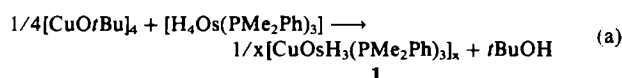


Darstellung von $[\text{Cu}_3\text{Os}_3\text{H}_9(\text{PMe}_2\text{Ph})_9]$, einer Bimetallverbindung mit Floßstruktur, durch reduktive Eliminierung von Alkohol oder H_2^{**}

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

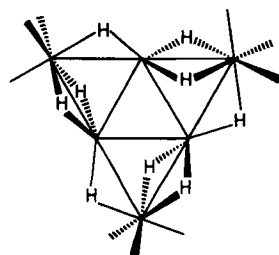
Unter den heteronuclearen Metallclusterverbindungen kommt den Polyhydriden besondere Bedeutung zu, da sie als Reduktionsmittel fungieren können und eine Bestimmung der Vorzugsrichtung bei Wasserstoff-Wanderungen an Modelllegierungen ermöglichen. Wir beschreiben hier Darstellung und Struktur eines Neutralkomplexes mit einem planaren Cu_3Os_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^[1] 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 H_2 -Entwicklung ab und führt zu einem Produkt, dessen Zusammensetzung der der analogen Alkalimetallverbindung $[\text{KOsH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^{[2]}$ ähnelt [Gl. (a)].



Die Phosphanliganden in **1** sind laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten bei $+30$ und $-75^\circ\text{C}^{[3]}$ äquivalent. Die Hydridoliganden bilden ein $\text{AA}'\text{A}''\text{XX}'\text{X}''$ -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**^[4] 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 Os_3Cu_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 C_3 -Achse resultiert. Die ^1H -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°C beweisen, daß **1** in Lösung undissoziiert vorliegt. Ange-



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.

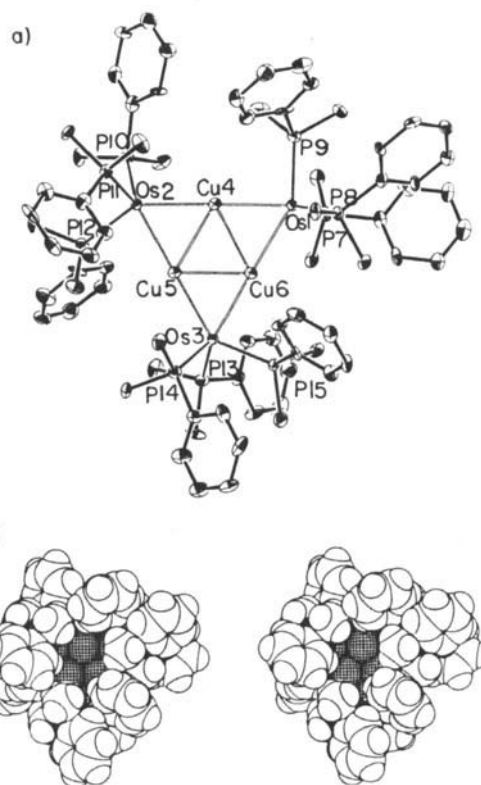
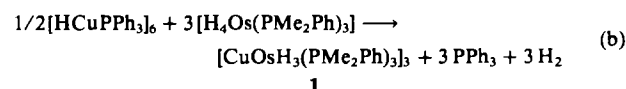


Abb. 1. a) ORTEP-Zeichnung der Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome). b) Stereobild einer Kalottenmodell-Zeichnung mit gleicher Perspektive wie bei a). Die Metallatome sind gerastert. Es zeigt sich deutlich, daß die Cu-Atome durch einen Tunnel aus Phenyl- und Methylgruppen zugänglich sind.

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 Cu_3Os_3 -Cluster **1** kann auch auf einem zweiten Weg durch Abspaltung von Wasserstoff erhalten werden [Gl. (b)].



Diese Reaktion ist bemerkenswert, da koordiniertes PPh_3 freigesetzt und kein Phosphan-Austausch beobachtet wird. PPh_3 kann also das $[\text{Cu}_3\text{Os}_3(\mu\text{-H})_9]$ -Bindungsnetzwerk nicht spalten. Bekanntlich fungiert das R_3PAu -Fragment häufig als „Ersatz-Wasserstoff“^[5], und es ist deshalb erstaunlich, daß $[(\text{Ph}_3\text{PCu})\text{H}_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ kein Produkt der Reaktion (b) ist; dies wäre isolobal mit dem pentagonal-bipyramidalen $[\text{H}_4\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Vermutlich sind die Cu_3 -Dreiecke in **1** aufgrund der Cu-Cu-Bindung (2.626(3) Å) und/oder der trigonalen, quasi-planaren 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^[1] bzw. selten^[6] 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

attraktiv. Darüber hinaus bestätigen die Befunde die kürzlich von uns und anderen gewonnene Erkenntnis^[7-10], daß Kupfer im Gegensatz zu Gold, das polyedrische *closo*-Bimetallcluster bildet, flache Anordnungen mit Cu₃-Einheiten bevorzugt. Substratmoleküle können entsprechend besser koordiniert und modifiziert werden^[11]. Wie Reaktion (a) zum Ausdruck bringt, kann ein Übergangsmetallhydrid aus einem Kupferalkoxid Alkohol freisetzen^[12]. Die Synthese von Methanol aus CO + H₂, bei der ein oxidischer Cu/Zn-Katalysator verwendet wird^[13], verläuft daher möglicherweise über die reduktive Eliminierung von CH₃OH aus ZnH- und CuOCH₃-Einheiten.

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

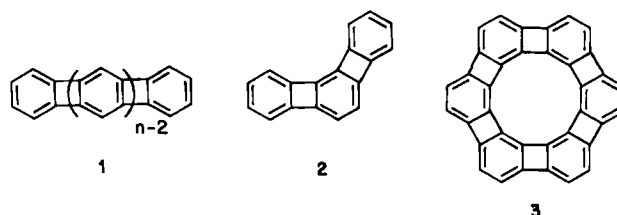
- [1] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, London 1982, S. 763.
- [2] J. C. Huffman, M. A. Green, S. L. Kaiser, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5111.
- [3] [H₂Os(PMe₂Ph)₃] setzt sich innerhalb von 2 h bei 25°C vollständig mit [CuOtBu]₄ (Os:Cu 1:1) oder [H₂Cu₄(PPh₃)₄] (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. ¹H-NMR (360 MHz, 21°C, C₆D₆): δ = -9.51 (m, OsH₂Cu), 1.66 (d, PMe, J = 6 Hz) sowie Resonanzen im Phenylbereich. ³¹P-NMR (40.5 MHz, 30°C, C₆D₆): 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 Å³, Z = 4, Raumgruppe: P2₁/n; R(F) = 0.049, R_w(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 Ag₃-Dreiecke sind bekannt: F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760.
- [12] Vgl. die Hydrierung von [R₃PCuOtBu]₂: 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-ethynylphenyl)ethin – neue Synthese von gewinkeltem [3]Phenylen (Terphenylen), einem Molekül mit einer Cyclohexatrien-Einheit**

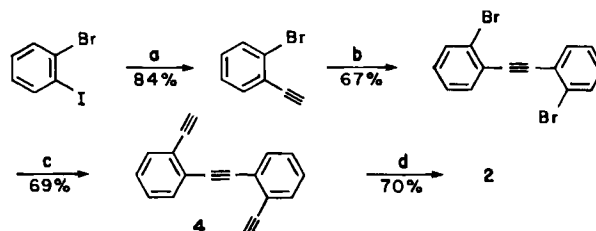
Von Rainer Diercks und K. Peter C. Vollhardt*

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

rung berichtet^[1]. 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-Kekulen“ 3. In 3 haben, anders als in Kekulen^[2], sowohl der innere als auch der äußere Perimeter 4n π-Elektronen. Als Testsystem für die Synthese von 3 durch Cobalt-katalysierte Alkincyclisierung^[3] wählten wir 2, das bereits in niedriger Ausbeute durch Hochtemperaturpyrolyse erhalten worden war^[4]. Dieses Molekül und sein Isomer 1, n=3, waren Gegenstand widersprüchlicher theoretischer Vergleiche^[1d,5]. 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-ethynylphenyl)ethin 4 die einfachste Vorstufe ist. Im Hinblick auf die Ringspannung von Biphenylen, die zu 64.3 bis 75.4 kcal mol⁻¹ geschätzt wurde^[6], 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⁻¹ freigesetzt^[3] (oder für 4 → 2: 4 C₁(C_B) + 2 C₁(H) - 4 C_B(C_B) - 2 C_B(H) = -144.2 kcal mol⁻¹)^[7]. Außerdem war eine intramolekulare Cyclisierung des angestrebten Typs unbekannt^[3] und gelang beim verwandten 1,5,9-Decatriin nicht^[8].



Schema 1. a: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, 25°C; 2) CH₃OH, KOH. b: o-Bromiodbenzol, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, 25°C. c: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, 110°C; 2) CH₃OH, KOH. d: 1) [(C₅H₅)Co(CH₂=CH₂)₂], 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^[9], das durch iterative Sequenzen aus Palladium-katalysierten Kupplungen mit Trimethylsilylacetylen und Deblockierungen zu 4 umgesetzt wird^[10]. Erfreulicherweise läßt sich 4 (Fp = 74°C) mit [(C₅H₅)Co(CO)₂]^[3] als Katalysator (30% Ausbeute) oder besser schrittweise mit [(C₅H₅)Co(CH₂=CH₂)₂]^[11] 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 [(C₆D₆, 125 MHz, 25°C):

[*] 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.