

Schema 1. Synthesewege zu den Clustern 5.

Einheit bevorzugt wie der Hydridligand in **4a** eine kantenüberbrückende Position, so daß die heteronuclearen Vierkerncluster **5** eine „Butterfly“-Anordnung der Metallatome aufweisen.

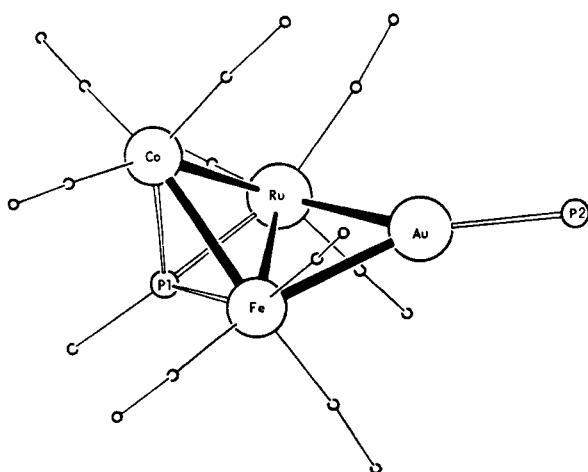


Abb. 1. Molekülstruktur des Clusters **5a** (ohne die Phenylgruppen an P2; kleine Kreise stellen die CO-Liganden und die Methylgruppe an P1 dar). Wichtigste Atomabstände: Au–Ru 2.729(2), Au–Fe 2.677(2), Ru–Fe 2.914(3), Co–Ru 2.679(3), Co–Fe 2.678(4), Au–Co 3.957(3) pm. Diederwinkel AuRuFe/CoRuFe 122.3(2)°.

5a und **5b** sind nicht die ersten Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen^[8], und keine der Reaktionen in Schema 1 ist neuartig. Doch ihre Kombination zu den vielstufigen Synthesen von **5a** und **5b** bedeutet einen weiteren Fortschritt in der systematischen Entwicklung der Clusterchemie. Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Synthesen, die vom Klammereffekt des μ_3 -E-Liganden unterstützt werden, und somit die Möglichkeiten zur Kombination anderer Metallatome liegen auf der Hand. Die Anwesenheit des „Katalysemetalls“ Ruthenium sowie die Chiralität von **5a** und **5b** lassen auch auf einen praktischen Nutzen dieser Verbindungen hoffen.

Eingegangen am 22. September 1983 [Z 567]

[1] W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207.

[2] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.

[3] M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2311, 2322.

[4] Arbeitsvorschrift: Zu 0.23 g (0.45 mmol) **4a** in 20 mL Tetrahydrofuran werden unter Rühren 18 mg (0.45 mmol) KH gegeben. Nach 15 min – die Lösung hat sich von orange nach dunkelrot verfärbt – werden 0.22 g (0.45 mmol) Ph₃PAuCl zugefügt. Nach weiteren 15 min Rühren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 mL Hexan extrahiert. Das Filtrat wird unter verminderndem Druck auf 2 mL eingeeignet, der bei –30°C ausfallende Niederschlag aus 2 mL n-Pentan umkristallisiert: 35 mg (8%) schwarzes **5a**, Fp = 128°C, M_r = 973 (FD-MS).

[5] R. A. Epstein, H. W. Withers, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 942.

[6] ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS) von **5a**: δ = 3.04 (Mc, Dublett, J = 13.6 Hz), 7.50 (Ph, Multiplett); **5b**: δ = 7.20 (Ph, Multiplett). IR-Daten (C₆H₁₂, cm^{−1}) von **5a**: 2066 w, 2037 vs, 2018 vs, 2001 m, 1994 sh, 1980 w, 1972 w, 1958 w, 1941 w; **5b**: 2082 s, 2050 s, 2038 vs, 2005 s, 1992 sh, 1980 w, 1947 w.

[7] **5a**: monoklin, P2₁/c, a = 1296.2(4), b = 1508.2(5), c = 1726.4(4) pm, β = 105.07(2)°, Z = 4, 4242 Reflexe, R = 0.065; **5b**: triklin, P1, a = 1197.1(2), b = 1448.3(3), c = 922.8(2) pm, α = 93.45(2), β = 101.24(2), γ = 77.55(1)°, Z = 2, 3164 Reflexe, R = 0.161. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

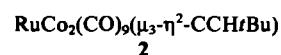
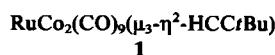
[8] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 91 (1979) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 531.

Eine „cluster-zentrierte“ Acetylen-Vinyliden-Umlagerung**

Von Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp*

Die Umwandlungen kleiner Kohlenwasserstoff-Einheiten an Festkörper-Oberflächen und ihr Modellstudium an metallorganischen Mehrkernkomplexen sind von großer praktischer Bedeutung. Ein Beispiel ist die Acetylen-Vinyliden-Umlagerung HC≡CR → =C=CHR. Obwohl zahlreiche Trimetall-Cluster mit μ_3 -Alkin-^[1] und einige mit μ_3 -Alkenyliden-Liganden^[2] bekannt sind, konnten entsprechende Umwandlungen bisher nur postuliert werden^[2,3]. Es ist uns nun gelungen, für ein und dieselbe Carbonyl-Trimetall-Einheit den μ_3 -η²-Alkin-Komplex und als dessen Umlagerungsprodukt den μ_3 -η²-Alkenyliden-Komplex zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.

Der 3,3-Dimethyl-1-buten-RuCo₂-Komplex **1** bildet sich durch eine „Überdachungsreaktion“^[4] bei 5–15°C in 3–4 h aus RuCo₂(CO)₁₁ und dem Alkin in *n*-Pentan (Ausbeute >90% nach Chromatographie an Silicagel). Wird er in Hexan einige Stunden auf 60°C erhitzt, so lagert er sich mit 81% Ausbeute zum 3,3-Dimethyl-1-butynyliden-RuCo₂-Komplex **2** um. Die durch Spektren^[5], Elementaranalysen und Kristallstrukturbestimmungen^[6] bestätigten Konstitutionen von **1** und **2** beweisen indirekt, daß auch die zuvor beschriebenen Umwandlungen von RuCo₂-Komplexen mit Acetylenliganden^[3] zu Isomeren mit Vinylidenliganden führen.



[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. W. Bernhardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Fa. Heraeus und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.
Wir danken Dr. E. Roland für Diskussionsbeiträge.

An den Atomanordnungen in **1** und **2** (Abb. 1) erkennt man die deutliche Veränderung der Bindungssituation beim Acetylen-Vinyliden-Übergang. Die CC-Mehrfachbindung, die in **1** parallel zum Metallatom-Dreieck liegt, ist in **2** um 47° zur Dreiecksebene geneigt; und sie ist in **2** um 3 pm länger als die in **1**. Daher lässt sich der Vinylidenligand auch als ein durch Ladungsdelokalisation stabilisiertes M_2C-CHR -Carbeniumion auffassen, wie es für die isoelektronischen $(CO)_9Co_2C-CHR$ -Kationen diskutiert wird^[7].

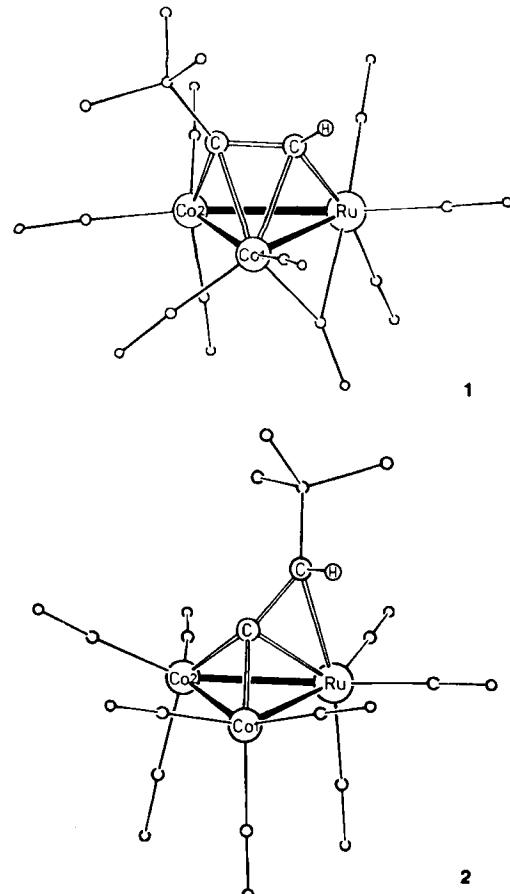
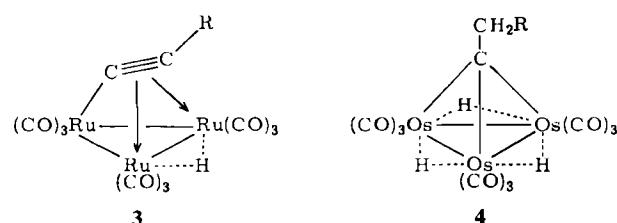


Abb. 1. Schematisierte Molekülstrukturen der Organometall-Cluster **1** und **2** (kleine Kreise stellen C- und O-Atome dar). Wichtigste Bindungslängen in **1**: Co1–Co2 245.9(2), Ru–Co1 259.1(2), Ru–Co2 269.9(1), C–C 134(1) pm; in **2**: Co1–Co2 248.9(1), Ru–Co1 261.8(1), Ru–Co2 262.8(1), C–C 137(1) pm.

Zwischenstufen im Verlauf der Umlagerung von Alkin-Komplexen in isomere 1-Alkenyliden-Komplexe sind bisher, auch bei ein- und zweikernigen Komplexen, nicht beobachtet worden. Plausibel erscheint eine Wanderung des acetylenischen H-Atoms zunächst zum Metall unter Bildung eines Acetylid-Komplexes, der sodann zum Vinyliden-Komplex tautomerisiert^[8]. Die geometrische Verwandtschaft von **2** mit dem Acetylid-Komplex **3**^[9] stützt dies. Und auch der nächste Schritt, die Hydrierung zum Alkylmethylenid-Komplex, die z. B. ausgehend von $H_2Os_3(CO)_9(CCH_3)$ zu **4** möglich ist^[2], verlangt nur ge-



ringfügige sterische Veränderungen. Die durch die Sequenz **1**, **3**, **2**, **4** modellierte Alkin-Alken-Alkan-Umwandlung auf einer Metallocberfläche geht so mit einer Aufrichtung der C_2 -Einheit über der Metallatom-Ebene einher.

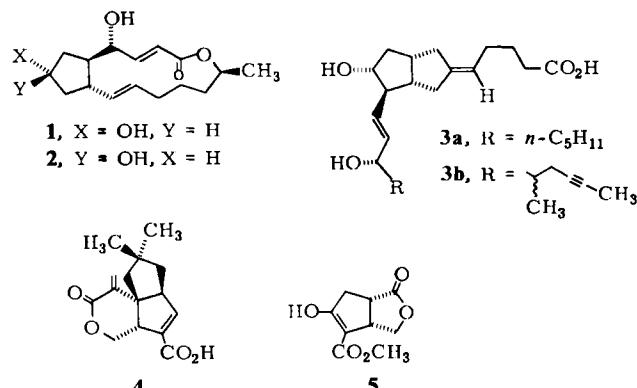
Eingegangen am 6. Oktober 1983 [Z 583]

- [1] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203.
- [2] A. J. Deeming in B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 391; C. J. Cooksey, A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1718.
- [3] E. Roland, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 233.
- [4] E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **2** (1983) 1048.
- [5] 1H -NMR-Daten ($CDCl_3$, int. TMS) von **1**: $\delta = 1.19$ (9 H), 8.17 (0.5 H), 9.00 (0.5 H); **2**: $\delta = 1.15$ (9 H), 5.80 (1 H). IR-Daten (C_6H_{12} , cm^{-1}) von **1**: 2095 w, 2056 vs, 2040 vs, 2030 vs, 2018 w, 2005 w, 1899 w; **2**: 2096 w, 2054 vs, 2045 vs, 2031 vs, 2014 m, 2008 sh. Die beiden breiten 1H -NMR-Signale der Intensität 0.5 deuten für **1** auf die rasche gegenseitige Umlagerung zweier Isomere hin, deren C=C-Bindung jeweils entlang einer Ru–Co-Bindung orientiert ist. Im kristallinen Zustand [6] wird nur eines dieser Isomere beobachtet.
- [6] **1**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 1013.6(2)$, $b = 1328.4(2)$, $c = 820.4(1)$ pm, $\alpha = 106.31(1)$, $\beta = 112.68(1)$, $\gamma = 76.17(1)^\circ$, $Z = 2$, 2928 Reflexe, $R = 0.061$. **2**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 877.8(2)$, $b = 1299.1(1)$, $c = 1728.8(2)$ pm, $\beta = 95.77(1)^\circ$, $Z = 4$, 2911 Reflexe, $R = 0.046$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50592, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] R. T. Edidin, J. R. Norton, K. Mislow, *Organometallics* **1** (1982) 561.
- [8] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 414; J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135.
- [9] M. Catti, G. Gervasio, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2260.

Enantioselektive und enantiokonvergente Synthese von Bausteinen zur Totalsynthese cyclopentanoider Naturstoffe**

Von Hans-Joachim Gais* und Karl L. Lukas

Cyclopentanoide Naturstoffe und Analoga wie Brefeldin A **1**^[1a], 7-*epi*-Brefeldin A **2**^[1b] und die 6a-Carba-prosta-cycline **3a**^[1d] und **3b**^[1e] einerseits sowie das Pentalenolacton E **4**^[1c] andererseits sind wegen ihrer Strukturen und biologischen Eigenschaften lohnende Syntheseziele; aus den Cyclopentenolactonen **5** bzw. *ent*-**5** wurden **1**–**3** enantioselektiv hergestellt, und die Synthese von **4** wurde begonnen^[2]. Wir berichten hier über zwei effiziente Wege zu



* Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Dr. K. L. Lukas [*]
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Neue Adresse: Chemische Werke Hüls AG, D-4370 Marl

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. H. J. Lindner, Darmstadt, danken wir für die Röntgen-Strukturanalysen und Prof. Dr. H. Günther, Siegen, für die 400 MHz- 1H -NMR-Spektren.