximierung zu (5)<sup>[51]</sup> und die Oxim-Reduktion zu (6), die eine Acylierungs- bzw.  $\alpha$ -Aminoalkylierungs-Sequenz komplettieren.

Die  $\beta,\gamma$ -Enone (5a) und (5b) wurden ohne nennenswerte Isomerisierung in  $\geq 70\%$  Ausbeute erhalten (siehe Tabelle 1); die Reaktion (4d)  $\rightarrow$  (5d) gelang bisher nicht, ebenso ließ

[\*] Dr. V. Jäger [+], Dr. H. Grund, Dipl.-Chem. W. Schwab  
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Synthesen mit Isoxazolinen, 7. Mitteilung; teilweise vorgetragen in Brüssel (21. Jan. 1977) und Marburg (4. Juli 1977); Teil der Dissertation von H. G. (1978) sowie W. S. (geplant). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 6. Mitteilung: [† a].