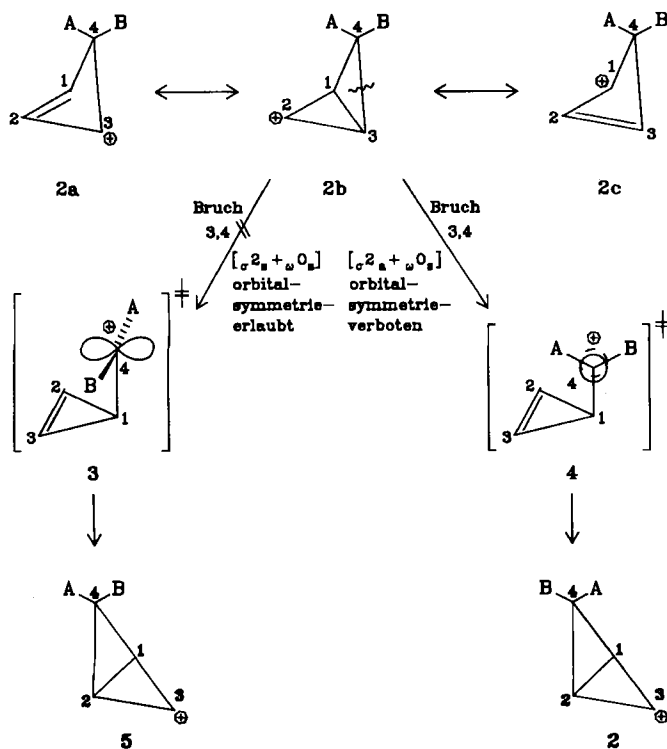


C-4) und 101.2 (C-4). Alle anderen Absorptionen (C-1/2/3 und quart. C der daran gebundenen *tert*-Butylgruppen) sind unter diesen Bedingungen infolge von Austauschprozessen im Rauschen verborgen. Unterhalb von +17°C wird das Signal für die *tert*-Butylgruppen an C-1/2/3 in zwei Signale getrennt. In diesem Temperaturbereich tauchen allmählich auch Absorptionen für C-1/2/3 und die daran gebundenen quart. C-Atome der *tert*-Butylgruppen auf. Bei -20°C erhält man schließlich das erwartete Spektrum: $\delta = 29.1$ (CH₃, *t*Bu an C-4), 30.6 (CH₃, *t*Bu an C-1/3), 31.3 (CH₃, *t*Bu an C-2), 34.9 (quart., *t*Bu an C-2), 38.1 (quart., *t*Bu an C-1/3), 40.9 (quart., *t*Bu an C-4), 101.0 (C-4), 161.5 (C-1/3), 184.9 (C-2).

Die reversiblen Veränderungen der Spektren fordern einen dynamischen Prozeß, bei dem zwar die olefinischen Ringpositionen in **1** äquilibriert werden, C-4 und die dort befindlichen Substituenten jedoch keine Veränderung erfahren. Die einfachste Deutung ist die Karussell-Umlagerung $1A \rightleftharpoons 1B \rightleftharpoons 1C$. Aus den Koaleszenztemperaturen (bestimmbar an den Methylgruppen-Signalen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren; eine Messung des Koaleszenzspektrums für C-1/2/3 und die benachbarten C-Atome war aus apparativen Gründen und wegen der Instabilität von **1** nicht möglich) und der Größe der Aufspaltung in den Tieftemperaturspektren läßt sich für die beobachtete Umwandlung eine Aktivierungsbarriere $\Delta G^\ddagger \approx 15$ kcal/mol berechnen.



Eine derartige Isomerisierung ist von methylsubstituierten Homocyclopropenylum-Salzen bekannt^[2]. Bisher ungeklärt, aber von besonderem Interesse^[3], ist die Stereochemie dieser Reaktion. Nach der Theorie^[4] sollte die Umlagerung des Homocyclopropenylum-Ions **2** gegen die Woodward-Hoffmann-Regeln verstoßen. Von den beiden Varianten - **3** und **4** geben den entsprechenden ekliptischen bzw. bisektierten Übergangszustand an - ist nicht die orbitalsymmetrie-erlaubte Reaktion via **3**, sondern der Weg über **4** mit Inversion am wandernden C-Atom zu er-

warten. Danach würden die Substituenten A und B ihre Orientierung immer beibehalten. Diese Voraussetzung deckt sich mit dem Ergebnis des Experiments, denn in den Koaleszenzspektren bleiben die Signale für C-4 und die zugehörigen Substituenten über den gesamten Temperaturbereich scharf. Ihre chemischen Verschiebungen erfahren ebenfalls keine Veränderung. Das Vorliegen gleicher Anteile der *endo,exo*-isomeren Ionen und eine sehr schnelle Umwandlung ineinander scheiden daher aus. Verbleiben drei Möglichkeiten: a) Wegen der Größe der *tert*-Butylgruppen ist der „least motion“-Prozeß bevorzugt. b) Ring-inversion führt sehr schnell zu einem *endo,exo*-Gleichgewicht, und dieses liegt ganz auf seiten von **1** (*endo-tert*-Butylgruppe). c) Eine ungewöhnlich stark ausgeprägte Sekundär-Orbital-Wechselwirkung^[4] sorgt dafür, daß die Woodward-Hoffmann-Regeln hier nicht mehr gelten. Wir halten die letztgenannte Erklärung nicht nur für die attraktivste, sondern auch für die wahrscheinlichste.

Vorliegendes Beispiel ist der Berson-Willcott-Umlagerung von Norcaradienen gleichzusetzen, die nach Untersuchungen von Klärner et al.^[5] ebenfalls entgegen den Anforderungen der Regeln von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie mit Inversion am wandernden C-Atom verläuft.

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
ergänzt am 31. Januar 1985 [Z 1125]

- [1] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irrgangert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] V. A. Koptug, I. A. Shleider, I. S. Isaev, *J. Org. Chem. USSR* 7 (1971) 864; I. A. Shleider, I. S. Isaev, V. A. Koptug, *ibid.* 8 (1972) 1357.
- [3] Zusammenfassungen: a) T. S. Sorensen, A. Rauk in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Vol. 2, Academic Press, London 1977, S. 52-55; b) M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. de Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, London 1980, S. 44-47; c) F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 1.
- [4] a) ab initio: W. A. Hehre, A. J. P. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4370; *ibid.* 96 (1974) 3644; b) MINDO/2: K. Morio, S. Masamune, *Chem. Lett.* 1974, 1251.
- [5] F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* 86 (1974) 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 268; F.-G. Klärner, S. Yasiak, M. Wette, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1168.

Cluster-Expansion mit Cp(CO)Rh-Fragmenten**

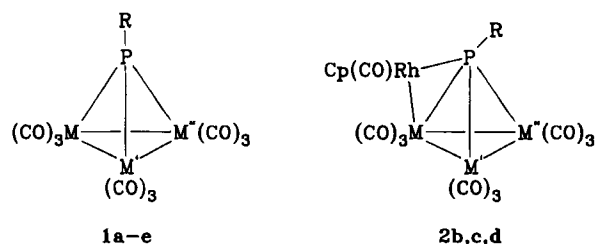
Von Darjusch Mani und Heinrich Vahrenkamp*

Für Cluster-Expansionsreaktionen haben sich bisher als Reagentien hauptsächlich anionische Einkernkomplexe oder anionische Cluster bewährt, deren Zahl naturgemäß beschränkt ist. Als Quelle für neutrale Fragmente sind für diesen Zweck erst solche, die Fe(CO)₃-Einheiten liefern, deutlich in Erscheinung getreten^[1]. Wir hofften, daß die zur Fe(CO)₃-Einheit isovalenzelektronische RhCp-Einheit (Cp = Cyclopentadienyl) gleichermaßen nutzbar sein sollte. In der Absicht, Cluster-Gerüstexpansionen zu bewerkstelligen und gleichzeitig das Katalysmetall Rhodium einzubringen, setzten wir daher die FeCo- oder RuCo-Cluster **1** mit Cp(CO)₂Rh um.

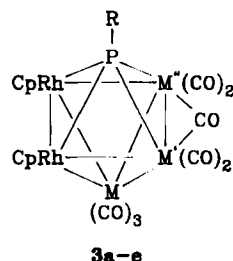
In allen fünf Fällen entstanden die gewünschten neuen Fünfkerncluster **3**, wenn man die Edukte bei 80–100°C in Benzol oder Toluol für ca. 20 h im Molverhältnis 1 : 2 reagieren ließ. Bei Umsätzen um 75% betrugen die umsatzbezogenen Ausbeuten bei **3a** und **b** 70–90%, bei **3c–e** 6–30%; die unverbrauchten Ausgangscluster wurden zurückerhal-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Firma Heraeus und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.



	R	M	M'	M''
a	Me	Fe	Co	Co
b	Ph	Ru	Co	Co
c	Me	Ru	RuH	Co
d	Me	Ru	FeH	Co
e	tBu	Ru	FeH	Co



ten. Die Konstitution der Cluster 3 wird in Analogie zu der bekannter PM_5 -Cluster^[2] angenommen; die Spektren sind damit in Einklang^[3]. Die Reaktionen scheinen verallgemeinerungsfähig zu sein: Aus **1a** und $Cp(CO)_2Co$ entstand der zu **3a** analoge $PFeCo_4$ -Cluster, und der zu **1a** analoge Cluster mit S statt MeP lieferte ein Produktgemisch, das nach Aussage der Spektren auch den zu **3a** analogen $SFeCo_2Rh_2$ -Cluster enthält.

Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (60–80°C) und kürzerer Reaktionszeit (3–8 h) waren aus **1b**, **c** und **d** in knapp 90% Ausbeute die Vierkerncluster **2b**, **c** und **d** als Zwischenstufen zugänglich, die zu **3b**, **c** und **d** weiterreagierten. Außer durch die üblichen Methoden^[3] wurde der Clustertyp **2** auch durch Kristallstrukturanalyse von **2b**^[4] identifiziert. Die Vierkerncluster **2** sind im Gegensatz zu den Fünfkernclustern **3** nicht thermisch belastbar. In siedendem Benzol wurden sie im Verlauf von Stunden hauptsächlich in **1** zurückverwandelt; ein Teil des dabei verlorenen Rhodiums fand sich in Form von **3** wieder. Versuche, aus **2** thermisch, photochemisch oder oxidativ CO abzuspalten, um durch Aggregation zu Clustern mit tetraedrischem M_4 -Gerüst zu kommen, blieben erfolglos.

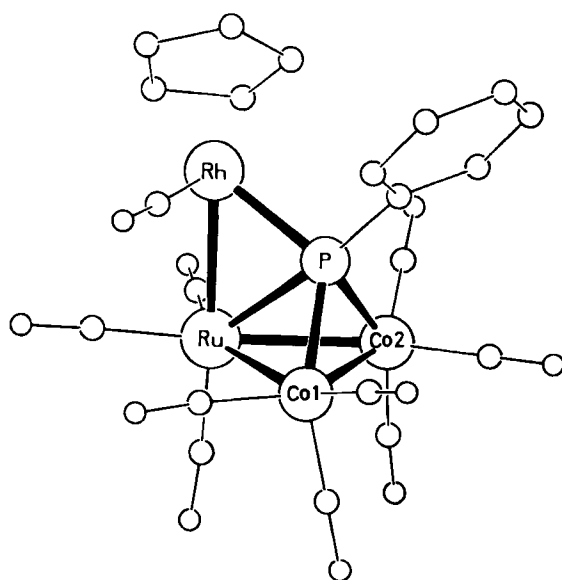


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen: Ru–Rh 279.3(1), Ru–Co1 272.0(1), Ru–Co2 268.7(1), Co1–Co2 255.8(1), Rh–P 227.3(2), Ru–P 261.9(1), Co1–P 218.1(2), Co2–P 218.5(2) pm.

Abbildung 1 macht deutlich, daß die Cluster **2** ein ungewöhnliches Molekülgerüst aufweisen. Es sind noch alle Bestandteile von **1** vorhanden, das als Ganzes gegenüber der $Cp(CO)Rh$ -Einheit als Zweielektronenligand fungiert. Damit ändert sich naturgemäß die Elektronenverteilung im Cluster, für alle vier Metallatome bleibt aber die 18e-Regel erfüllt. Die Beanspruchung der Ru–P-Seite von **1b** zeigt sich in der deutlichen Verlängerung der Ru–P-Bindung und in der Seitwärts-Verlagerung der Phenylgruppe am Phosphor. Cluster mit derartig ankondensierten Organometall-Fragmenten wie **2b** waren unseres Wissens noch nicht bekannt. Der ungewöhnlichen elektronischen Situation dieser Konfiguration entspricht die thermische Abspaltbarkeit des rhodiumhaltigen Fragments.

Die Geometrie von **2b** läßt auch eine andere Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu: Aufgrund der angenäherten Linearität der Ru–P–C-Sequenz (174°) läßt sich der zentrale $PhPRu(CO)_3$ -Molekülteil als Phosphandiylkomplex herausgreifen, dem in freier Form eine Ru–P-Dreifachbindung zukäme. Analog einem Alkin kann diese Gruppe dann die $Co_2(CO)_6$ -Einheit verbrücken und/oder als side-on gebundener Ligand gegenüber der $Cp(CO)Rh$ -Einheit fungieren. Die Elektronenbilanz entspricht, so gesehen, der in den $\mu_3-\eta^2$ -alkinverbrückten Dreikernclustern^[5]. Die hier für **2b** beobachtete Umgebung einer Dreifachbindung durch drei Metallatome ist aber auch ohne Präzedenzfall.

Die Cluster **2d**, **3d** und **3e** enthalten vier verschiedene Metallatome. Untersuchungen zur Chiralität vor dem Hintergrund katalytischer optischer Induktion bieten sich daher ebenso an wie Versuche zum Einbau weiterer Heterometallatome, die von der Hydridfunktion in den Clustern **c**, **d** und **e** oder von der 2→3-Umwandlung Gebrauch machen könnten.

Eingegangen am 19. Dezember 1984 [Z 1116]

- [1] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [2] M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, K. Henrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 959.
- [3] Alle neuen Cluster wurden durch Elementaranalysen und EI-Massenspektren charakterisiert. Die IR- und NMR-Spektren von **2b**, **c**, **d** und **3a–e** sind untereinander sehr ähnlich. Repräsentative IR-Spektren (C_6H_{12} , $\nu(CO)$ [cm^{-1}]): **2b**: 2083 m, 2040 vs, 2032 s, 2022 m, 2000 vw, 1988 w, 1976 vw; **3b**: 2030 w, 2002 vs, 1997 m, 1988 s, 1971 m, 1827 w (br). – 1H -NMR-Daten ($CDCl_3$, TMS int., $\delta(Cp)$): **2b**: 5.32; **3b**: 5.31. Die NMR-Spektren lassen für **2c** und **2d** das Vorliegen von Isomergemischen erkennen.
- [4] $P1$, $a=973.1(4)$, $b=1456.7(5)$, $c=907.1(2)$ pm, $\alpha=102.26(2)$, $\beta=94.55(3)$, $\gamma=87.75(3)^\circ$, $Z=2$, 3206 Reflexe, $R=0.027$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51157, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* 83 (1983) 203.

Elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen elektronenreicher Dienophile unter photochemischer Initiierung**

Von Jiri Mlcoch und Eberhard Steckhan*

Diels-Alder(DA)-Reaktionen lassen sich ähnlich wie die Endoperoxidbildung zwischen 1,3-Dienen und Triplett-Sauerstoff^[1] oder die Erzeugung von Dioxetanen^[2] durch

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dr. J. Mlcoch
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.