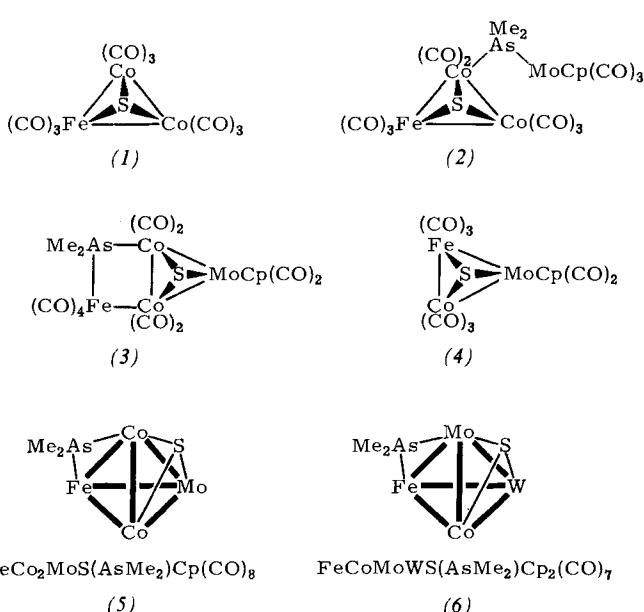


FeCoMoWS(AsMe₂)Cp₂(CO)₇, der erste Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen^[**]

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Die gezielte Synthese von Clustern steckt noch in den Anfängen^[1], und besonders bei heteronuclearen Clustern gibt es bisher nur wenige Darstellungswege, bei denen der Strategie mehr Bedeutung zukommt als dem Zufall^[2]. Wir fanden einen solchen Weg in dem Austausch von Carbonylcobalt-Gruppen durch andere Organometall-Fragmente^[3]. Als Ergebnis einer genaueren Untersuchung dieser Reaktion konnten wir jetzt zu einer neuen Verbindungsklasse vordringen und erstmals einen Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen synthetisieren.

Bei der Umwandlung^[3] des μ_3 -verbrückten Komplexes (1) in (4) ließ sich neben dem schon beschriebenen einfachen Substitutionsprodukt (2) noch eine weitere Zwischenstufe (3)^[4] isolieren. Daraus entstand unter milden Reaktionsbedingungen nicht nur durch Eliminierung der FeCoMo-Dreikerncluster (4), sondern auch durch Aggregation der FeCo₂Mo-Vierkerncluster mit dem Gerüst (5)^[5]. Eine entsprechende Reaktionssequenz beginnend mit (4) und der Organometall-Base Cp(CO)₃W—AsMe₂^[6] führte – wie geplant – zu dem im Titel genannten Vierkerncluster, dem wir das tetraedrische FeCoMoW-Gerüst (6) zuordnen^[7].



Die Zusammensetzung der Verbindung (6) ist durch vollständige Elementaranalyse und FD-Massenspektrum gesichert. Ihr ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Nichtäquivalenz der beiden AsCH₃-Gruppen durch zwei Signale bei $\delta=1.72$ und 1.74 sowie die beiden unterschiedlichen Cyclopentadienylliganden durch breite Signale bei $\delta=4.36$ und 4.86 an (Benzol, TMS int.). Die CO-Valenzschwingungsbanden (in Cyclohexan: 2003 m, 1987 vs, 1946 m, 1888 w, 1811 w, 1779 w, 1769 cm⁻¹ w) deuten auf terminale und verbrückende Carbonylliganden. Durch die Verschiedenheit aller Eckpunkte des Tetraedergerüsts ist (6) wie die Ausgangsverbindung (4) chiral.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. F. Richter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für das Massenspektrum danken wir Dr. K. Steinbach, Universität Marburg.

Die brückenbildenden Liganden AsMe₂ und S, die die gezielte Synthese von (6) ermöglichen, könnten bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften dieses neuartigen Vierkernclusters hinderlich sein, da sie die Metallatome „abschirmen“. Die Vielseitigkeit von (6) (jedes Metallatom auf andere Weise koordiniert, sechs verschiedene Metall-Metall-Bindungen) bietet dennoch genügend Anreiz, seine Reaktivität zu erforschen.

Arbeitsvorschrift

0.52 g (0.98 mmol) (4) und 0.43 g (0.98 mmol) Cp(CO)₃W—AsMe₂ werden in 20 ml Benzol 1 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen zur Trockne wird aus wenig Benzol/Hexan (1:1) bei -35°C kristallisiert: Ausbeute 0.35 g (42%) (6), schwarze Kristalle, $\text{Fp}=135^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 26. Februar 1979 [Z 220]

[1] H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977).

[2] W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, Adv. Organomet. Chem. 18, im Druck.

[3] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 915, 916 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 863, 864 (1978); J. Organomet. Chem. 166, C5 (1979).

[4] (3) wurde kristallographisch charakterisiert: monoklin, $P2_1/c$, $a=1576.1(7)$, $b=1136.9(2)$, $c=1346.0(4)$ pm, $\beta=93.91(3)^{\circ}$, 3137 unabhängige Reflexe, $R=0.041$.

[5] Die Moleküle von (5) haben im kristallinen Zustand drei CO-Brücken: triklin, $P\bar{1}$, $a=908.5(3)$, $b=1464.2(5)$, $c=862.0(4)$ pm, $\alpha=90.47(3)$, $\beta=101.45(3)$, $\gamma=72.70(3)^{\circ}$, 3015 unabhängige Reflexe, $R=0.069$.

[6] W. Malisch, M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 84 (1974).

[7] Die Struktur wurde in Analogie zu (5) zugeordnet. Eine Kristallstrukturbestimmung von (6) scheiterte bisher daran, daß die Kristalle im Röntgenstrahl (anscheinend ohne Zersetzung) amorph werden.

(Diazomethyl)cyclopropene – Synthese, Isomerisierung und Carbenreaktionen^[**]

Von Manfred Regitz, Annemarie Heydt und Bernd Weber^[*]

Einzelne elektrophile Substitutionsreaktionen am Kohlenstoff von Diazomethylverbindungen sind lange bekannt, so die Acylierung mit Carbonsäurechloriden^[1], die Verallgemeinerung dieser Reaktion (Halogenierung, Nitrierung, Metallierung und Alkylierung) gelang allerdings erst in den letzten Jahren^[2]. Die Einführung Hückel-aromatischer Kationen als Elektrophile eröffnet neue Perspektiven.

Modellreaktionen an den Diazomethylphosphorylverbindungen (3a) und (3b)^[3] in Dichlormethan/Triethylamin (Weg B) oder besser an deren Silberderivaten (2a) und (2b)^[3] in Acetonitril (Weg A) mit den Cyclopropenyliumsalzen (1a)^[4] und (1b)^[5] ergeben in hohen Ausbeuten die recht stabilen (Diazomethyl)cyclopropene (4a)–(4d)^[6], deren Konstitution durch IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten (siehe Tabelle 1) gesichert ist.

Eine Ausweitung des Substitutionsprinzips auf andere stabile Carbokationen zeichnet sich ab. So reagiert Tropyliumbromid (5) mit (2b) in Dichlormethan zu 7-[Diazo(diphenylphosphoryl)methyl]cycloheptatrien (6) [Ausbeute 70%; $\text{Fp}=94^{\circ}\text{C}$ (aus Ether); IR (KBr): 2070 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1190 cm⁻¹ (PO); ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta=2.60$ (q durch Überlagerung von 2 t, 1 H, ${}^3J_{\text{H}^1,\text{H}^7}={}^3J_{\text{H}^6,\text{P}}=6$ Hz)]. 1,3-Diphenylimidazoliniumchlorid (7) läßt sich entsprechend mit (3b) in Aceton-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. A. Heydt, Dr. B. Weber
Fachbereich Chemie der Universität
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] 34. Mitteilung der Reihe „Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden“. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 33. Mitteilung: M. Regitz, A. M. Tawfik, H. Heydt, Synthesis, im Druck.

tril/Triethylamin in 2-[Diazoo(diphenylphosphoryl)methyl]-1,3-diphenylimidazolidin (8) umwandeln [Ausbeute 43%; $F_p = 169^\circ\text{C}$ (aus Toluol); IR (KBr): 2080 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1190 cm^{-1} (PO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.50\text{--}4.20$ (m, 4H), 6.25 (d, 1H, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 6$ Hz)].

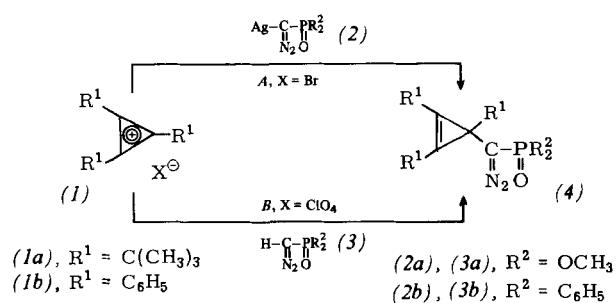
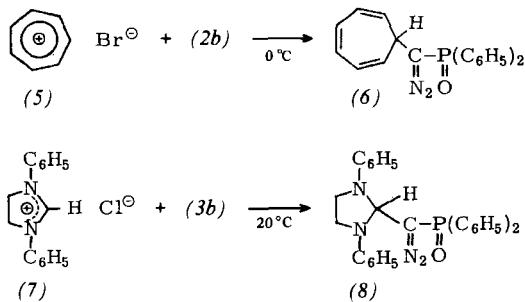


Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der (Diazomethyl)cyclopropene (4a)–(4d).

Verb.	R^1	R^2	Ausb. [%]	$\text{Fp} [\text{ }^\circ\text{C}]$	IR (KBr) $\text{C}=\text{N}_2 [\text{cm}^{-1}]$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int., δ -Werte)
	<i>A</i>	<i>B</i>		(Solvans)		
(4a)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	OCH_3	93	43	2060 Öl	0.97 (s, 9H), 1.25 (s, 18H), 3.70 (d, 6H, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz)
(4b)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5	68	90	2050 (Ether)	0.96 (s, 9H), 1.20 (s, 18H), 7.3–7.8 (m, 10H)
(4c)	C_6H_5	OCH_3	75	—	2070 (Ether)	3.48 (d, 6H, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz), 7.1–7.8 (m, 15H)
(4d)	C_6H_5	C_6H_5	62	47	131 (Essigester)	7.2–7.9 (m)

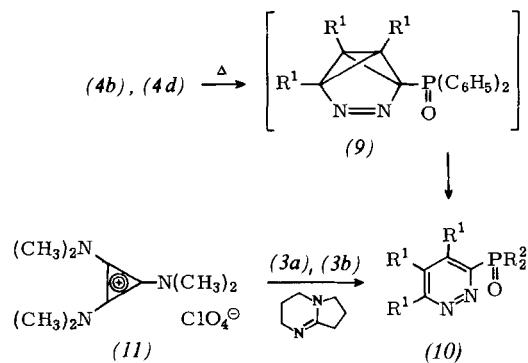
Erhitzt man die (Diazomethyl)cyclopropene (4b) und (4d) in Toluol, so gehen sie die neuartige Isomerisierung zu den Pyridazinen (10a) bzw. (10b) ein (siehe Tabelle 2). Möglicherweise tritt (9) als Zwischenstufe auf; eine synchrone Umwandlung (4)→(10) kann nicht ausgeschlossen werden.

Aus Tris(dimethylamino)cyclopropenium-perchlorat (11)^[7] und den Diazoverbindungen (3a) und (3b)^[3] entstehen in Gegenwart von 1,5-Diaza bicyclo[4.3.0]non-5-en (CH_2Cl_2 , 25 °C) ebenfalls Pyridazine [(10c) bzw. (10d)] (siehe Tabelle 2). Entsprechende (Diazomethyl)cyclopropene sind offenbar so labil, daß sie bereits bei Raumtemperatur isomerisieren^[8].

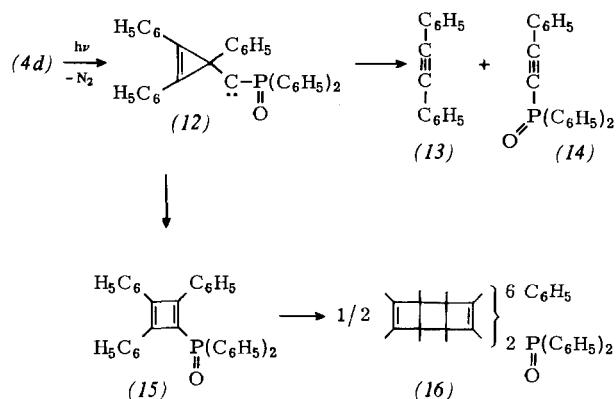


Bestrahlt man (4d) in Benzol, so entsteht das Carben (12), das teilweise in einer Art cheletroper Reaktion in die Acetyl-

lene (13) (Ausbeute 52%; $F_p = 58^\circ\text{C}$) und (14) (Ausbeute 49%; $F_p = 101^\circ\text{C}$) zerfällt und sich teilweise unter Ringer-



weiterung in das phosphorylierte Cyclobutadien (15) umlagert^[9], das zu (16) dimerisiert [Ausbeute 8%; $F_p = 349^\circ\text{C}$ (aus Benzol/Ether 2:1); MS (70 eV): $m/e = 961$ (M^+ , 5%), 760 ($M^+ - \text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 12%), 559 ($M^+ - 2\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 50%)]^[10]. Die Anordnung der Substituenten ist noch nicht bekannt.



Arbeitsvorschrift

Synthese von (4b), Weg A^[11]: Zur Suspension von 1.0 g (3 mmol) (2b)^[3] in 10 ml Acetonitril tropft man unter Stickstoff und Rühren bei 0 °C 1.5 g (5 mmol) (1a), $X = \text{Br}^{[5]}$ in 10 ml Acetonitril. Nach weiteren 3 h bei 20 °C und Zugabe von 30

Tabelle 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Pyridazine (10a)–(10d).

Verb.	R^1	R^2	Ausb. [%]	$\text{Fp} [\text{ }^\circ\text{C}]$ (Solvans)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int., δ -Werte)
(10a)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5	78	161 (Ether)	1.32, 1.47, 1.58 (jeweils s, 9H), 7.2–7.8 (m, 10H)
(10b)	C_6H_5	C_6H_5	49	226 (Benzol/Ether)	6.8–8.0 (m)
(10c)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	55	69 (Hexan)	2.80, 2.87, 2.95 (jeweils s, 6H), 3.90 (d, 6H, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz)
(10d)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_5	48	169 [a]	2.50, 2.80, 2.90 (jeweils s, 6H), 7.3–7.9 (m, 10H)

[a] Nach Säulenchromatographie.

ml Ether wird filtriert und im Vakuum eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes (1.3 g vom Fp=96 °C) an 100 g Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm (Säule 50×3 cm) mit 200 ml Essigester ergibt 0.9 g (68%) (4b) als gelbe Kristalle vom Fp=114 °C.

Synthese von (10a)^[11]: Die Lösung von 700 mg (4b) in 30 ml Toluol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt (Entfärbung) und eingedampft. Aufnehmen des Rückstandes in wenig Ether und Kühlen ergibt 550 mg (78%) (10a) vom Fp=161 °C (aus Ether).

Eingegangen am 22. März 1979,
ergänzt am 5. April 1979 [Z 238]

- [1] F. Arndt, B. Eisterl, W. Partale, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1364 (1927).
- [2] Übersicht: M. Regitz: Diazoalkane. Thieme, Stuttgart 1977, S. 235 ff.
- [3] (2a), (3a): D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem. 36, 1379 (1971); (2b), (3b): M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin, W. Anschütz, Justus Liebigs Ann. Chem. 748, 207 (1971).
- [4] J. Ciabattoni, E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. 91, 4766 (1969).
- [5] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacs, I. Murata, R. A. Peterson, J. Posner, J. Am. Chem. Soc. 87, 1326 (1965).
- [6] Bissher war (Tri-*tert*-butylcyclopropenyl)diaoessigsäure-methylester das einzige Beispiel dieser Stoffklasse; der Ester war aus (1a) und (Diazolithiomethyl)essigsäure-methylester erhalten worden: S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973). Die Reaktion läßt sich durch Alkylierung des Hg-Derivates wesentlich verbessern.
- [7] Z. Yoshida, Y. Tawara, J. Am. Chem. Soc. 93, 2574 (1971).
- [8] E. Konrath, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1979.
- [9] Für (Tri-*tert*-butylcyclopropenyl)methoxycarbonyl-carben ist eine derartige Umlagerung erwähnt [6]; wie wir fanden (A. Kud, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1979), entstehen daneben auch Acetylene.
- [10] G. Weise, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1978.
- [11] Die verwendeten Lösungsmittel müssen wasserfrei sein.

Homogenkatalytische Vinylierung von cyclischen Imiden und Lactamen zur Synthese von *N*-Vinylmonomeren

Von Ernst Bayer und Kurt Geckeler^[*]

N-Vinylverbindungen sind Ausgangsstoffe für wichtige Polymere, z. B. Poly(vinylpyrrolidonin)^[1]. Bequeme, allgemeine Synthesen für *N*-Vinylverbindungen waren aber bisher nicht bekannt.

Zur Herstellung von cycloaliphatischen *N*-Vinylimiden und -lactamen gibt es zwei wichtige Methoden: die Umsetzung der Imide und Lactame nach Reppe^[1] mit Acetylen bei erhöhtem Druck und die Eliminierung von Alkohol aus den *N*-(1-Alkoxyethyl)derivaten^[2]. Das Arbeiten unter Druck und bei höheren Temperaturen führt zu Nebenprodukten und erfordert besondere Sicherheitsvorkehrungen; das Eliminierungsverfahren hat vor allem den Nachteil, daß die Ausgangsverbindungen nur durch mehrstufige Synthese zugänglich sind.

Die Umvinylierung von stickstoffhaltigen Heterocyclen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersalzen ist beschrieben worden^[3–5]; bei dieser Methode ist ein Zusatz von Oleum notwendig. Außerdem hat diese Arbeitsweise den Nachteil, daß das Produkt säulenchromatographisch isoliert werden muß^[3, 5].

Versuche von Hopff et al., *N*-Vinylimide durch Umvinylierung mit Vinylacetat bei Raumtemperatur^[3] oder bei 72 °C^[4] darzustellen, verliefen beim Phthalimid und auch bei anderen Imiden negativ.

Wir haben gefunden, daß cyclische *N*-Vinylverbindungen (2) aus Imiden und Lactamen mit Vinylacetat in homogener Phase in einer Stufe und in hohen Ausbeuten entstehen, wenn Natrium-tetrachloropalladat als Katalysator verwendet wird (Tabelle 1). Die dargestellten Verbindungen (2)

wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie dünnenschichtchromatographisch identifiziert.

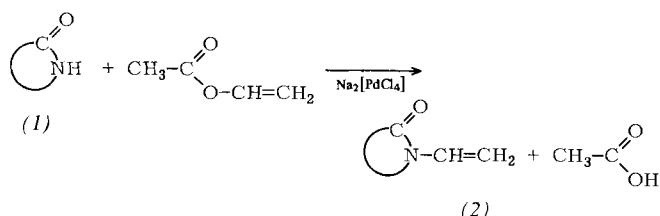


Tabelle 1. Synthetisierte *N*-Vinylmonomere (2).

(2) R=CH=CH ₂	Ausb. [%]	Reaktions- dauer [h]	Fp [°C]	Kp [°C/Torr] gef.	Lit.-Wert
(2a)	82	20	46	47–48 [6]	
(2b)	75	12	84	84 [2]	
(2c)	85	20	128/21	111/10 [7]	
(2d)	81	12	117	—	
(2e)	79	7	131	131–132 [3]	

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 20 mmol Imid oder Lactam (1) in 50 ml Vinylacetat gibt man unter Röhren 50 mg Na₂[PdCl₄] und erhitzt bei Feuchtigkeitsausschluß 4–20 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 200 mg Aktivkohle wird die Lösung 10 min geschüttelt, vom Feststoff abfiltriert und zur Entfernung der Lösungsmittel im Hochvakuum destilliert. Danach gibt man erneut die gleiche Menge an Katalysator und Reagens zu und wiederholt das Verfahren. Zur Isolierung der Vinylverbindung extrahiert man den Feststoff mit Ether oder Petrolether, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert das Produkt (2) um oder destilliert es.

Eingegangen am 5. März 1979 [Z 239]

- [1] W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 601, 135 (1956).
- [2] J. Furukawa, A. Onishi, T. Tsuruta, J. Org. Chem. 23, 672 (1958).
- [3] H. Hopff, U. Wyss, H. Lüssi, Helv. Chim. Acta 43, 135 (1960).
- [4] H. Hopff, G. Becker, Makromol. Chem. 133, 1 (1970).
- [5] G. Manecke, C. Rühl, Makromol. Chem. 180, 103 (1979).
- [6] W. E. Hanford, H. B. Stevenson, US-Pat. 2231905 (1941), du Pont.
- [7] W. Reppe, H. Krizkalla, O. Dornheim, R. Sauerbier, US-Pat. 2317804 (1943); Chem. Abstr. 37, 6057 (1943); O. F. Solomon, D. S. Vasilescu, V. Tararescu, J. Appl. Polymer Sci. 12, 1843 (1968).

Manganhaltige Heterocyclen mit λ^4 -Thia- λ^5 -phosphorbornadien-Grundgerüst^[1]

Von Ekkehard Lindner, Axel Rau und Sigurd Hoehnel^[*]

Metallhaltige Heterocyclen sind für organische Synthesen, insbesondere für katalytische Prozesse von Bedeutung^[2]. Auf der Suche nach neuen Wegen zu Metallacyclen mit Metall-

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. K. Geckeler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. A. Rau, Dipl.-Chem. S. Hoehnel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1