

CO-Gruppen zeigen. Die CO-Valenzschwingungen weisen (1) (in  $C_6H_{12}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2126 vw, 2069 s, 2056 sh, 2050 vs, 2018 w, 2005 w, 1820 w) als ein Homologes von  $\text{OsCo}_2(\text{CO})_{11}$  mit einem verbrückenden Carbonylliganden<sup>[3]</sup> aus. Für (2) (in  $C_6H_{12}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2103 vw, 2068 vs, 2050 vs, 2035 m, 2025 s, 1922 sh, 1895 w, 1843 w) zeigen sie ebenfalls CO-Brücken an, geben aber keine weitere Strukturinformation. Deshalb wurde die Struktur von (2) kristallographisch bestimmt<sup>[4]</sup>. Abbildung 1 zeigt die dabei gefundene deformierte Ru<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>-Tetraederanordnung mit unsymmetrischer Verteilung terminaler und brückenbildender CO-Liganden, die sich nur bedingt mit derjenigen in  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ <sup>[5]</sup> oder  $\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}$ <sup>[6]</sup> in Beziehung setzen läßt. Das von den O-Atomen der CO-Gruppen aufgespannte Polyeder ist jedoch das [13]-Polyeder geringster Energie<sup>[7]</sup>. Die Struktur von (2) entspricht damit der Erkenntnis, daß eher die räumliche Verteilung der Liganden als die Lokalisation von Bindungsbeziehungen für die Struktur vieler Mehrkern-Carbonylkomplexe bestimmend ist<sup>[7,8]</sup>.

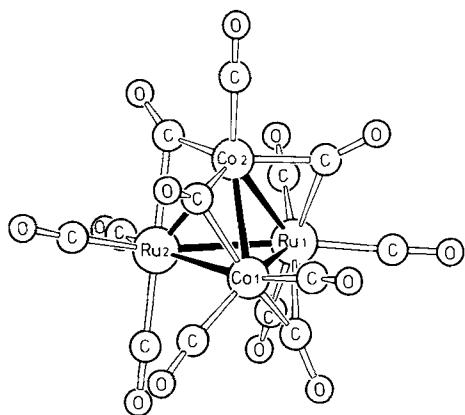


Abb. 1. Molekülstruktur von (2) im Kristall. Bindungslängen [pm]: Ru1—Ru2 278.3(3), Ru1—Co1 273.1(2), Ru1—Co2 266.0(2), Ru2—Co1 270.3(3), Ru2—Co2 261.4(3), Co1—Co2 248.7(3).

Ruthenium und Cobalt sind beide Katalyse-Elemente. Der bimetallische Charakter der zwei neuen Cluster und die erwiesene Reaktivität von (1) eröffnen hier zahlreiche Möglichkeiten. Ausgehend von den Stammverbindungen (1) und (2) erschließen Ligandensubstitution, Metallaustausch und Elektronenübertragung dazu eine umfangreiche Derivat-Chemie.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 300 mg (0.59 mmol)  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  in 50 ml einer wäßrigen Lösung von 500 mg (2.38 mmol)  $\text{KCo}(\text{CO})_4$  wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Seine Lösung in Hexan wird filtriert und auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlt. Es kristallisiert 470 mg (76%) schwarzes (1),  $F_p = 208^\circ\text{C}$  (Zers.).

200 mg (0.38 mmol) (1) werden in 30 ml Hexan 3 d bei  $35^\circ\text{C}$  gerührt und dann an einer Silicagel-Säule (65  $\times$  2.5 cm) chromatographiert. Hexan eluiert  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  und wenig  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Mit Benzol/Hexan (1:7) werden 60 mg (46%) schwarzes (2),  $F_p = 182^\circ\text{C}$  (Zers.), erhalten.

Eingegangen am 27. Oktober,  
ergänzt am 17. November 1980 [Z 821a]

- [1] W. Hieber, H. Lagally, Z. Anorg. Allg. Chem. 251, 96 (1943).
- [2] E. Roland, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- [3] J. R. Moss, W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. 23, C 23 (1970).
- [4] Monoklin,  $P_2/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=928.0(2)$ ,  $b=2364.1(4)$ ,  $c=1191.8(3)$  pm,  $\beta=133.39(1)^\circ$ ; 3011 Reflexe,  $R=0.065$ .

[5] C. H. Wei, Inorg. Chem. 8, 2384 (1969).

[6] P. C. Steinhardt, W. L. Gladfelter, A. D. Harley, J. R. Fox, G. L. Geoffroy, Inorg. Chem. 19, 332 (1980).

[7] R. E. Benfield, B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 1743.

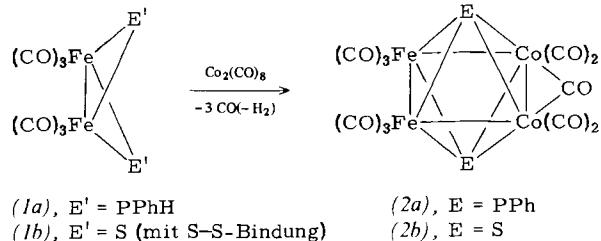
[8] E. Keller, H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. B 33, 537 (1978).

#### Cluster-Konstruktion: Synthese und Struktur von $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}\text{S}_2$ <sup>[\*\*]</sup>

Von Heinrich Vahrenkamp und Edward J. Wucherer<sup>[\*]</sup>

Das Prinzip der Ligandenverbrückung zur Stabilisierung von Organometall-Clustern ist an vielen Beispielen verwirklicht<sup>[1,2]</sup>. Seine Anwendung als Synthesekonzept setzt Cluster-Vorstufen mit entsprechenden funktionellen Liganden voraus. Zum Aufbau RP- oder S-verbrückter Cluster sind z. B. Vorstufen mit P—H- oder S—S-Bindungen geeignet, die sich direkt mit Carbonylmetallkomplexen umsetzen lassen<sup>[2,3]</sup>.

Erstmals ist uns nun die Anwendung dieses Konzepts zur gezielten Synthese von Vierkernclustern aus je zwei Zweikern-Vorstufen gelungen. Edukte waren die Zweikernkomplexe (1a) und (1b), die durch ihre Funktionalität und gefaltete Struktur<sup>[4]</sup> zum Anbau weiterer Carbonylmetall-Einheiten prädestiniert sind. Ihre Umsetzungen mit Carbonylcobalt führten wie erhofft in glatter Reaktion zu den neuen Clustern (2a) bzw. (2b).



Die Verwandtschaft der beiden Komplexe (2) zeigt sich an der Nadelform und schwarzen Farbe ihrer Kristalle und an ihren IR-Spektren im  $\nu\text{CO}$ -Bereich (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]), (2a): 2080 vw, 2041 vs, 2020 s, 1950 m, 1862 m; (2b): 2090 vw, 2050 vs, 2039 sh, 2021 sh, 1953 m, 1875 m). Sie wurde durch Kristallstrukturanalysen<sup>[5]</sup> bestätigt. Die Molekülgerüste und ihre wichtigsten Details sind in Abbildung 1 und Tabelle 1 wiedergegeben.

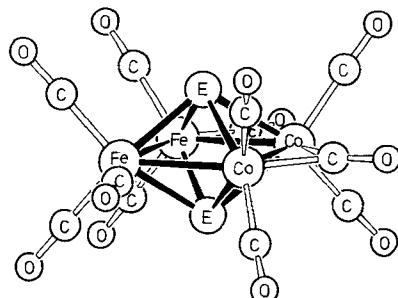


Abb. 1. Molekülstrukturen von (2a) ( $E = \text{Phosphoratom der } \text{PC}_6\text{H}_5\text{-Gruppe}$ ) und (2b) ( $E = \text{S}$ ) im Kristall.

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, cand. chem. E. J. Wucherer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Fr. D. Steiert danken wir für Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Tabelle 1. (Durchschnitts-)Werte der wichtigsten Atomabstände [pm] in den Clustern (2).

Bindung	(2a)	(2b)
Fe—Fe	272.4(3)	260.4(2)
Fe—Co	262±2	258±0.03
Co—Co	251.5(3)	249.5(2)
Fe—E	223±0.5	227±0.5
Co—E	227±2	231±2

(2a) und (2b) gehören zu der relativ kleinen Gruppe von Vierkernclustern mit ebenen Metallatom-Gerüsten<sup>[6]</sup>. Ihre Metall-Metall- und Metall-Brückenatom-Abstände finden sich im normalen Bereich für solche Verbindungen. Für beide Komplexe existieren „reine“ Cobalt-Analoga, die Cluster  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{PPh}_3, \text{S}$ ), die durch ungezielte Synthesen entstanden und deren Strukturen bekannt sind<sup>[7]</sup>. Diese Cluster enthalten ebenfalls planare Metallatom-Vierecke, ihre  $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{E}_{2/2}$ -Hälften sind denen der Komplexe (2) sehr ähnlich, und ihre M—M- und M—E-Abstände zeigen den gleichen Gang wie bei (2a) und (2b).

Das wesentlich Neuartige an den Clustern (2) ist demnach ihre systematische Herstellung. Da zahlreiche funktionelle Zweikernkomplexe mit der in (1a) und (1b) gegebenen Schmetterlings-Struktur und zur Umsetzung damit geeignete einfache Carbonylmetalle existieren, sollte der hier beschriebene Weg zu planaren Vierkernclustern nicht auf (2a) und (2b) beschränkt bleiben.

#### Arbeitsvorschrift

Aquimolare Mengen (1–2 mmol) von (1a) bzw. (1b) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  werden in 50 ml Hexan zusammengegeben. Zur Bildung von (2a) wird 20 d bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen, dann an Silicagel chromatographiert und anschließend das aus der dritten Fraktion erhaltene Produkt aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. Der Komplex (2b) fällt in 12 h bei  $0^\circ\text{C}$  aus der Reaktionsmischung analysenrein aus. Die Ausbeuten an (2a) ( $\text{Fp} = 134^\circ\text{C}$ , Zers.) und (2b) (Zers. bei 100–200 °C ohne erkennbaren Fp) betragen 20–25%.

Eingegangen am 27. Oktober 1980 [Z 821b]

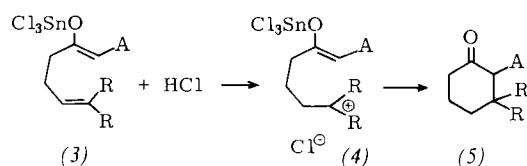
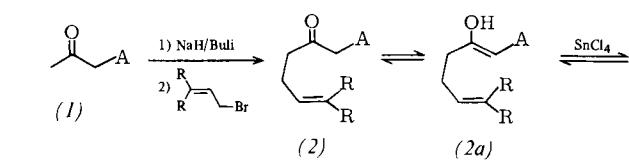
- [1] D. Seyfert, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976).
- [2] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [3] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 166, C 5 (1979).
- [4] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 14, 3103 (1975).
- [5] (2a): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=962.7(1)$ ,  $b=1567.8(2)$ ,  $c=960.2(2)$  pm,  $\alpha=91.04(1)$ ,  $\beta=109.05(1)$ ,  $\gamma=84.83(1)$ ; 3190 Reflexe,  $R=0.059$ . – (2b): monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=1615.4(5)$ ,  $b=655.6(2)$ ,  $c=1872.2(5)$  pm,  $\alpha=115.06(2)$ ; 2946 Reflexe,  $R=0.051$ .
- [6] P. Chini, B. T. Heaton, Top. Curr. Chem. 71, 1 (1977).
- [7] R. C. Ryan, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975).

#### Allgemeines Verfahren zur intramolekularen $\alpha$ -tert-Alkylierung von Carbonylverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred T. Reetz, Ioannis Chatziosifidis und Konrad Schwellnus<sup>[\*]</sup>

Das Problem der  $\alpha$ -tert-Alkylierung von Carbonylverbindungen lässt sich generell lösen, indem man die Silyl-

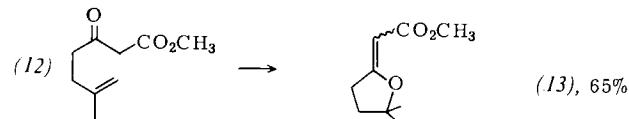
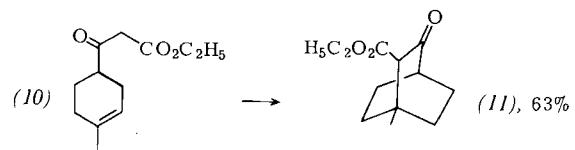
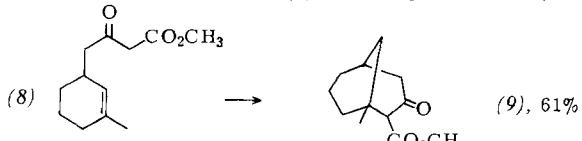
enoether mit *tert*-Alkylhalogeniden in Gegenwart von Lewis-Säuren umsetzt<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über systematische Untersuchungen zur *intramolekularen*  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung<sup>[2]</sup>. Verbindungen mit Silylenoether- und *tert*-Alkylhalogenid-Einheit sind schwer zugänglich<sup>[3]</sup>. Einfach dagegen ist eine alternative Strategie, nach der die aus aktiven Methylenverbindungen (1) leicht erhältlichen Olefine (2)<sup>[4]</sup> mit Lewis-Säuren zu (5) cyclisiert werden (A = aktivierende Gruppe). Im Falle von  $\text{SnCl}_4$  lässt sich dabei die *O*-Stannyllierung der Enolform (2a) unter Bildung von (3) und Freisetzung von  $\text{HCl}$  annehmen, der die Protonierung des Olefins zu (4) und der Ringschluß folgen<sup>[5]</sup>.



Außer katalytischen Mengen von  $\text{SnCl}_4$  eignen sich auch  $\text{TiCl}_4$  sowie  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$ , doch sind die Ausbeuten um 20–30% geringer. Die intramolekularen  $\alpha$ -*tert*-Alkylierungen zu (7), (9) und (11) verlaufen als favorisierte 6- oder 7-*endo*-trigonale Cyclisierungen<sup>[6]</sup>. (12) geht keine „verbogene“ 5-*endo*-trigonale CC-Verknüpfung ein, sondern eine *O*-Alkylierung zu (13).



- (a),  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $n = 1$ , 96%
- (b),  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $n = 2$ , 62%
- (c),  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $n = 1$ , 80%



Ringe mit exocyclischer Carbonylfunktion können ebenfalls aufgebaut werden. Während (14a) durch eine bevorzugte 5-*exo*-trigonale Cyclisierung (15a) bildet, vollzieht sich der Ringschluß (14b)  $\rightarrow$  (15b) überraschenderweise sehr

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. I. Chatziosifidis,  
Dipl.-Chem. K. Schwellnus  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.