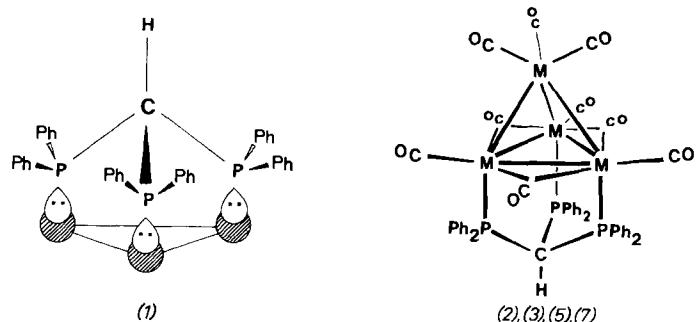


tatsächlich drei benachbarte Metallatome an Clusteroberflächen, und sie kann auch zum stufenweisen Aufbau von Clustern benutzt werden<sup>[5]</sup>.



Tetraedrische Cluster des Typs  $M_4(CO)_{12}$ , bei denen keine stereochemischen Probleme bei der Substitution zu erwarten waren<sup>[6]</sup>, 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 ( $\nu_{CO}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ], $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR $S$ (rel. $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
(2) $\text{Co}_4$	grün	2050 s, 2000 s, 1975 s, 1780 m	44.3 (s)
(3) $\text{Rh}_4$	tiefrot	2060 s, 2010 vs, 1990 s, 1805 s	18.0 (1, m), 14.4 (1, m), $J_{Rh-P} = 133 \text{ Hz}$
(4) $\text{Ir}_4$	gelb	2060 s, 2010 vs, 1970 s, 1950 m	–39.1 (s)
(5) $\text{Co}_2\text{Rh}_2$	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) $\text{H}_4\text{Ru}_4$	tiefrot	2065 s, 2015 s, 2000 s, 1960 w, br, 1940 w, br	35.9 (s)
(7) $\text{HFeCo}_3$	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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (3) sind auch bei  $70^\circ\text{C}$  noch keine Carbonylaustauschprozesse zu erkennen („merry-go-round“ oder andere<sup>[7a]</sup>); in  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  lassen sie sich erst bei  $-65^\circ\text{C}$  soweit einfrieren, daß man sie NMR-spektroskopisch beobachten kann<sup>[7b]</sup>.  $^{13}\text{CO}$  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)  $\text{CoRh}_2$  und nicht  $\text{Co}_2\text{Rh}$ .

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

### 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 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)<sup>[\*\*]</sup>

Von John A. Osborn und George G. Stanley<sup>[\*]</sup>

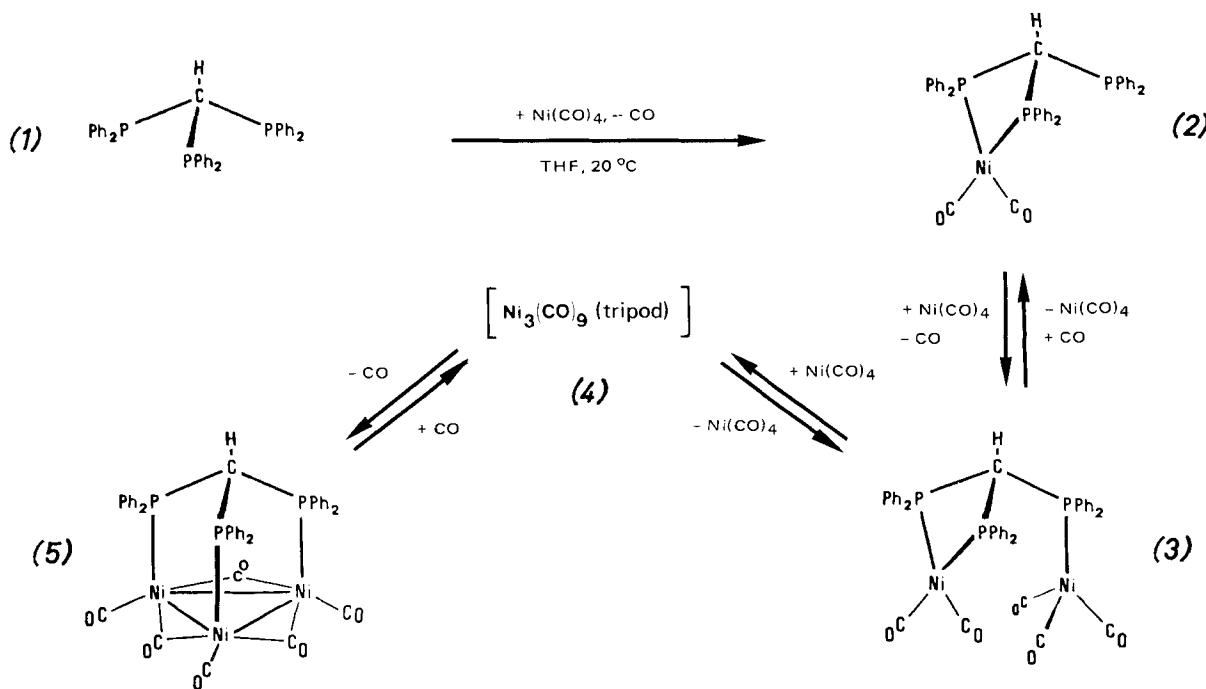
Wir berichteten über die ungewöhnlichen Eigenschaften des Liganden  $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$  (1) („Tripod“)<sup>[1]</sup>, der gleichzeitig drei benachbarte Metallatome binden kann. Diese Besonderheit ermöglicht es, auf einfache Art dreikernige Cluster aus einkernigen Komplexen zu synthetisieren.

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

Die zu (5) führende Reaktion wurde IR- und  $^{31}\text{P}$ -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)<sup>[2]</sup> und  $\text{Ni}_2(\text{CO})_5$ (tripod) (3)<sup>[2]</sup>. Im einkernigen Komplex (2), der auch unabhängig synthetisiert wurde, fungiert (1) als zweizähniger Ligand an einem Metallatom<sup>[4]</sup>. 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.



durch Angriff von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  an der freien Diphenylphosphinylgruppe von (2) entsteht, wurde noch nicht isoliert<sup>[2]</sup>. Charakteristisch für (3) ist die Überlagerung der von den  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ - und  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Einheiten herrührenden IR-Banden; dies ist mit der Abwesenheit einer  $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindung in Einklang. Dreikernige Komplexe werden paradoxerweise erst beobachtet, wenn im Überschuß vorhandenes  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und bei der Reaktion freiwerdendes Carbonmonoxid im Vakuum abgezogen werden. Solange es nicht entfernt wird, verschiebt das bei der Bildung von (2) und (3) freigesetzte CO das Gleichgewicht zwischen den Nickel-Spezies zuungunsten der dreikernigen Komplexe; gleichzeitig wird auch die Dissoziation von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zurückgedrängt. Die dabei entstehende reaktive Spezies  $\text{Ni}(\text{CO})_3$  ist aber notwendig, um das Chelat (3) in den dreikernigen Komplex (4) umzuwandeln<sup>[5]</sup>. Die Decarbonylierung von (4) im Vakuum führt unter Knüpfung dreier  $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindungen zu (5). Mit CO lässt sich (5) wieder in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und (2) spalten – ein Verhalten, das auch anionische Carbylnickel-Cluster zeigen<sup>[6]</sup>.

Es erscheint naheliegend, daß die Ausweitung dieses Syntheseprinzips auf die Herstellung von gemischten Metallsystemen und vielkernigen Clustern möglich ist.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff durchgeführt. Eine Lösung von 2.5 g (4.4 mmol) (1) in 160 ml Tetrahydrofuran (THF) wird bei  $25^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 22 g (130 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in 30 ml THF gegeben. Unter sofortiger schwacher Gelbfärbung entweicht CO. Durch Zugabe von Hexan läßt sich (2) ausfällen. Alternativ kann man die Reaktionslösung im Vakuum auf das halbe Volumen einengen<sup>[7]</sup>. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert und aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert; Ausbeute 2.0 g (50%) (5).

Eingegangen am 4. August 1980 [Z 636 b]

- [1] A. A. Arduini, A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, C. Voelker, Angew. Chem. 92, 1058 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).
- [2] (2): schwachgelber Feststoff; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1998 s, 1939 s,  $\nu_{\text{CO}}$ ;  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ :  $\delta = -21.8$  (t, 1P), +30.5 (d, 2P,  $J_{\text{P-P}} = 20$  Hz); (3): IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2070 m, 2040 m, 2000 s, 1940 s  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$ ;  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ :  $\delta = +34.3$  (t, 1P), +43.8 (d, 2P,  $J_{\text{P-P}} = 4$  Hz); (5): IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2040 m, 2010 s, 1855 m, 1830 m  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$ ;  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ :  $\delta = 31.7$  (s).
- [3] a) M. J. Bennet, F. A. Cotton, B. H. Winguist, J. Am. Chem. Soc. 89, 5306 (1967); b) E. L. Muettteries, E. Band, A. Kokorin, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, Inorg. Chem. 19, 1552 (1980).

[4] Die Lage der  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingung im IR-Spektrum von (2) ist fast identisch mit der in  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ ; siehe G. R. Van Hecke, W. Horrocks, Inorg. Chem. 5, 1960 (1966).

[5] Ein schwachgelber Komplex kann zwar ausgefällt, aber nicht rein erhalten werden. Das IR-Spektrum des Feststoffs zeigt Banden terminaler Carbonylgruppen bei  $2060$  und  $1970 \text{ cm}^{-1}$ ; löst man ihn in Dichlormethan und registriert dann erneut ein Spektrum, so sind diese Banden verschwunden, und es sind Banden zu beobachten, die von (2), (3) und (5) und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  herrühren. Nach diesen Befunden könnte  $\text{Ni}_3(\text{CO})_n$  (tripod),  $n=8$  oder  $9$  [vgl. (4)] als Zwischenstufe auftreten.

[6] G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, J. Organomet. Chem. 174, C 41 (1979).

[7]  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wird in einer mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlten Falle aufgefangen, in der Brom vorgelegt ist. Beim Erwärmen entstehen  $\text{NiBr}_2 + 4\text{CO}$ ; da die Reaktion stark exotherm verläuft, sollte bei größeren Mengen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  vorsichtig vorgegangen werden.

#### Ein photochemischer Weg zu ( $\pm$ )-Östron<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard Quinkert, Wolf-Dietrich Weber,  
Ulrich Schwartz und Gerd Dürner<sup>[†]</sup>

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Östron (1), R = H, ist ein attraktives Syntheseziel. Wege dorthin sind verlockend, wenn sie der chemischen Synthese methodologisches Neuland erschließen. Wir berichten hier<sup>[1]</sup> über eine konvergente Steroidsynthese nach dem Aufbau-prinzip A + D → AD → ABCD (Schema 1).

Im Mittelpunkt der Konzeption steht der Phototransient *rac*-(5). Er reagiert in intramolekularer [4+2]-Cycloaddition<sup>[2]</sup> zum Steroid *rac*-(3), das durch Dehydratisierung, Hydrierung und Etherspaltung *rac*-(1), R = H, bildet. Das kinetisch instabile *o*-Chinodimethan-Derivat *rac*-(5) ist durch regioselektive Elektronenanregung und Photoenolisierung<sup>[3]</sup> der Schlüsselverbindung *rac*-(10) zugänglich. Das Michael-

[†] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. W.-D. Weber, Dr. U. Schwartz, Dr. G. Dürner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] 21. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. Die Damen Marlies Dürr und Gabriele Stracke haben zur Optimierung der Reaktionsschritte beigetragen. – 20. Zuschrift: G. Quinkert, F. Cech, E. Kleiner, D. Rehm, Angew. Chem. 91, 585 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 557 (1979).