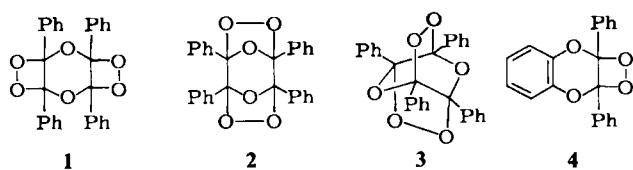


oder 3 handeln^[3]. ¹H-NMR-Spektroskopie hilft bei diesem Strukturproblem nicht weiter, und ¹³C-NMR-Spektroskopie ($\delta = 107.80$ für die Dioxetan-Kohlenstoffatome) kann



zwischen den genannten Möglichkeiten nicht unterscheiden. Da 1 das erste Bisdioxetan ist^[4], war es notwendig, eine Röntgen-Strukturanalyse durchzuführen. Neben einer Bestätigung der Bisdioxetanstruktur 1 erwarteten wir Informationen über die sterische Anordnung der beiden Dioxetanringe, d. h. ob sie *syn* oder *anti* zueinander stehen.

Durch Tieftemperaturumkristallisation aus Petrolether/Dichlormethan wurden von 1, das wie bereits beschrieben^[1] hergestellt wurde, blaßgelbe Prismen ($F_p = 111^\circ\text{C}$) gezüchtet. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigte (Fig. 1), daß es sich in der Tat um das „dimere Benzoesäurean-

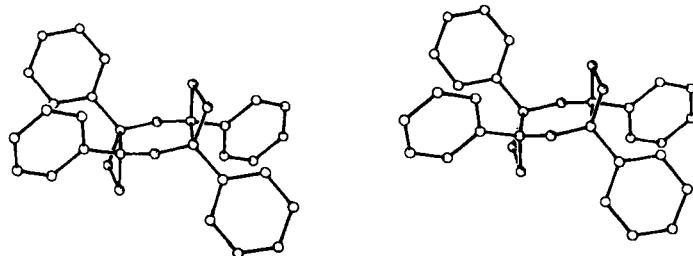


Fig. 1. Stereobild der Struktur von 1. Raumgruppe P_{2_1}/n ; $a = 1417.3$, $b = 766.6$, $c = 1036.7$ pm, $\beta = 90.00^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.304$ g·cm⁻³, $1653 F > 3\sigma(F)$, $R = 0.062$.

hydrid“ 1 handelt. Die Dioxetanringe sind *anti*-ständig und überraschenderweise etwas gewellt (Diederwinkel ca. 16.3°). Der Dioxanring ist nahezu planar; er hat eine stark abgeflachte Sesselkonformation (alle Atome sind aus der ausgleichenden Ebene um 8 pm ausgelenkt). Bei fast planarem Dioxanring sind möglicherweise die nichtbindenden Abstoßungskräfte zwischen den Dioxetan-Sauerstoffatomen und den *syn*-ständigen Phenylgruppen minimal (dafür sprechen Betrachtungen an Dreiding-Modellen).

Das verwandte Dioxetan 4 ($F_p = 113\text{--}116^\circ\text{C}$, blaßgelbe Prismen aus *n*-Pentan), welches durch Singulett-Oxygenierung von Diphenylbenzodioxin^[6] hergestellt wurde (Fig. 2), hat hingegen einen fast planaren Dioxetanring (Dieder-

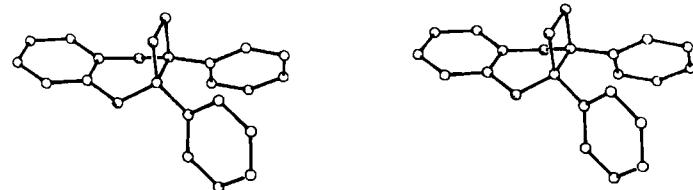


Fig. 2. Stereobild der Struktur von 4. Raumgruppe P_{2_1}/a ; $a = 1923.2$, $b = 1239.3$, $c = 1320.6$ pm, $\beta = 93.44^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.346$ g·cm⁻³, $2332 F > 3\sigma(F)$, $R = 0.084$.

winkel ca. 0.8°) und einen gewellten Dihydro-1,4-dioxin-ring (Interplanarwinkel 143.8°). Für 1 und 4 betragen die OO-Bindungslängen 150.0 bzw. 155.0 pm, die Dioxetan-CC-Bindungslängen 155.5 bzw. 161.0 pm.

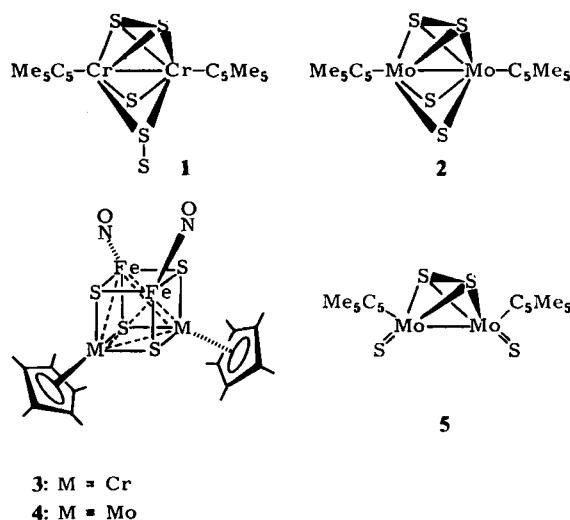
Eingegangen am 21. März 1983 [Z 317]

- [1] W. Adam, C.-C. Cheng, O. Cueto, I. Erden, K. Zinner, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4735.
- [2] W. Adam, G. Cilento: *Chemical and Biological Generation of Electronically Excited States*, Academic Press, New York 1982.
- [3] Die Verbindung kann nicht polymer sein, da sie kristallin ist und einen gut definierten Schmelzpunkt hat.
- [4] Da diese Art „hochenergetischer“ Moleküle zwei Dioxetanringe enthält, können beim thermischen Zerfall höher angeregte Zustände gebildet werden.
- [5] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50458, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] W. Adam, O. Cueto, E. Schmidt, K. Takayama, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1031.

Ein genereller Syntheseweg zu Heterometallclustern vom $M_2Fe_2S_4$ -Cubantyp ($M = \text{Cr, Mo}$)

Von *Henri Brunner, Heike Kauermann und Joachim Wachter**

Das Interesse an den cubanartigen Molekülen $\text{Cp}_4\text{M}_4\text{S}_4$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $M = \text{Cr, Mo, Fe, Co}$) richtete sich bisher mehr auf das Problem der Metall-Metall-Bindung^[1] als auf die Erweiterung des Systems mit neuen Ligand-Metall-Kombinationen. Die vielfältigen Eigenschaften des cubanartigen Fe_3MoS_4 -Clusters^[2] legen die Suche nach allgemein anwendbaren Synthesen für solche Heterometallcluster nahe. Als einfacher Weg zum M_4S_4 -Gerüst bietet sich die Ergänzung einer Vorstufe aus vier Schwefelatomen und zwei Cyclopentadienyl-6A-Metallgruppen durch je zwei der miteinander isoelektronischen Gruppen MCp ($M = \text{Cr, Mo}$), $\text{Mn}(\text{CO})_2$, $\text{Fe}(\text{NO})$ oder $\text{Co}(\text{CO})$ an. Dieses Konzept wurde durch Umsetzung der schwefelreichen Pentamethylcyclopentadienylkomplexe $\text{Cp}'_2\text{Cr}_2\text{S}_5$, 1 und $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{S}_4$, 2 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $M = \text{Cr, Mo}$) erfolgreich erprobt^[3].



3: $M = \text{Cr}$
4: $M = \text{Mo}$

Die Allgemeingültigkeit des Konzepts konnten wir nun bestätigen: Durch Bestrahlen der grünen bzw. blauen Lösungen von 1 bzw. 2 in Tetrahydrofuran unter Zugabe von zwei Äquivalenten $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}] [\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$ sind die rotbraunen, diamagnetischen Komplexe 3 bzw. 4 mit 40–50% Ausbeute erhältlich^[4a]. Analog reagiert auch der zu 2 isomere, terminale Schwefeliganden enthaltende

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, H. Kauermann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Komplex 5. Die Zusammensetzung der Produkte $\text{Cp}_2\text{M}_2\text{Fe}_2\text{S}_4(\text{NO})_2$ ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert. Da Einkristalle bisher noch nicht gezüchtet werden konnten, stützt sich der Strukturaufbau vor allem auf spektroskopische Daten. Während das 70eV-Massenspektrum von **4** das Molekülion sowie die sukzessive Abspaltung aller Liganden vom $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Gehäuse zeigt, wobei für jedes Bruchstück auch das zweifach positiv geladene Ion auftritt, läßt sich das Molekülion **3** nur im Felddesorptions-Massenspektrum (aus Toluol-Lösung) beobachten. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheint je ein scharfes Methylenignal bei $\delta = 1.90$ (**3**) bzw. 1.96 (**4**, CDCl_3 -Lösung). Die IR-Spektren^[4b] enthalten neben den Absorptionen für die NO- und die C_5Me_5 -Gruppen keine weiteren Metall-Ligand-Schwingungsbanden. Das Verschwinden der starken $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Bande von **5** (485 cm^{-1}) sowie der Absorptionen des $\mu_2,\eta^2\text{-S}_2$ - und des $\mu_2,\eta^1\text{-S}_2$ -Liganden in **1** ($599, 495, 445 \text{ cm}^{-1}$) zugunsten einer schwachen Absorption bei 386 cm^{-1} läßt sich am besten durch eine gleichmäßige Verteilung von vier S-Atomen als μ_3 -Liganden auf alle Metallzentren interpretieren.

Die neuen Heterometallcluster **3** und **4** sind ein Bindeglied zwischen dem Cluster $\text{Cp}_4\text{Mo}_4\text{S}_4$, für den MO-Betrachtungen Metall-Metall-Wechselwirkungen nahelegen^[5a], und dem dazu isoelektronischen Komplex $(\text{NO})_4\text{Fe}_4\text{S}_4$, für den Röntgen-Strukturuntersuchungen eine verzerrte Cubanstruktur mit vier Fe–Fe-Bindungen bestätigt haben^[5b].

Eingegangen am 25. Februar 1983 [Z 288]

- [1] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 332.
- [2] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455 und zit. Lit.; W. H. Armstrong, P. K. Mascharak, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1699.
- [3] H. Brunner, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) C41.
- [4] a) Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 0.5 mmol 1 bzw. 2 und 708 mg (1.0 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_{\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3}$ in 230 mL THF wird in einer Tauchlampenapparatur (Hg-Lampe 125 W) 20 h bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird konzentriert und an SiO_2 (Säule $40 \times 3.5 \text{ cm}$) chromatographiert, wobei die Komplexe 3 bzw. 4 mit Toluol als rotbraune Zonen eluiert werden. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan (6:1) erhält man analysenreine amorphe Kristalle. – b) IR (KBr, cm^{-1}): 3: $\nu_{\text{NO}} = 1738, 1712 \text{ vs}$ (Toluol 1725), $\nu_{\text{Cr}-\text{NO}} = 592 \text{ w}$, $\nu_{\text{CH}} = 1373, 1017 \text{ s}$; 4: $\nu_{\text{NO}} = 1734, 1708 \text{ vs}$ (Toluol 1720), $\nu_{\text{Mo}-\text{NO}} = 595 \text{ w}$, $\nu_{\text{CH}} = 1374, 1022 \text{ s}$.
- [5] a) T. Toan, R. Broach, L. F. Dahl, *Abstr. 6th ICOMC, Amherst 1973*; W. Danzer, Dissertation, Universität München 1976. Bequemen Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet die Umsetzung von 1 oder 2 mit $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) unter analogen Bedingungen. – b) C. T.-W. Chu, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3409.

Selektive reduktive Dehalogenierung von tertiären und benzylischen Halogeniden mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Diethylether**

Von Sunggak Kim*, Chang Yong Hong und Sungbong Yang

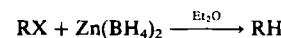
Die reduktive Dehalogenierung organischer Halogenide ist eine wichtige, bei Synthesen häufig verwendete Reaktion, von der viele Varianten bekannt sind^[1]. $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ermöglicht die schonende Reduktion alkaliempfindlicher Verbindungen^[2a], die selektive 1,2-Reduktion von Enonen^[2b] und die stereoselektive Reduktion von β -Ketoestern^[2c]. Bisher wurde $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ jedoch nicht verwendet,

[*] Prof. Dr. S. Kim, C. Y. Hong, S. Yang
Department of Chemistry
Korea Advanced Institute of Science and Technology
Seoul 131 (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation unterstützt.

um organische Halogenide zu reduzieren^[3]. Wir berichten hier über die Verwendung von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ als Reagens zur selektiven Reduktion tertiärer und benzylischer Halogenide; primäre und sekundäre Alkylhalogenide und Arylhalogenide werden nicht umgesetzt^[4].

Während tertiäre Alkylhalogenide wie **1** (Tabelle 1) von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Dimethoxyethan kaum reduziert werden – nach 24 h bei Raumtemperatur sind nur 5% des Alkans entstanden –, verläuft die gleiche Reaktion in Diethylether sehr gut.



R = tertiärer oder benzylischer Alkylrest; X = Cl, Br

Tabelle 1. Reduktion organischer Halogenide mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Diethylether bei Raumtemperatur.

Edukte	t [h]	Produkte	Ausb. [%] [a]
n-C ₄ H ₉ CB(C ₂ H ₅) ₂ 1	0.2	n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂	90 (98)
n-C ₄ H ₉ CC(C ₂ H ₅) ₂ 2	0.2	n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂	89 (97)
n-C ₄ H ₉ COCOCF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ 3	1	n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂	0 [b]
1-Bromadamantan 4	4	Adamantan	94
(C ₆ H ₅) ₃ CBr 5	0.2	(C ₆ H ₅) ₃ CH	94
(C ₆ H ₅) ₂ CHBr 6	0.2	(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂	99
C ₆ H ₅ CHBrCH ₃ 7	1	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	91
C ₆ H ₅ CH ₂ Br 8	36	C ₆ H ₅ CH ₃	(93)
p-BrC ₆ H ₄ CH ₂ Br 9	48	p-BrC ₆ H ₄ CH ₃	90
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ Br 10	0.2	C ₆ H ₅ CH=CH–CH ₃	0 [c]
C ₆ H ₅ CH=CHBr 11	0.2	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	0 [c]
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂ Br 12	24	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	0 [b]
CH ₃ (CH ₂) ₈ CHBrCH ₃ 13	24	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	0 [b]
C ₆ H ₅ CHBrCH ₂ Br 14	24	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Br	81

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. Die Zahlen in Klammern geben die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute an. [b] Edukt wird praktisch quantitativ zurückgewonnen. [c] Halogenid wird vollständig in polymere Produkte umgewandelt.

Die tertiären Halogenide **1**, **2**, **4** und **5** werden leicht in sehr guten Ausbeuten reduziert. Dabei ist präparativ von Bedeutung, daß keine bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen häufig beobachtete Eliminierung stattfindet. Überraschenderweise wird das tertiäre Trifluoracetat **3** bei 1 h Reaktionszeit nicht reduziert. Sekundäre Benzylhalogenide wie **6** und **7** werden schnell, primäre wie **8** und **9** langsam reduziert. Allyl- und Vinylhalogenide wie **10** bzw. **11** werden nicht zu den entsprechenden Alkenen reduziert; hier tritt vielmehr sofortige Polymerisation ein^[5]. $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ist in Ether inert gegenüber primären und sekundären Alkylhalogeniden wie **12** und **13** sowie Arylhalogeniden wie **9**. 1,2-Dibrom-1-phenylethan läßt sich wie erwartet selektiv zum 1-Brom-2-phenylethan reduzieren; dieser Weg eröffnet allgemein einen Zugang zu β -Arylethylhalogeniden.

Arbeitsvorschrift

Reduktion von 1-Bromadamantan **4**: Zu einer Lösung von 430 mg (2 mmol) **4** in 6 mL wasserfreiem Ether werden bei Raumtemperatur unter Röhren 4 mL einer 0.5 M Etherlösung von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ gegeben; es wird 4 h unter N_2 gerührt und dann mit 1 mL einer gesättigten wäßrigen NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung werden 255 mg (94%) Adamantan erhalten.

Eingegangen am 28. Februar 1983 [Z 291]

- [1] Aktuelle Übersicht: A. R. Pinder, *Synthesis* 1980, 425.
- [2] a) W. J. Gensler, F. Johnson, A. D. B. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6074; b) E. J. Corey, N. H. Anderson, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, R. E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3245; c) J. Canciell, J.-J. Basselier, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1024; J. Canciell, J. Jacques, *ibid.* 1970, 2180; T. Nakata, T. Tanaka, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4723; T. Nakata, T. Oishi, *ibid.* 21 (1980) 1641.