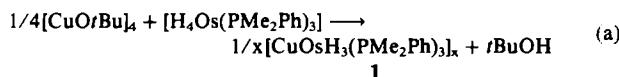


**Darstellung von  $[\text{Cu}_3\text{Os}_3\text{H}_9(\text{PMe}_2\text{Ph})_9]$ ,  
einer Bimetallverbindung mit Floßstruktur,  
durch reduktive Eliminierung von Alkohol oder  $\text{H}_2$ \*\***

Von Timothy H. Lemmen, John C. Huffman und  
Kenneth G. Caulton\*

Unter den heteronuclearen Metalclusterverbindungen kommt den Polyhydriden besondere Bedeutung zu, da sie als Reduktionsmittel fungieren können und eine Bestimmung der Vorzugsrichtung bei Wasserstoff-Wanderungen an Modellegierungen ermöglichen. Wir beschreiben hier Darstellung und Struktur eines Neutralkomplexes mit einem planaren  $\text{Cu}_3\text{Os}_3$ -Gerüst; die floßartige Struktur bewirkt, daß die Metallzentren aus zwei Richtungen zugänglich sind. Bei der Synthese wurden zwei neue Methoden zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen<sup>[1]</sup> angewendet: Verknüpfung unter Abspaltung von Alkohol oder Wasserstoff.

Die Reaktion von  $[\text{CuOrBu}_4]$  mit  $[\text{H}_4\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  läuft ohne  $\text{H}_2$ -Entwicklung ab und führt zu einem Produkt, dessen Zusammensetzung der der analogen Alkalimetallverbindung  $[\text{KOsH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ <sup>[2]</sup> ähnelt [Gl. (a)].



Die Phosphanliganden in 1 sind laut  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten bei  $+30$  und  $-75^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup> äquivalent. Die Hydridoliganden bilden ein AA'A''XX'X''-Spinsystem, das auf eine *faciale*  $[\text{H}_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ -Einheit hindeutet. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse der aus Toluol/Pentan erhaltenen Kristalle von 1<sup>[4]</sup> handelt es sich bei der Verbindung um ein Trimer der Formel  $[\text{Cu}_3\text{Os}_3\text{H}_9(\text{PMe}_2\text{Ph})_9]$ . Das Molekülgerüst ist planar, und die sechs Metallatome sind floßartig angeordnet (Abb. 1). Die drei Cu-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck, und jede Cu-Cu-Kante ist asymmetrisch von einer  $[\text{H}_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ -Einheit überbrückt. Ein P-Atom jeder pyramidalen  $[\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ -Einheit liegt in der  $\text{Os}_3\text{Cu}_3$ -Ebene, und die drei  $[\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ -Gruppen sind „in Phase“ angeordnet, so daß für das Molekül eine idealisierte  $\text{C}_3$ -Achse resultiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten lassen darauf schließen, daß ein Hydridoligand *trans* zu jeder Os-P-Bindung steht (siehe Schema 1).

Die ungleichen Cu-Os-Abstände sprechen ebenfalls für die in Schema 1 skizzierte Anordnung der Hydridoliganden: Die drei einfach H-überbrückten Cu–Os-Bindungen sind länger als die doppelt H-überbrückten (2.636(2) bzw. 2.595(2) Å). Kryoskopische Messungen in Benzol bei  $5^\circ\text{C}$  beweisen, daß 1 in Lösung undissoziiert vorliegt. Ange-

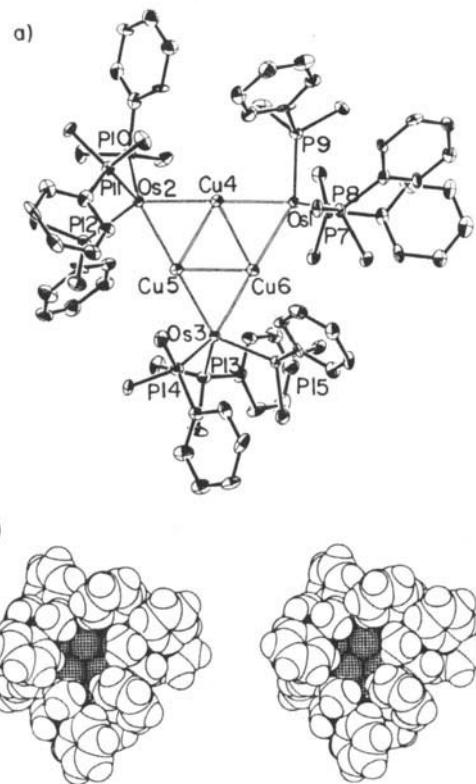
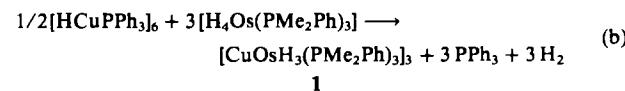


Abb. 1. a) ORTEP-Zeichnung der Struktur von 1 im Kristall (ohne H-Atome). b) Stereobild einer Kalottenmodell-Zeichnung mit gleicher Perspektive wie bei a). Die Metallatome sind gerastert. Es zeigt sich deutlich, daß die Cu-Atome durch einen Tunnel aus Phenyl- und Methylgruppen zugänglich sind.

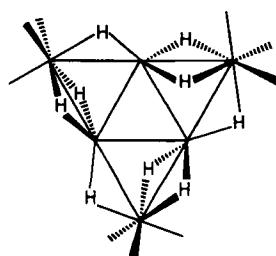
sichts der Struktur im Kristall sind die NMR-Daten von 1 in Lösung nur mit einem fluktuierenden Molekül vereinbar. Die intakte, oktaedrische  $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{OsH}_3]$ -Einheit rotiert um ihre interne dreizählige Achse. Eine auf der NMR-Zeitskala rasche Wasserstoff-Wanderung zwischen den Osmiumzentren kann jedoch ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung legt eine hohe Aktivierungsenergie für Wasserstoff-Wanderungen über ein terminal an Kupfer gebundenes Hydrid nahe.

Der  $\text{Cu}_3\text{Os}_3$ -Cluster 1 kann auch auf einem zweiten Weg durch Abspaltung von Wasserstoff erhalten werden [Gl. (b)].



Diese Reaktion ist bemerkenswert, da koordiniertes  $\text{PPh}_3$  freigesetzt und kein Phosphan-Austausch beobachtet wird.  $\text{PPh}_3$  kann also das  $[\text{Cu}_3\text{Os}_3(\mu\text{-H})_9]$ -Bindungsnetzwerk nicht spalten. Bekanntlich fungiert das  $\text{R}_3\text{PAu}$ -Fragment häufig als „Ersatz-Wasserstoff“<sup>[5]</sup>, und es ist deshalb erstaunlich, daß  $[(\text{Ph}_3\text{PCu})_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  kein Produkt der Reaktion (b) ist; dies wäre isolabel mit dem pentagonal-bipyramidalen  $[\text{H}_4\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ . Vermutlich sind die  $\text{Cu}_3$ -Dreiecke in 1 aufgrund der Cu–Cu-Bindung (2.626(3) Å) und/oder der trigonalen, quasi-planaren  $\text{CuH}_3$ -Einheiten besonders stabil.

Die beiden Synthesen von 1, die unter Alkohol- oder Wasserstoff-Abspaltung verlaufen, sind konzeptionell sehr einfach und bisher ohne Beispiel<sup>[1]</sup> bzw. selten<sup>[6]</sup> in der Heterobimetall-Chemie. Die milden Bedingungen, die hohe Ausbeute und die Selektivität der Reaktion machen sie als Methode zur Kupplung zweier beliebiger Metalle äußerst



Schema 1. Idealisierte Struktur von 1.

[\*] Prof. Dr. K. G. Caulton, T. H. Lemmen, Dr. J. C. Huffman  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center,  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation (CHE 83-05281) und von Johnson Matthey Co. (Chemikalienspende) gefördert. Wir danken Scott Horn für technische Unterstützung; T. H. L. dankt für ein Lubrizol-Fellowship.

attraktiv. Darüber hinaus bestätigen die Befunde die kürzlich von uns und anderen gewonnene Erkenntnis<sup>[7-10]</sup>, daß Kupfer im Gegensatz zu Gold, das polyedrische *cis*-Bimetalcluster bildet, flache Anordnungen mit Cu<sub>3</sub>-Einheiten bevorzugt. Substratmoleküle können entsprechend besser koordiniert und modifiziert werden<sup>[11]</sup>. Wie Reaktion (a) zum Ausdruck bringt, kann ein Übergangsmetallhydrid aus einem Kupferalkoxid Alkohol freisetzen<sup>[12]</sup>. Die Synthese von Methanol aus CO + H<sub>2</sub>, bei der ein oxidischer Cu/Zn-Katalysator verwendet wird<sup>[13]</sup>, verläuft daher möglicherweise über die reduktive Eliminierung von CH<sub>3</sub>OH aus ZnH- und CuOCH<sub>3</sub>-Einheiten.

eingegangen am 14. November 1985,  
veränderte Fassung am 21. Januar 1986 [Z 1538]

- [1] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, London 1982, S. 763.
- [2] J. C. Huffman, M. A. Green, S. L. Kaiser, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5111.
- [3] [H<sub>4</sub>Os(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] setzt sich innerhalb von 2 h bei 25°C vollständig mit [CuO<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>] (Os:Cu 1:1) oder [H<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (Os:Cu 1:1) um. Die Reaktionen wurden im 0.02 mmol-Maßstab in Benzol durchgeführt und 1 wurde in 70 bzw. 75% Ausbeute isoliert. <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, 21°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -9.51 (m, OsH<sub>3</sub>Cu), 1.66 (d, PMe, J = 6 Hz) sowie Resonanzen im Phenylbereich. <sup>3</sup>P-NMR (40.5 MHz, 30°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -29.6. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: 2210 ± 240 (berechnet: 2014).
- [4] Kristalldaten (-161°C): a = 20.759(7), b = 29.553(15), c = 13.143(4) Å; β = 107.76(2)°; V = 7678.9 Å<sup>3</sup>, Z = 4, Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n; R(F) = 0.049, R<sub>w</sub>(F) = 0.049; Wasserstoffatome in berechneten Lagen. Von den insgesamt neun metallgebundenen Wasserstoffatomen konnten nur fünf gefunden werden. Daher wurden sie komplett weggelassen. Ausgewählte Strukturparameter: Os-P = 2.295(4) bis 2.313(4) Å, P-Os-P = 93.75(14) bis 106.37(14)°. Alle Winkel Cu-Os-Cu und Cu-Cu-Cu betragen annähernd 60° (± 1.6°), alle Winkel Os-Cu-Os etwa 180° (± 3.6°). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] K. Wald, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7648.
- [6] Für die Darstellung von Pt-Si- und Pt-Ge-Komplexen unter Wasserstoff-Abspaltung siehe: J. Chatt, C. Eaborn, S. Ibekwe, P. N. Kapoor, *Chem. Commun.* 1967, 869.
- [7] A. L. Casalnuovo, J. A. Casalnuovo, P. V. Nilsson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2554.
- [8] G. Doyle, B. T. Heaton, E. Occhiello, *Organometallics* 4 (1985) 1224.
- [9] L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1759.
- [10] L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5137.
- [11] Vergleichbare Ag<sub>3</sub>-Dreiecke sind bekannt: F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760.
- [12] Vgl. die Hydrierung von [R<sub>3</sub>PCuOrBu]<sub>2</sub>: G. V. Goeden, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7354.
- [13] H. L. Kung, *Catal. Rev.* 22 (1980) 235.

## Cobalt-katalysierte Cyclisierung von Bis(2-ethinylphenyl)ethin – neue Synthese von gewinkeltem [3]Phenyl (Terphenylen), einem Molekül mit einer Cyclohexatrien-Einheit\*\*

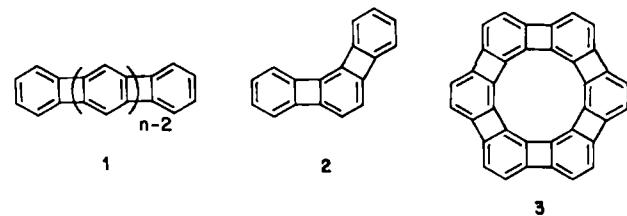
Von Rainer Diercks und K. Peter C. Vollhardt\*

Wir haben vor einiger Zeit über eine iterative Synthese der [n]Phenylene 1 durch lineare Benzocyclobuta-Anellie-

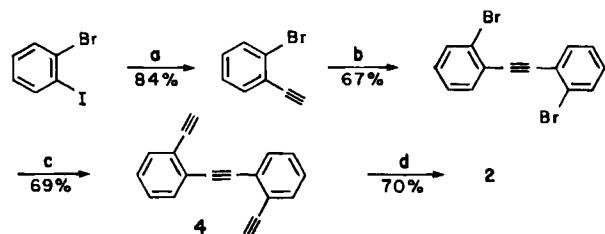
[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. R. Diercks  
Department of Chemistry, University of California  
and the Materials and Molecular Research Division  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (CA 20173) gefördert. K. P. C. V. ist Miller Research Professor in Residence (1985-1986). R. D. erhielt ein NATO Science Fellowship (1984-1985). Die Röntgen-Strukturanalyse wurde vom Institutskristallographen Dr. F. J. Hollander ausgeführt.

lung berichtet<sup>[1]</sup>. Die Verbindungen 1 sind theoretisch interessante Moleküle, in denen (formal) aromatische Benzol- mit antiaromatischen Cyclobutadien-Einheiten alternieren. Bei einer topologisch alternativen Reihe sind die Ringe wie in 2 gewinkelt verknüpft; diese Reihe gipfelt in „Anti-Kekulé“ 3. In 3 haben, anders als in Kekulé<sup>[2]</sup>, sowohl der innere als auch der äußere Perimeter 4n π-Elektronen. Als Testsystem für die Synthese von 3 durch Cobalt-katalysierte Alkincyclisierung<sup>[3]</sup> wählten wir 2, das bereits in niedriger Ausbeute durch Hochtemperaturpyrolyse erhalten worden war<sup>[4]</sup>. Dieses Molekül und sein Isomer 1, n = 3, waren Gegenstand widersprüchlicher theoretischer Vergleiche<sup>[1d, 5]</sup>. Indem wir größere Mengen an 2 zugänglich machen und seine Chemie und Struktur untersuchen, hoffen wir einen Beitrag zur Beilegung dieser Kontroversen zu liefern.



Eine retrosynthetische Analyse von 2 ergab, daß Bis(2-ethinylphenyl)ethin 4 die einfachste Vorstufe ist. Im Hinblick auf die Ringspannung von Biphenylen, die zu 64.3 bis 75.4 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt wurde<sup>[6]</sup>, und unter der Annahme, daß sich die Spannung in 2 kumuliert, bestand die Möglichkeit, daß die Umwandlung von 4 in 2 aus thermodynamischen Gründen unterbleiben würde, denn bei der Cyclotrimerisation von Ethin zu Benzol werden nur 143 kcal mol<sup>-1</sup> freigesetzt<sup>[3]</sup> (oder für 4 → 2: 4C<sub>1</sub>(C<sub>B</sub>) + 2C<sub>1</sub>(H) - 4C<sub>B</sub>(C<sub>B</sub>) - 2C<sub>B</sub>(H) = -144.2 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[7]</sup>. Außerdem war eine intramolekulare Cyclisierung des angestrebten Typs unbekannt<sup>[3]</sup> und gelang beim verwandten 1,5,9-Decatriin nicht<sup>[8]</sup>.



Schema 1. a: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 25°C; 2) CH<sub>3</sub>OH, KOH. b: o-Bromiodbenzol, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 25°C. c: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 110°C; 2) CH<sub>3</sub>OH, KOH. d: 1) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], Tetrahydrofuran, -30°C; 2) CO (8 atm), 100°C.

Eine wirkungsvolle konvergente Synthese von 4 ist in Schema 1 skizziert. Sie beginnt mit o-Bromiodbenzol<sup>[9]</sup>, das durch iterative Sequenzen aus Palladium-katalysierten Kupplungen mit Trimethylsilylacetylen und Deblockierungen zu 4 umgesetzt wird<sup>[10]</sup>. Erfreulicherweise läßt sich 4 (Fp = 74°C) mit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub>]<sup>[3]</sup> als Katalysator (30% Ausbeute) oder besser schrittweise mit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[11]</sup> zu 2 cyclisieren (70% Ausbeute; Kristalle, Fp = 185°C; Lit. [4]: 175-177°C). Die spektralen Daten stimmen mit den veröffentlichten überein. Die vorher nicht lokalisierten acht quartären C-Atome absorbieren, abgesehen vom ersten Signal [(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 25°C):