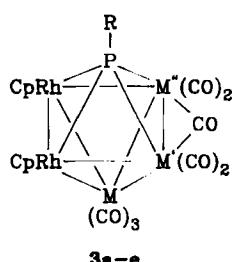


	R	M	M'	M''
a	Me	Fe	Co	Co
b	Ph	Ru	Co	Co
c	Me	Ru	RuH	Co
d	Me	Ru	FeH	Co
e	tBu	Ru	FeH	Co



ten. Die Konstitution der Cluster **3** wird in Analogie zu der bekannter  $\text{PM}_5$ -Cluster<sup>[2]</sup> angenommen; die Spektren sind damit in Einklang<sup>[3]</sup>. Die Reaktionen scheinen verallgemeinerungsfähig zu sein: Aus **1a** und  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Co}$  entstand der zu **3a** analoge  $\text{PFeCo}_4$ -Cluster, und der zu **1a** analoge Cluster mit S statt MeP lieferte ein Produktgemisch, das nach Aussage der Spektren auch den zu **3a** analogen  $\text{SFeCo}_2\text{Rh}_2$ -Cluster enthält.

Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen ( $60\text{--}80^\circ\text{C}$ ) 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<sup>[3]</sup> wurde der Clustertyp **2** auch durch Kristallstrukturanalyse von **2b**<sup>[4]</sup> identifiziert. Die Vierkerncluster **2** sind im Gegensatz zu den Fünfkernclustern **3** nicht thermisch belastbar. In siegendem 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  $\text{M}_4$ -Gerüst zu kommen, blieben erfolglos.

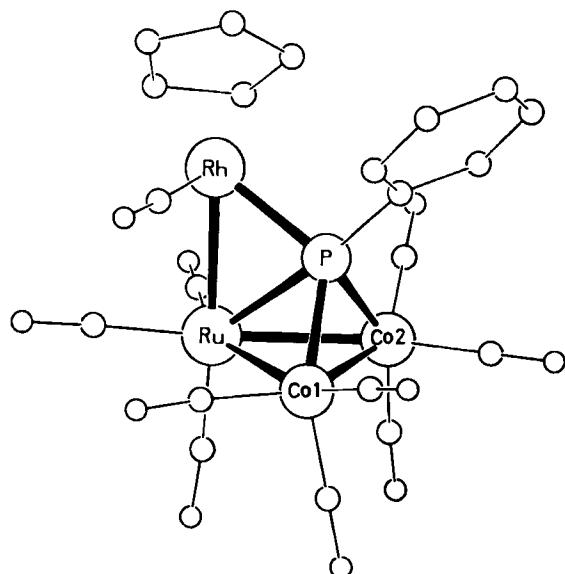


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen: Ru–Ru 279.3(1), Ru–Co1 272.0(1), Ru–Co2 268.7(1), Co1–Co2 255.8(1), Rh–P 227.3(2), Ru–P 261.9(1), Co1–P 218.1(2), Co2–P 218.5(2) pm.

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  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Rh}$ -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 ( $174^\circ$ ) läßt sich der zentrale PhPRu( $\text{CO}$ )<sub>3</sub>-Molekülteil als Phosphandiylkomplex herausgreifen, dem in freier Form eine Ru–P-Dreifachbindung zukäme. Analog einem Alkin kann diese Gruppe dann die  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit verbrücken und/oder als side-on gebundener Ligand gegenüber der  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Rh}$ -Einheit fungieren. Die Elektronenbilanz entspricht, so gesehen, der in den  $\mu\text{-}\eta^2$ -alkinverbrückten Dreikernclustern<sup>[5]</sup>. 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 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): **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). –  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.,  $\delta(\text{Cp})$ ): **2b**: 5.32; **3b**: 5.31. Die NMR-Spektren lassen für **2c** und **2d** das Vorliegen von Isomerengemischen erkennen.
- [4]  $\text{Pt}, a = 973.1(4), b = 1456.7(5), c = 907.1(2)$  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\*\*

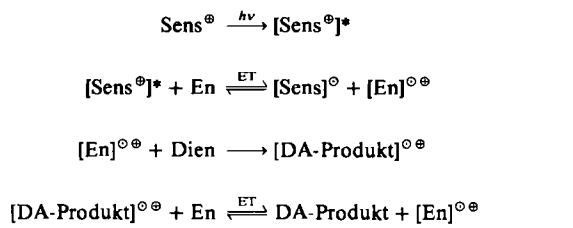
Von Jiri Mlcoch und Eberhard Steckhan\*

Diels-Alder(DA)-Reaktionen lassen sich ähnlich wie die Endoperoxidbildung zwischen 1,3-Dienen und Triplettsauerstoff<sup>[1]</sup> oder die Erzeugung von Dioxetanen<sup>[2]</sup> 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.

Radikalkationen von Triarylaminen über einen Elektronentransfer-Kettenmechanismus katalysieren<sup>[3]</sup>. Auf diesem Weg sind DA-Produkte zugänglich, die sich sonst nur schwer oder gar nicht bilden. Die Anwendungsbreite ist jedoch relativ klein<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über DA-Reaktionen, in denen durch photochemisch initiierte Elektronenübertragung eine Kettenreaktion ausgelöst wird (Schema 1).



Schema 1. Sens = Sensibilisator; En = Dienophil; ET = Elektronentransfer.

Als Sensibilisator dient 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat, das sich schon bei der Katalyse von Cycloreversionen bewährt hat<sup>[5]</sup>. Durch Fluoreszenzlösung ließ sich dabei die Elektronenübertragung auf den Sensibilisator nachweisen. 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat hat den Vorteil, daß es nur in Konzentrationen von 0.1 bis 1.5 mol-% zugesetzt werden muß und sich durch Licht mit Wellenlängen > 345 nm anregen läßt ( $\lambda_{\max} = 354$ , 404 nm)<sup>[5]</sup>. Gegenüber den durch 1,4-Dicyanbenzol<sup>[6]</sup> und 9,10-Dicyananthracen<sup>[7]</sup> sensibilisierten [4+2]-Photocycloadditionen bestehen folgende Vorteile: Es werden wesentlich geringere Sensibilisatorkonzentrationen benötigt, die Belichtungszeit wird drastisch verkürzt, einfachere Lichtquellen wie Halogen- oder Xenonlampen können verwendet werden (selbst im Sonnenlicht laufen einige Reaktionen ab), und die Anwendungsbreite verspricht größer zu sein,

da beispielsweise auch die Umsetzung von 1-Acetoxy-1,3-cyclohexadien gelang, die bisher nicht möglich war<sup>[6]</sup>.

Die DA-Reaktion wird am effektivsten sensibilisiert, wenn man die Olefine in Dichlormethan vorlegt, mit einer 250-W-Xenonlampe bestrahlt ( $\lambda > 345$  nm) und langsam eine 0.01 M Lösung des Sensibilisators in Dichlormethan so zutropft, daß stets eine schwache Fluoreszenz bestehen bleibt. Fügt man die Olefine zu der bestrahlten Lösung des Sensibilisators, so wird die Fluoreszenz vorübergehend gelöscht. Sie kehrt aber nach Verbrauch des Olefins in der Regel wieder. In Acetonitril läuft die Reaktion schlecht oder gar nicht ab.

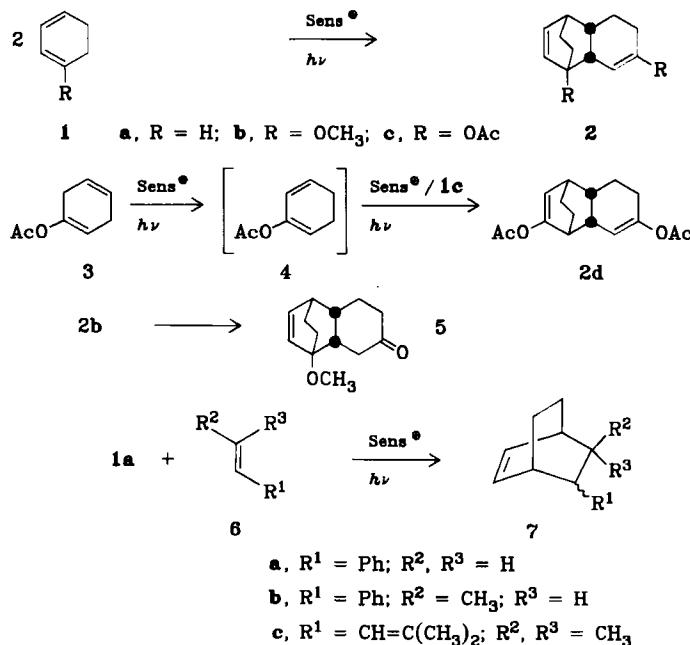


Tabelle 1. Ergebnisse der durch Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (Sens<sup>•</sup>) sensibilisierten und durch Elektronentransfer katalysierten Diels-Alder-Reaktion.

Edukte (mmol)	Sensibilisator [mmol]	Belichtungs- dauer [min]	Pro- dukte [a]	Ausbeute GC [b] [%] (endo : exo)	isoliert [c] [%] (mmol)
1a (5)	0.075	80	2a	82 (6 : 1)	80 (4)
1a (1)	0.022	20	2a	82 (6 : 1)	
1b (10) [d]	0.0075	45	5	70 (1.2 : 1)	63 (7)
1b (1) [d]	0.005	30	5	67 (1.2 : 1)	
1c (2)	0.003	10	2c [e]	25 (6 : 1)	22 (0.44)
3 (2)	0.005	15	[f]		
und 1c (2.25)	0.020	80	2c	46 (6 : 1)	
3 (5)			2d [e]	38 [g] (3 : 2)	75 [j] (5.4)
und 1c (1.3)	0.18 [i]	60	2c	36 (6 : 1)	
3 (3.7)			2d [e]	26 [g] (3 : 2)	
und 1a (2)			2a	12 (6 : 1)	
und 6c (10)	0.1	1080	7c	39 [g] (5 : 3)	34 (0.8)
und 1a (1)	0.06	90	2a	11 (6 : 1)	
6e (5)			7e [h]	38 [g] (10 : 1)	34 (0.34)
und 1a (1)	0.05	50	2a	19 (6 : 1)	
6a (1)			7a [h]	13 [g] (10 : 1)	
und 1a (1)	0.03	15	2a	46 (5 : 1)	
und 6b (10)			7b	32 [g] (> 98 : 2)	29 (0.29)
und 1a (2)	0.035	30	2a	48 (5 : 1)	
und 6b (10)			7b	19 [g] (> 98 : 2)	19 (0.38)

[a] Die Strukturen und Zusammensetzungen aller Produkte wurden durch MS-, 90- und 400-MHz-<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie Elementaranalysen gesichert. Die Konfigurationen der Produkte wurden durch Analyse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestimmt. Die olefinischen Kohlenstoff- und die vinylischen Wasserstoffatome des Bicyclo[2.2.2]octensystems der endo-Produkte zeigen wie erwartet [10] deutliche Hochfeldverschiebungen. Die Konfiguration von 7b konnte aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch Verwendung eines auf der Basis von Bicyclo[2.2.2]octen entwickelten Inkrementensystems für substituierte Bicyclooctene [11] sehr gut zugeordnet werden. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [c] Ausbeute an flüssigkeitschromatographisch isolierten Produkten. [d] 0.5 mmol NaHCO<sub>3</sub> wurden zugesetzt. [e] Phenylacetat als weiteres Produkt. [f] 0.5% Phenylacetat als einziges identifizierbares Produkt. [g] Die Ausbeuten an den gekreuzten DA-Produkten sind auf die jeweilige Minderkomponente bezogen. [h] Als Nebenprodukte treten Oxidationsprodukte des Styrols auf, z.B. 1-Phenyl-1,2-dihydronaphthalin, 4-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol, 4-Phenyltetralon sowie größere Mengen an Styrolpolymeren. [i] Der Sensibilisator 2,4,6-Tris(*p*-bromphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat wurde vorgelegt. [j] 2c und 2d wurden gemeinsam isoliert, und für analytische Zwecke wurde ein Teil durch HPLC auf Silicagel Lichrosorb Si 60 (7 µm) mit CCl<sub>4</sub> und Diethylether (10 : 1) als Laufmittel getrennt.

Bei Styrol **6a**, 1-Acetoxy-1,3-**1c** und 1-Acetoxy-1,4-cyclohexadien **3** beobachtet man neben der durch Elektronentransfer katalysierten Reaktion auch eine stöchiometrische Oxidation durch den angeregten Sensibilisator. So liefert Styrol durch oxidative Dimerisierung Phenylnaphthalinderivate, und die Acetoxy-cyclohexadiene **1c** und **3** werden zu Phenylacetat dehydriert. Setzt man ausschließlich **3** ein, so erhält man keine DA-Dimere, und Phenylacetat ist das einzige Produkt. Das DA-Produkt **2d** der Reaktion von **1c** mit **3** lässt sich in der Weise deuten, daß **3** während der Umsetzung in 2-Acetoxy-1,3-cyclohexadien **4** umgelaufen wurde. Dies könnte auf der Stufe des Radikalkations durch sigmatrope 1,3-Wasserstoffverschiebung erfolgt sein.

Diene ohne festgelegte *syn*-Einstellung des Doppelbindungssystems wie 1-Acetoxy-1,3-butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien konnten bisher nicht umgesetzt werden.

Die hier vorgestellte Reaktion ist von praktischem Interesse, da durch die Elektronenübertragung von einem elektronenreichen Alken auf den angeregten Sensibilisator entsprechend einer *Redox-Umpolung*<sup>[8]</sup> das Olefin-Radikalkation als elektronenarmes günstiges Dienophil entsteht. Auch der umgekehrte Fall, die Redox-Umpolung eines elektronenreichen Diens in dessen elektronenarmes Radikalkation, könnte geeignet sein, sonst un durchführbare DA-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf zu initiieren. Bei der durch 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat photochemisch initiierten DA-Reaktion bleibt die suprafaciale Stereospezifität der gewöhnlichen DA-Reaktion erhalten. Dies demonstriert die Reaktion von **1a** mit *trans*-1-Phenyl-1-propen **6b**, die praktisch ausschließlich zum *trans,endo*-Produkt **7b** führt.

Die Oxidationskraft des Sensibilisators lässt sich durch Substitution in *para*-Stellung der Phenylringe variieren. So wurde beispielsweise 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat<sup>[9]</sup> zur Sensibilisierung der DA-Reaktion des Gemisches aus **1c** und **3** erfolgreich eingesetzt (siehe Tabelle 1).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die in 40 mL Dichlormethan gelösten Olefine werden in einem mit Kühlmantel versehenen Glasgefäß (Wasserkühlung ca. 15°C) vorgelegt. Unter Beleuchtung mit einer 250W-Xenon-Lampe (Osram XBO 250 OFR; Lampengehäuse LAX 1450 der Fa. Müller Elektronik, Moosinning) und Filterung auf  $\lambda \geq 345$  nm (Oriel Long-Pass-Filter Model 5146) wird langsam eine 0.01 M Lösung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat in Dichlormethan so zugetropft, daß stets eine schwache Fluoreszenz erhalten bleibt. Nach Beendigung der Reaktion (Verbrauch einer Olefinkomponente gaschromatographisch kontrolliert; Dauer siehe Tabelle) wird mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und Dichlormethan abdestilliert. Die wäßrige Phase perforiert man mit Ether und isoliert die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel 63–200 µm; Säulenlänge 60 bzw. 80 cm; Säulendurchmesser 2.0 bzw. 2.5 cm; Laufmittel Dichlormethan bei **2a**, **2c**, **2d**, Pentan bei **6a**, **7b**, **7c** und Tetrachlormethan/Diethylether (1:1) bei **5**). Die Reinigung von **5** und **7c** sowie die Trennung von *exo*- und *endo*-**2d** erfolgte durch HPLC auf Lichrosorb Si 60 (7 µm) (Säulenlänge 50 cm; Durchmesser 1.6 cm) mit den Laufmitteln Tetrachlormethan/Diethylether (1:1) bei **5**, Cyclohexan bei **7g** oder Tetrachlormethan/Diethylether (10:1) bei **2d**.

Eingegangen am 10. Januar,  
in veränderter Fassung am 13. Februar 1985 [Z 113]

- [1] D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, D. Menzies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 2055.
- [2] S. F. Nelson, R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2096; A. P. Schaat, K. A. Zalika, B. Kaskar, L. W.-M. Fung, *ibid.* **102** (1980) 389.
- [3] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7118; N. L. Bauld, R. Pabon, *ibid.* **105** (1983) 633; N. L. Bauld, D. J. Bellville, *ibid.* **104** (1982) 2665.
- [4] Wir fanden überraschenderweise, daß die Reaktion nur in Dichlormethan verläuft, wenn Triarylamin-Radikalkationen und Hexachloroantimonat-Ionen gleichzeitig vorliegen. Erzeugt man die Triarylamin-Radikalkationen elektrochemisch mit Perchlorat als Gegenion, so findet

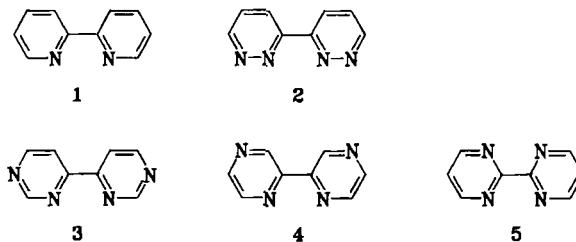
keine Reaktion statt. Führt man die Reaktion jedoch mit 2,6-Dimethyl-pyridinium-hexachloroantimonat als Leitsalz durch, so läuft sie problemlos ab.

- [5] K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1251.
- [6] R. A. Pabon, D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5158.
- [7] C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Spahic, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 652.
- [8] D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239.
- [9] R. Lombard, J.-P. Stephan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 1458.
- [10] K. Tori, Y. Hata, R. Moneyuki, Y. Takano, T. Tsuji, H. Tanida, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 926; E. Kleinpeter, H. Köhn, M. Mühlstädt, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 279; Gurudata, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3515.
- [11] J. B. Stothers, C. T. Tan, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 917; A. P. Marchand: *Stereochemical Application of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

#### d<sup>6</sup>-Metallkomplexe von 4,4'-Bipyrimidin, einem ambidenten Liganden mit hohem $\pi$ -Acceptorvermögen\*\*

Von Sylvia Ernst und Wolfgang Kaim\*

Aufgrund der Bedeutung von Liganden vom Typ des 2,2'-Bipyridins **1** in der Komplexchemie<sup>[1a]</sup> und speziell in der Photochemie von Koordinationsverbindungen<sup>[1b]</sup> hat es nicht an Versuchen gefehlt, dieses System gezielt zu modifizieren. Neben der Substitution an den Heterocyclen<sup>[2a]</sup> und der Vergrößerung des  $\alpha$ -Diimin- $\pi$ -Systems<sup>[2b]</sup> gewinnt die Einführung weiterer Stickstoffzentren in **1** an Interesse<sup>[3–5]</sup>; insbesondere im Hinblick auf die Verwendung entsprechender Ruthenium(II)-Komplexe als Photokatalysatoren<sup>[1b]</sup> wurde über Koordinationsverbindungen von 3,3'-Bipyridazin **2**<sup>[3]</sup>, 2,2'-Bipyrazin **4**<sup>[4]</sup> und 2,2'-Bipyrimidin **5** berichtet<sup>[5]</sup>.



Wir haben nun für alle symmetrischen Bidiazine mit  $\alpha$ -Diimin-Struktur, also unter Einbeziehung des fehlenden Isomers 4,4'-Bipyrimidin **3**, Rechnungen nach dem Hückel-MO-Verfahren durchgeführt<sup>[6]</sup>, aus denen überraschenderweise das komplexchemisch bislang nicht genutzte **3**<sup>[7]</sup> als  $\pi$ -elektronenärmste Verbindung hervorging:  $\epsilon^{\text{HMO}} = -0.583$  (**2**),  $-0.460$  (**3**),  $-0.515$  (**4**) und  $-0.518$  (**5**).

In Einklang mit den speziellen Eigenschaften des Pyrazin-Systems<sup>[8]</sup> galt bisher **4** als Ligand mit besonders niedrig liegendem  $\pi^*$ -Niveau<sup>[3,4]</sup>; die deshalb erwartete  $\pi$ -Acceptorwirkung gegenüber d<sup>6</sup>-Metallzentren wird jedoch durch die stark verringerte  $\sigma$ -Basizität dieses 1,4-Diazin-Liganden kompensiert<sup>[4b–d]</sup>.

Da Pyrimidine stärkere Basen sind als Pyrazine, haben wir **3** nach Effenberger<sup>[9a]</sup> hergestellt und den pK<sub>s,i</sub>-Wert zu 1.50 bestimmt (pK<sub>s,i</sub>(**4**) = 0.45<sup>[4c]</sup>). Die Chelatkomplexe **6**<sup>[9b]</sup>

\* Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Ernst  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Wilhelm-Stiftung, der Flughafen Frankfurt/Main AG, der BASF AG, der Degussa AG sowie von der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt.