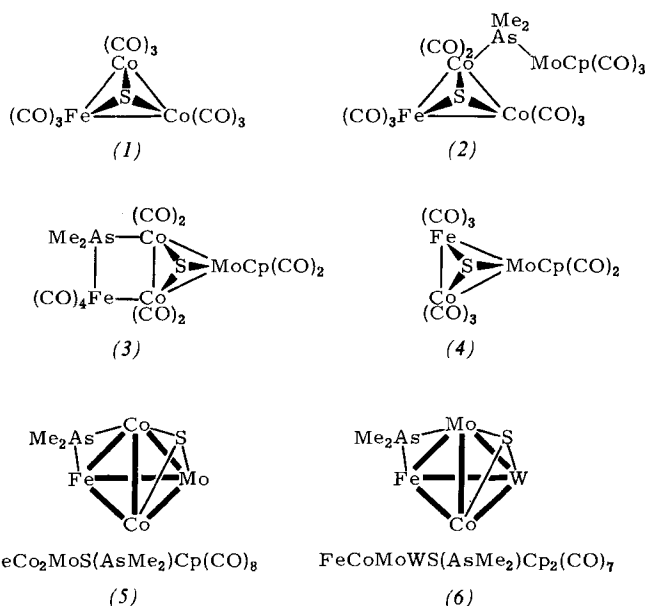


FeCoMoWS(AsMe₂)Cp₂(CO)₇, der erste Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen^[**]

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.

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, Fp = 135 °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, P2₁/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, P1, $a = 908.5(3)$, $b = 1464.2(5)$, $c = 862.0(4)$ 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 Cyclopropenyliliumsalzen (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-[Diazodiphenylphosphorylmethyl]cycloheptatrien (6) [Ausbeute 70%; Fp = 94 °C (aus Ether); IR (KBr): 2070 (C=N₂), 1190 cm⁻¹ (PO); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.60$ (q durch Überlagerung von 2t, 1H, ³J_{H^{1a},H⁷} = ³J_{H⁶,P} = 6 Hz)]. 1,3-Diphenylimidazoliumchlorid (7) läßt sich entsprechend mit (3b) in Acetonitril

[*] 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.

[*] 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.