

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2), (3), (7)–(18). Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Analysenwerte und massenspektroskopische Daten. $^1\text{H-NMR}$: δ -Werte; IR: ν_{CO} ; UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$, in Cyclohexan.

- (2): 53%, Fp = 180 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4.80 (s, 2H), 4.60 (s, 5H), 0.40 (s, 18H); IR (CCl_4): 1580 cm^{-1}

(3): 17%; Fp = 88 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4.94 (d, J = 1 Hz, 1H), 4.72 (s, 5H), 4.36 (d, J = 1 Hz, 1H), 0.46 (s, 9H), 0.19 (s, 9H); IR (CCl_4): 1591 cm^{-1}

(7): 73%; Fp = 236 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4.53 (s, 5H), 2.20 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 0.53 (s, 18H); IR (CHCl_3): 1567, 1544 cm^{-1}

(8): 61%; Fp = 256 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4.53 (s, 5H), 2.40–1.83 (m, 6H), 0.60 (s, 18H); IR (CHCl_3): 1566, 1544 cm^{-1}

(9): 6%; Fp = 238 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4.60 (s, 5H), 2.92 (AA'BB', m, 4H), 0.53 (s, 18H); IR (CHCl_3): 1559, 1536 cm^{-1}

(10): gelbe Kristalle; $T_{\text{Dimerisierung}} = 37$ °C; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 7.27 (s, 2H), 0.14 (s, 18H); IR (CCl_4): 1698 cm^{-1} ; UV 387 (2.88) nm, 405 sh (2.83), 435 sh (2.58)

(11): gelbe Nadeln; Fp = 74 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 2.53 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 0.52 (s, 18H); IR (CHCl_3): 1678 cm^{-1} ; UV 441 (2.86), 444 sh (2.70)

(12): gelbe Nadeln; Fp = 27 °C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 2.30 (t, J = 6 Hz, 4H), 1.67 (quin, J = 6 Hz, 2H), 0.50 (s, 18H); IR (CHCl_3): 1683 cm^{-1} ; UV 396 (2.91)

(13): fluoreszierendes gelbes Öl; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 2.90 (s, 4H), 0.43 (s, 18H); IR (CHCl_3): 1681 cm^{-1} ; UV 393 (3.12)

(14): Fp = 84 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 7.08 (d, J = 3 Hz, 1H), 6.03 (d, J = 6 Hz, 1H), 5.71 (d, J = 6 Hz, 1H), 3.07 (d, J = 3 Hz, 1H), 0.25 (s, 9H), 0.18 (s, 9H), 0.08 (s, 9H), 0.02 (s, 9H); IR (CCl_4): 1750, 1675 cm^{-1}

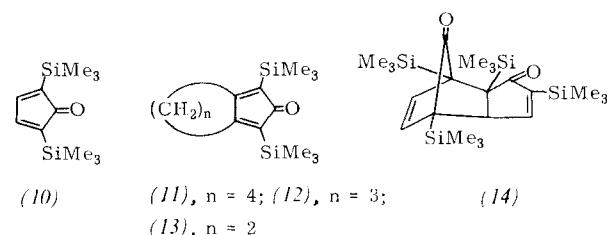
(15): orangefarbene Kristalle; Fp = 52 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.15 (s, 5H), 5.08 (AA' m, 2H), 4.49 (BB' m, 2H), 2.38 (s, 2H); IR (NaCl): 3407 (ν_{OH}), 1528 cm^{-1}

(16): karminrote Kristalle; Fp = 82 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.80 (s, 5H), 4.20 (s, 2H), 2.27 (m, 4H), 1.77 (m, 4H); IR (CHCl_3): 3696 (ν_{OH}), 1570 cm^{-1}

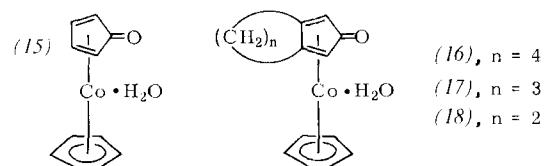
(17): karminrote Kristalle; Fp = 182 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.90 (s, 5H), 4.43 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 2.40 (m, 6H); IR (CHCl_3): 3672 (ν_{OH}), 1562 cm^{-1}

(18): karminrote Kristalle; Fp = 134 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.03 (s, 5H), 4.53 (s, 2H), 3.25 (m, 4H); IR (CHCl_3): 1568 cm^{-1}

Die unbekannten Stammverbindungen der Cycloalkan-anellierten Cyclopentadienone (2) und (7)-(9) sind von theoretischem Interesse, da man vorhersagen kann, daß ihr Dimerisierungsbestreben infolge steigender Spannung in den



Diels-Alder-Addukten abnehmen sollte. Die Behandlung von (2) und (7)-(9) mit Benzyltrimethylammoniumfluorid (THF, 2 Äquivalente Ethanol, Rückflußkochen) ergab die hydratisierten Komplexe (15)-(18) (Tabelle 1) in 70–80% Ausbeute. Während die oxidative Dekomplexierung von (16) und (17) die entsprechenden Cyclopentadienon-Dimere lieferte, führte sie bei (18) zu einem Acetonitriladdukt von bisher unbekannter Struktur. Dies bestätigt die Vermutung, daß unkomplexiertes Bicyclo[3.2.0]hepta-1(5),4-dien-3-on zwar nicht dimerisiert, ansonsten aber sehr reaktiv ist.



Arbeitsvorschrift

η^4 -Cyclopentadienon-(η^5 -C₅H₅)Co-Komplexe (2), (3), (7), (8): 17 mmol (1), 6 mmol (4) oder 6 mmol (5) wurden mit 3

mmol ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co(CO)₂ in 250 ml wasserfreiem, entgastem THF bei -20 °C 5.5 h mit einer Hanovia-Hg-Mitteldrucklampe (679 Å36) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und das Rohprodukt chromatographiert (neutrales Al₂O₃, Alfa CAMAG 95 + %, -60 mesh, desaktiviert mit 4.5% H₂O); unumgesetzte Alkine wurden mit Pentan, die Produkte mit Ether eluiert. Umkristallisation aus Ether/Pentan lieferte reine Produkte.

Oxidative Entmetallierung zu (10)–(13): Eine 2.5×10^{-2} M Lösung der Komplexe (2), (7), (8) oder (9) in Acetonitril wurde bei 0°C mit dem gleichen Volumen *n*-Pentan überschichtet und unter Rühren mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (1.5 Äquiv.) umgesetzt. Nach 30 min wurde die gelbe Pentanphase dekantiert und erneut kaltes Pentan hinzugegeben. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die Kohlenwasserstoffphase farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und das Produkt entweder sublimiert ($10^\circ\text{C}/0.025$ Torr; -10°C Kühlfinger) oder umkristallisiert (*n*-Pentan).

Eingegangen am 22. September 1980 [Z 635]

- [1] R. A. Ellison, Synthesis 1973, 397; P. Prempee, T. Siwapinyoyos, C. Thebtaranonth, Y. Thebtaranonth, Tetrahedron Lett. 1980, 1169; A. E. Greene, J.-P. Deprés, J. Am. Chem. Soc. 101, 4003 (1979); B. M. Trost, D. M. T. Chan, ibid. 101, 6429 (1979), zit. Lit.
 - [2] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. J. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965); G. Maier, R. Boßlett, Tetrahedron Lett. 1972, 1025; O. L. Chapman, C. L. McIntosh, Chem. Commun. 1971, 770.
 - [3] W. Hübel in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls. Wiley, New York 1968. Vol. I, S. 273; P. Pino, G. Braca in Vol. II (1977), S. 419.
 - [4] Je nach den Bedingungen reagiert $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Alkinen chemoselektiv zu cyclischen Dimeren, Biscarbín-Clustern, $\eta^4\text{-Cyclohexadien}$ - und $\eta^4\text{-Cyclobutadien}$ -komplexen: R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 102, 5245, 5253 (1980); E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, ibid. 102, 4839 (1980); J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 92, 570 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 559 (1980); K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, noch unveröffentlicht.
 - [5] R. Breslow, M. Oda, T. Sugimoto, J. Am. Chem. Soc. 96, 1639 (1974); R. S. Macomber, J. Org. Chem. 38, 816 (1973).
 - [6] G. Stork, B. Ganem, J. Am. Chem. Soc. 95, 6152 (1973); R. K. Boeckman, ibid. 95, 6867 (1973); 96, 6179 (1974); G. Stork, T. Singh, ibid. 96, 6181 (1974).
 - [7] R. Y. S. Tan, R. A. Russell, R. N. Warren, Tetrahedron Lett. 1979, 5031.

Polymetall-Komplexe:
Komplexierung von Cluster-Dreiecken
durch den Liganden $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ („Tripod“) []**

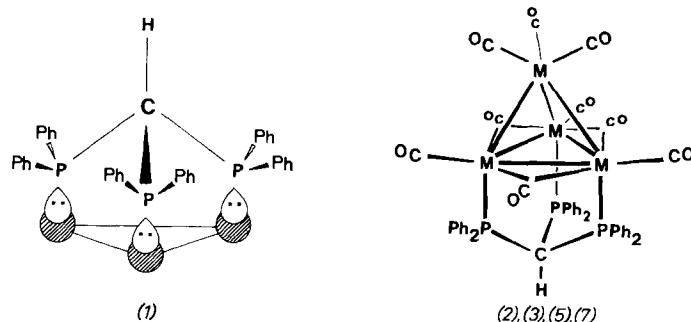
Von *Anita A. Arduini, Ali A. Bahsoun, John A. Osborn*
und *Christian Voelker^[*]*

Allgemeine Strategien zur Synthese von Multimetall-Komplexen sind von großem Interesse, jedoch kaum systematisch entwickelt worden^[1]. Unser Plan war, mehrere Metallatome in enger Nachbarschaft durch entsprechend konstruierte mehrzähnige Liganden zu binden. Um insbesondere die Anordnung von Metallatomen in Dreiecken, die häufig Bauelemente von Metall-Clustern sind, zu stabilisieren, synthetisierten wir „dreifüßige“ Liganden $RC(L^1L^2L^3)$, in denen L^1 , L^2 und L^3 Donorgruppen wie PR_2 , AsR_2 oder SR_2 sind^[2]. Das Modell zeigt, daß der Winkel zwischen den „Füßen“ des „Tripod“-Liganden (*1*) die gleichzeitige Bindung von drei Metallatomen begünstigt; für andere Tripod-Liganden ist die Chelatisierung nur eines Metallatoms charakteristisch^[3]. Die leicht zu synthetisierende^[4] Musterverbindung dieses Ligandentyps, $HC(PPh_3)_3$ (*1*) („Tripod“), komplexiert

[*] Prof. Dr. J. A. Osborn, Dr. A. A. Arduini, Dr. A. A. Bahsoun, C. Voelker
Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et de Catalyse
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (ERA 721) und A.T.P. N° 4095 (Catalyse Homogène) unterstützt.

tatsächlich drei benachbarte Metallatome an Clusteroberflächen, und sie kann auch zum stufenweisen Aufbau von Clustern benutzt werden^[5].



Tetraedrische Cluster des Typs $M_4(CO)_{12}$, bei denen keine stereochemischen Probleme bei der Substitution zu erwarten waren^[6], ergaben mit (1) ohne Schwierigkeiten in nahezu quantitativer Ausbeute die Produkte (2)–(7) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige spektroskopische Eigenschaften der Komplexe $M_4(CO)_n$ (tripod) [a].

M_4	Farbe	IR (ν_{CO} [cm^{-1}], CH_2Cl_2)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR S (rel. H_3PO_4)
(2) Co_4	grün	2050 s, 2000 s, 1975 s, 1780 m	44.3 (s)
(3) Rh_4	tiefrot	2060 s, 2010 vs, 1990 s, 1805 s	18.0 (1, m), 14.4 (1, m), $J_{Rh-P} = 133 \text{ Hz}$
(4) Ir_4	gelb	2060 s, 2010 vs, 1970 s, 1950 m	–39.1 (s)
(5) Co_2Rh_2	violett	2040 s, 2005 vs, 1985 s, 1845 w, 1805 m, 1785 m	33.0 (1, br), 29.0 (1, d), 25.2 (1, d), $J_{Rh-P} = 137 \text{ Hz}$
(6) H_4Ru_4	tiefrot	2065 s, 2015 s, 2000 s, 1960 w, br, 1940 w, br	35.9 (s)
(7) HFeCo_3	tiefviolett	2045 s, 2035 s, 2010 vs, 1970 w, 1930 m, 1810 s, 1780 s	44.5 (br)

[a] Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

In den symmetrischen Komplexen (C_{3v}) ist der „Tripod“-Ligand entweder wie in (2), (3), (5) und (7) an Carbonylüberbrückte, aus Metallatomen gebildete Dreiecke gebunden oder wie in (4) und (6) an Metallatom-Dreiecke mit terminalen Carbonylgruppen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von (3) sind auch bei 70°C noch keine Carbonylaustauschprozesse zu erkennen („merry-go-round“ oder andere^[7a]); in $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ lassen sie sich erst bei -65°C soweit einfrieren, daß man sie NMR-spektroskopisch beobachten kann^[7b]. ^{13}CO verteilt sich jedoch in (3) statistisch über alle Positionen, d. h. auf der chemischen Zeitskala verläuft der Austausch schnell.

In den zu (5) und (7) führenden Reaktionen hat der Ligand nur eine der beiden verschiedenen Seiten komplexiert, z. B. in (5) CoRh_2 und nicht Co_2Rh .

Die neuen, gespannten Cluster fragmentieren nicht so leicht wie ihre Stammverbindungen – eine Beobachtung, die bei Multimetall-katalysierten Prozessen von Bedeutung sein kann^[8]. In siedendem Toluol erhält man z. B. aus (2) ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen $(\pi\text{-Toluol})\text{Co}_4(\text{CO})_6$ (tripod)^[9] in quantitativer Ausbeute^[10]. (2) und (3) können auch 18 h unter 30 bar CO in Toluol ohne Veränderung auf 100°C erhitzen; unter diesen Bedingungen sind die Stammkomplexe und ihre Phosphan-Derivate instabil^[11].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 0.30 g (0.53 mmol) (1) in 30 ml Toluol wird innerhalb 1 h unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 0.38 g (0.51 mmol) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ in Hexan getropft. Unter Ar wird die Reaktionsmischung ca. 6 h gerührt. Der tiefrote Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 25 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan ergibt 0.5 g (80%) tiefrotes (3).

Eingegangen am 4. August 1980 [Z 636 a]

- [1] Übersicht: H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978); eines der seltenen Beispiele einer geplanten Clustersynthese: F. Richter, H. Vahrenkamp, ibid. 91, 566 (1979) bzw. 18, 531 (1979).
- [2] Siehe J. J. de Boer, J. A. van Doorn, C. Masters, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1005; H. H. Karsch, U. Schubert, D. Neugebauer, Angew. Chem. 91, 518 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 484 (1979).
- [3] Siehe P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, Inorg. Chem. 15, 2768 (1976); K. D. Tan, R. Uriarte, T. J. Mazane, D. W. Meek, J. Am. Chem. Soc. 101, 6614 (1979); J. Ellermann, H. A. Lindner, M. Moll, Chem. Ber. 112, 3441 (1979).
- [4] K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970); wir haben (1) zusätzlich durch ein Massenspektrum ($m/e = 568, M^{+}$) und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in Toluol, $\delta = -9.4$, bezogen auf H_3PO_4) charakterisiert.
- [5] J. A. Osborn, G. Stanley, Angew. Chem. 92, 1059 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).
- [6] Masters et al. [2] und wir fanden mit dem Liganden $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{PnBu}_2)_3$ bzw. (1), daß $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ nur schlechte Ausbeuten an Clustern mit „Kappen“ ergibt. Wir führen dies darauf zurück, daß Komplexe $M_3(\text{CO})_{12}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) in der Regel äquatorial substituiert werden, bei unseren Reaktionen aber eine axiale Substitution notwendig ist.
- [7] a) E. Band, E. L. Muettteries, Chem. Rev. 78, 639 (1978); b) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Norton, F. A. Cotton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 807.
- [8] E. L. Muettteries, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, Chem. Rev. 79, 91 (1979).
- [9] Die Röntgen-Strukturanalyse von $(\pi\text{-Toluol})\text{Co}_4(\text{CO})_6$ (tripod) bestätigt die vorgeschlagene Struktur (J. J. Bonnet, unveröffentlicht).
- [10] G. Bor, G. Sbrignadello, F. Marcati, J. Organomet. Chem. 46, 357 (1972); J. V. Khand, G. R. Know, P. L. Pauson, W. E. Watts, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1973, 975; I. Sisak, C. Sisak, F. Ungvary, G. Palyi, L. Marko, J. Organomet. Chem. 90, 77 (1975).
- [11] R. Whymann, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1375.

Templat-Synthese von Clustern mit dem Liganden $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ („Tripod“): $\text{Ni}_3(\text{CO})_6$ (tripod)^[**]

Von John A. Osborn und George G. Stanley^[*]

Wir berichteten über die ungewöhnlichen Eigenschaften des Liganden $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ (1) („Tripod“)^[1], der gleichzeitig drei benachbarte Metallatome binden kann. Diese Besonderheit ermöglicht es, auf einfache Art dreikernige Cluster aus einkernigen Komplexen zu synthetisieren.

(1) reagiert mit überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zum schwach orangefarbenen Feststoff $\text{Ni}_3(\text{CO})_6$ (tripod) (5)^[2]. Diese neue Verbindung hat C_{3v} -Symmetrie, und sie ist der erste dreikernige Nickel(0)-Komplex; die einzigen anderen charakterisierten Nickel(0)-Cluster sind $\text{Ni}_4(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3]_4$ ^[3a] und $\text{Ni}_4(\text{CNR})_7$ ^[3b].

Die zu (5) führende Reaktion wurde IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich, daß nach Zugabe von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu (1) zunächst zwei Tripod-enthaltende Spezies gebildet werden: $\text{Ni}(\text{CO})_2$ (tripod) (2)^[2] und $\text{Ni}_2(\text{CO})_5$ (tripod) (3)^[2]. Im einkernigen Komplex (2), der auch unabhängig synthetisiert wurde, fungiert (1) als zweizähniger Ligand an einem Metallatom^[4]. Das Dimer (3), das

[*] Prof. Dr. J. A. Osborn, Dr. G. G. Stanley
Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et de Catalyse
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (ERA 721) und A.T.P. N° 4095 (Catalyse Homogène) sowie von der GRE-CO unterstützt. G. G. S. erhielt ein NATO-Stipendium.