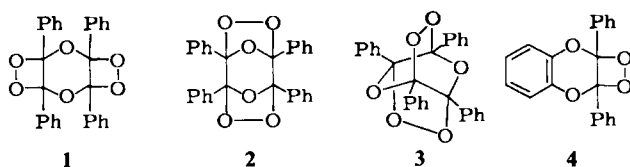


oder 3 handeln^[3]. ¹H-NMR-Spektroskopie hilft bei diesem Strukturproblem nicht weiter, und ¹³C-NMR-Spektroskopie ($\delta = 107.80$ für die Dioxetan-Kohlenstoffatome) kann



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 Tieftemperaturkristallisation aus Petrolether/Dichlormethan wurden von 1, das wie bereits beschrieben^[1] hergestellt wurde, blaßgelbe Prismen (Fp = 111 °C) gezüchtet. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigte (Fig. 1), daß es sich in der Tat um das „dimere Benzoessäurean-

- [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 ($M = Cr, Mo$)

Von Henri Brunner, Heike Kauermann und Joachim Wachter*

Das Interesse an den cubanartigen Molekülen $Cp_4M_4S_4$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$; $M = Cr, Mo, Fe, Co$) 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 ($M = Cr, Mo$), $Mn(CO)_2$, $Fe(NO)$ oder $Co(CO)$ an. Dieses Konzept wurde durch Umsetzung der schwefelreichen Pentamethylcyclopentadienylkomplexe $Cp'_2Cr_2S_5$ 1 und $Cp'_2Mo_2S_4$ 2 mit $Co_2(CO)_8$ zu $Cp'_2M_2Co_2S_4(CO)_2$ ($Cp' = \eta^5-C_5Me_5$; $M = Cr, Mo$) erfolgreich erprobt^[3].

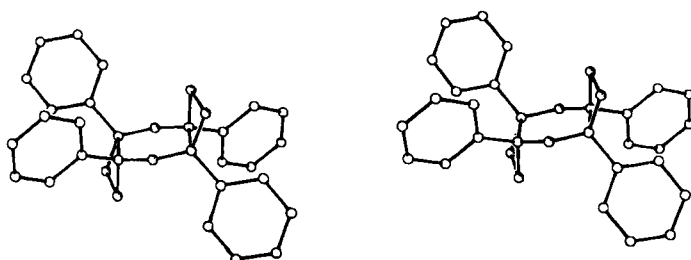
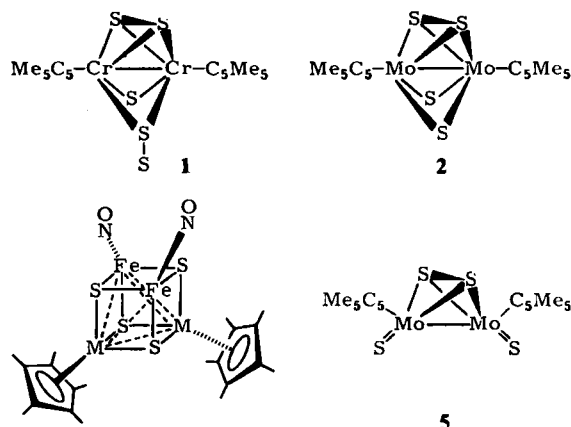


Fig. 1. Stereobild der Struktur von 1. Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1417.3$, $b = 766.6$, $c = 1036.7$ pm, $\beta = 90.00^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.304$ g·cm⁻³, 1653 $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.062$.

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 (Fp = 113–116 °C, blaßgelbe Prismen aus *n*-Pentan), welches durch Singulett-Oxygenierung von Diphenylbenzodioxin^[6] hergestellt wurde (Fig. 2), hat hingegen einen fast planaren Dioxetanring (Dieder-



3: $M = Cr$
4: $M = Mo$

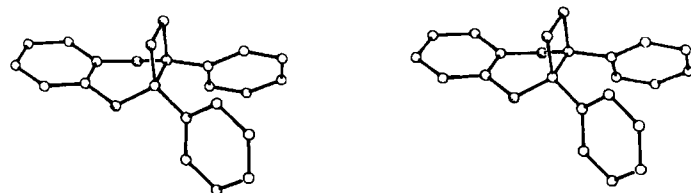


Fig. 2. Stereobild der Struktur von 4. Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 1923.2$, $b = 1239.3$, $c = 1320.6$ pm, $\beta = 93.44^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.346$ g·cm⁻³, 2332 $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.084$.

winkel ca. 0.8°) und einen gewellten Dihydro-1,4-dioxinring (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]

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 $[Fe(CO)_3NO][Ph_3PNPPh_3]$ sind die rot-braunen, diamagnetischen Komplexe 3 bzw. 4 mit 40–50% Ausbeute erhältlich^[4a]. Analog reagiert auch der zu 2 isomere, terminale Schwefelliganden 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 Strukturnachweis vor allem auf spektroskopische Daten. Während das 70eV-Massenspektrum von 4 das Molekülion sowie die sukzessive Abspaltung aller Liganden vom $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Gerüst 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 ^1H -NMR-Spektren erscheint je ein scharfes Methylnsignal 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 $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Banden 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 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 bestätigen^[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) $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NO}][\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$ in 230 mL THF wird in einer Tauchlampenapparatur (Hg-Lampe 125 W) 20 h bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird konzentriert und an SiO_2 (Säule 40×3.5 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: $\nu_{\text{NO}} = 1738, 1712$ vs (Toluol 1725), $\nu_{\text{C}-\text{NO}} = 592$ w, $\nu_{\text{CH}} = 1373, 1017$ s; 4: $\nu_{\text{NO}} = 1734, 1708$ vs (Toluol 1720), $\nu_{\text{Mo}-\text{NO}} = 595$ w, $\nu_{\text{CH}} = 1374, 1022$ 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 $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ (M=Cr, Mo) unter analogen Bedingungen. – b) C. T.-W. Chu, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3409.

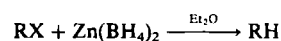
Selektive reduktive Dehalogenierung von tertiären und benzyllischen Halogeniden mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Diethylether**

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,

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 benzyllischer 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 benzyllischer 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]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1	0.2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	90 (98)
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2	0.2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	89 (97)
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{OCOCF}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 3	1	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0 [b]
1-Bromadamantan 4	4	Adamantan	94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ 5	0.2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ 6	0.2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$ 7	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ 8	36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(93)
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ 9	48	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 10	0.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0 [c]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ 11	0.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	0 [c]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Br}$ 12	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	0 [b]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHBrCH}_3$ 13	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0 [b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 14	24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	81

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. Die Zahlen in Klammern geben die gaschromatographisch 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 Rühren 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]

* 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.

[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. Canceill, J.-J. Basselier, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1024; J. Canceill, J. Jacques, *ibid.* 1970, 2180; T. Nakata, T. Tanaka, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4723; T. Nakata, T. Oishi, *ibid.* 21 (1980) 1641.