

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.

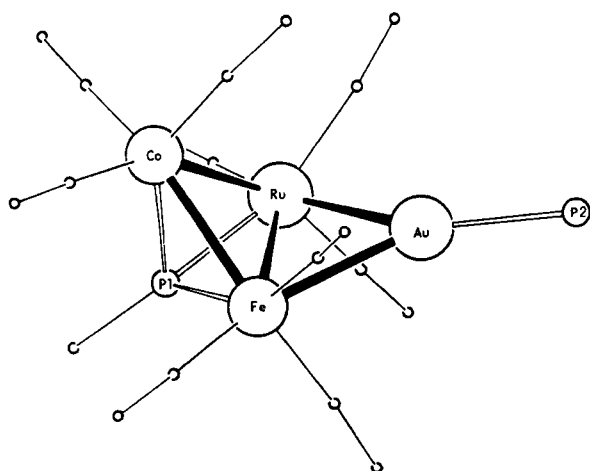


Abb. 1. Molekülstruktur des Clusters **5a** (ohne die Phenylgruppen an P2; kleine Kreise stellen die CO-Liganden und die Methylgruppe an P1 dar). Wichtigste Atomabstände: Au–Ru 2.729(2), Au–Fe 2.677(2), Ru–Fe 2.914(3), Co–Ru 2.679(3), Co–Fe 2.678(4), Au...Co 3.957(3) pm. Diederwinkel AuRuFe/CoRuFe 122.3(2)°.

**5a** und **5b** sind nicht die ersten Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen<sup>[8]</sup>, 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  $\mu_3$ -E-Liganden unterstützt werden, und somit die Möglichkeiten zur Kombination anderer Metallatome liegen auf der Hand. Die Anwesenheit des „Katalysmetalls“ 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)  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  zugefügt. Nach weiteren 15 min Rühren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 mL Hexan extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf 2 mL eingedunstet, der bei –30°C ausfallende Niederschlag aus 2 mL *n*-Pentan umkristallisiert: 35 mg (8%) schwarzes **5a**,  $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$ ,  $M_r = 973$  (FD-MS).  
 [5] R. A. Epstein, H. W. Withers, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 942.

- [6]  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS) von **5a**:  $\delta = 3.04$  (Me, Dublett,  $J = 13.6$  Hz), 7.50 (Ph, Multiplett); **5b**:  $\delta = 7.20$  (Ph, Multiplett). IR-Daten ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 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,  $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $a = 1296.2(4)$ ,  $b = 1508.2(5)$ ,  $c = 1726.4(4)$  pm,  $\beta = 105.07(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 4242 Reflexe,  $R = 0.065$ ; **5b**: triklin,  $\text{P}1$ ,  $a = 1197.1(2)$ ,  $b = 1448.3(3)$ ,  $c = 922.8(2)$  pm,  $\alpha = 93.45(2)$ ,  $\beta = 101.24(2)$ ,  $\gamma = 77.55(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ , 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  $\text{HC}\equiv\text{CR} \rightarrow =\text{C}=\text{CHR}$ . Obwohl zahlreiche Trimetall-Cluster mit  $\mu_3$ -Alkin-<sup>[1]</sup> und einige mit  $\mu_3$ -Alkenyliden-Liganden<sup>[2]</sup> bekannt sind, konnten entsprechende Umwandlungen bisher nur postuliert werden<sup>[2,3]</sup>. Es ist uns nun gelungen, für ein und dieselbe Carbonyl-Trimetall-Einheit den  $\mu_3$ - $\eta^2$ -Alkin-Komplex und als dessen Umlagerungsprodukt den  $\mu_3$ - $\eta^2$ -Alkenyliden-Komplex zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.

Der 3,3-Dimethyl-1-buten-RuCo<sub>2</sub>-Komplex **1** bildet sich durch eine „Überdachungsreaktion“<sup>[4]</sup> bei 5–15°C in 3–4 h aus RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>11</sub> 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-butenyliden-RuCo<sub>2</sub>-Komplex **2** um. Die durch Spektren<sup>[5]</sup>, Elementaranalysen und Kristallstrukturbestimmungen<sup>[6]</sup> bestätigten Konstitutionen von **1** und **2** beweisen indirekt, daß auch die zuvor beschriebenen Umwandlungen von RuCo<sub>2</sub>-Komplexen mit Acetylenliganden<sup>[3]</sup> 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  $47^\circ$  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  $M_3C-CHR$ -Carbeniumion auffassen, wie es für die isoelektronischen  $(CO)_3Co_3C-CHR$ -Kationen diskutiert wird<sup>[7]</sup>.

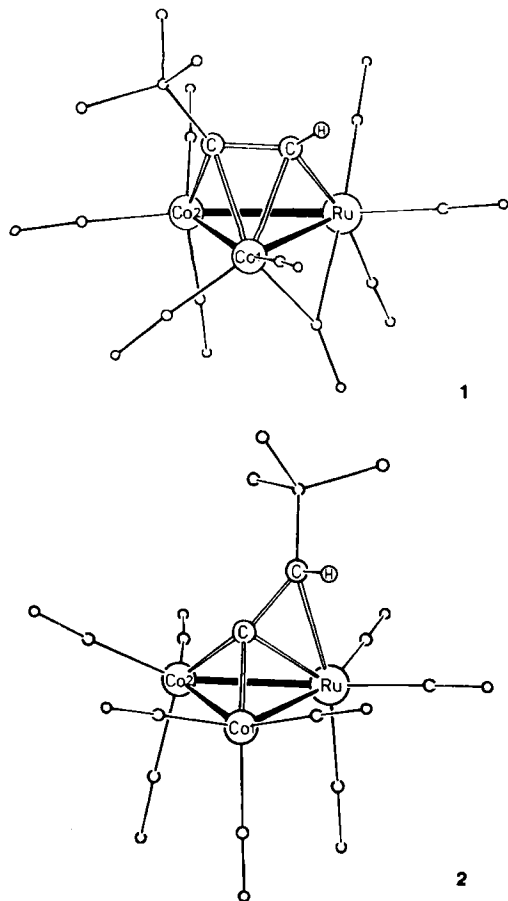
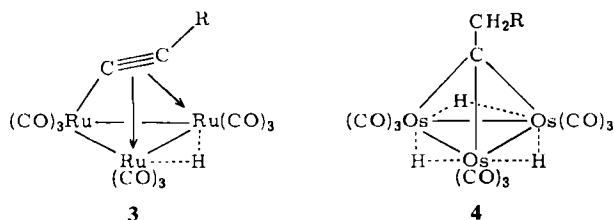


Abb. 1. Schematisierte Molekülstrukturen der Organometall-Cluster 1 und 2 (kleine Kreise stellen C- und O-Atome dar). Wichtigste Bindungslängen in 1: Co1–Co2 245.9(2), Ru–Co1 259.1(2), Ru–Co2 269.9(1), C–C 134(1) pm; in 2: Co1–Co2 248.9(1), Ru–Co1 261.8(1), Ru–Co2 262.8(1), C–C 137(1) pm.

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<sup>[8]</sup>. Die geometrische Verwandtschaft von 2 mit dem Acetylid-Komplex 3<sup>[9]</sup> stützt dies. Und auch der nächste Schritt, die Hydrierung zum Alkylmethyliden-Komplex, die z.B. ausgehend von  $H_2Os_3(CO)_9(CCHR)$  zu 4 möglich ist<sup>[2]</sup>, verlangt nur ge-



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

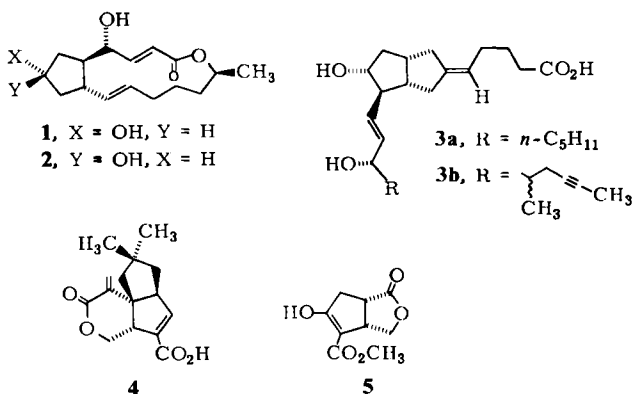
Eingegangen am 6. Oktober 1983 [Z 583]

- [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] <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $CDCl_3$ , int. TMS) von 1:  $\delta = 1.19$  (9H), 8.17 (0.5H), 9.00 (0.5H); 2:  $\delta = 1.15$  (9H), 5.80 (1H). 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 <sup>1</sup>H-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<sup>[1a]</sup>, 7-*epi*-Brefeldin A 2<sup>[1b]</sup> und die 6a-Carbaprostacycline 3a<sup>[1d]</sup> und 3b<sup>[1e]</sup> einerseits sowie das Pentalenolacton E 4<sup>[1c]</sup> andererseits sind wegen ihrer Strukturen und biologischen Eigenschaften lohnende Syntheseeziele; aus den Cyclopentenolactonen 5 bzw. *ent*-5 wurden 1–3 enantioselektiv hergestellt, und die Synthese von 4 wurde begonnen<sup>[2]</sup>. 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 Huls 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-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren.