

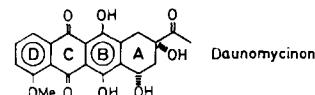
[4]  $2a \cdot 2C_6H_6$  kristallisiert triklin,  $a = 1041.5(2)$ ,  $b = 1249.3(2)$ ,  $c = 1299.1(2)$  pm,  $\alpha = 88.60(2)$ ,  $\beta = 78.88(2)$ ,  $\gamma = 86.12(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.723 \cdot 10^6$  g m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MöK}) = 4.42$  mm<sup>-1</sup>. Verfeinert auf  $R(F) = 0.030$  für 2544 absorptions-korrektierte Daten mit  $F > 3\sigma(F)$  mit einem Reitermodell für die H-Atome und die restlichen Atome anisotrop. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51977, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[5] J. Gotzig, A. L. Rheingold, H. Werner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 814.

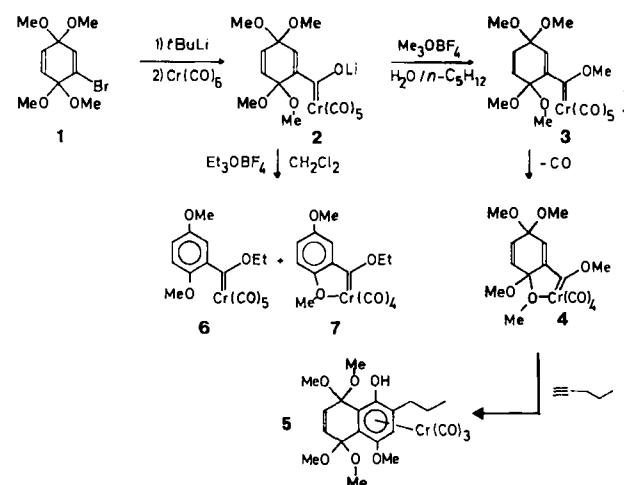
## Carbenkomplexe mit Chinonbisketal-Funktionen\*\*

Von Karl Heinz Dötz\*, Michael Popall, Gerhard Müller und Klaus Ackermann

Carben(carbonyl)übergangsmetall-Komplexe eignen sich als Synthesebausteine für Anthracyclinone<sup>[1-4]</sup>. So können beispielsweise aus Arylcarbenkomplexen durch regiospezifische Anellierung die Ringe B und C des Daunomycinon-Gerüsts aufgebaut werden. Es erschien zweckmäßig, den chinoiden Ring C über den Carbenkomplex direkt einzuführen, um eine spätere selektive Oxidation<sup>[5]</sup> zu umgehen. Deshalb haben wir Synthese und Reaktionsverhalten von Carbenkomplexen mit Chinonbisketal-Funktionen untersucht.



Die lithiierten Chinonbisketale, die durch Halogen/Metall-Austausch aus 1 und 8 zugänglich sind, lassen sich bei tiefer Temperatur an Hexacarbonylchrom und -wolfram unter Bildung der ockerfarbenen Acylmetallate 2 bzw. 9a bzw. 9b addieren. Deren Überführung in die neutralen Carbenkomplexe ist stark vom Übergangsmetall, vom Alkylierungsmittel und vom Reaktionsmedium abhängig. Während 2 mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  in Pentan/Wasser zu 3 methyliert wird, reagiert es mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  in Methylenchlorid unter Aromatisierung zu 6, das teilweise sofort zu 7 decarboxyliert wird<sup>[6]</sup>.



[\*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, M. Popall, Dr. G. Müller, Dr. K. Ackermann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Carbenliganden als Anthracyclinon-Synthone. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 3. Mitteilung: [3].

Auch die Bisketal-Verbindung 3 spaltet leicht einen *cis*-ständigen CO-Liganden ab. Der entstehende Chelatcarbenkomplex 4 weist nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> einen fünfgliedrigen Metallacyclus mit kurzer Cr-C(Carbonyl)- und langer Cr-O-Bindung (2.226(2) Å) auf (Abb. 1

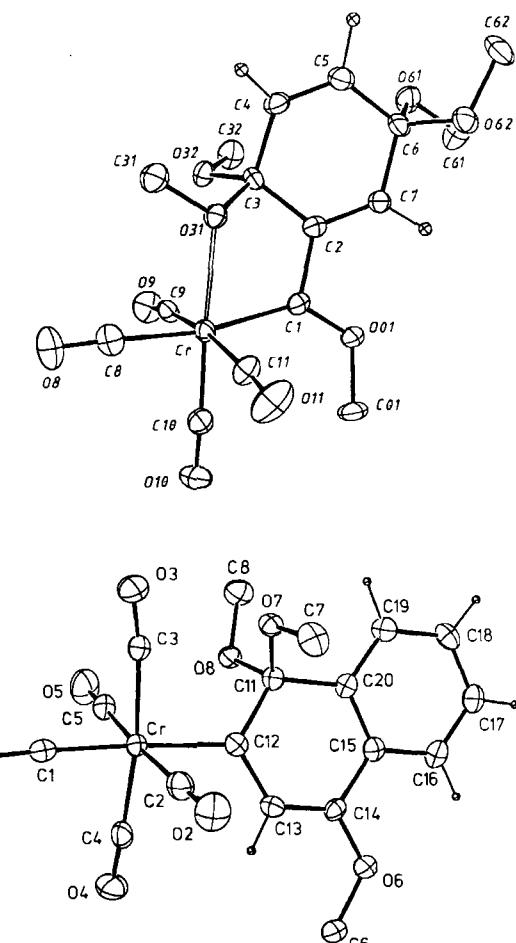
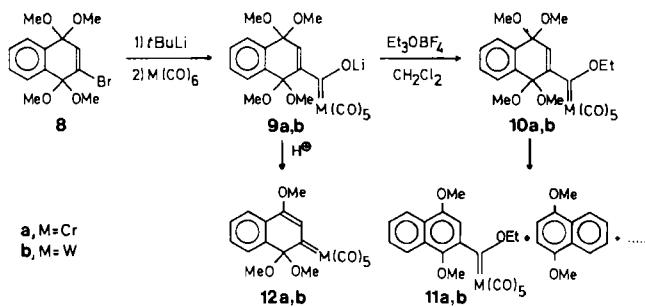


Abb. 1. Strukturen von 4 (oben) und 12a (unten) im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radius, ohne Methyl-H-Atome) [7]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 4: Cr-C1 1.978(3), Cr-C8 1.895(3), Cr-O31 2.226(2), Cr...O32 3.332(2), C1-O01 1.321(3), C1-C2 1.497(4), C2-C3 1.505(4), C3-C4 1.505(4), C4-C5 1.323(4), C5-C6 1.501(4), C6-C7 1.499(4), C2-C7 1.328(4), C3-O31 1.441(3), C3-O32 1.431(3); Cr-C1-C2 1.16.0(2), Cr-C1-O01 1.36.1(2), O01-C1-C2 108.0(2), C1-C2-C3 114.7(2), C2-C3-O31 103.6(2), C3-O31-Cr 109.6(1); Torsionswinkel Cr-C1-C2-C3 - 9.2, Ebenenwinkel Cr, C1, C2, C3/Cr, O31, C3 44.3. - 12a: Cr-C1-C2 1.045(3), Cr-C1 1.897(4), C12-C13 1.410(4), C13-C14 1.376(4), C14-O6 1.333(4), C14-C15 1.460(4), C15-C20 1.403(4), C20-C11 1.532(4), C11-C12 1.541(4); Cr-C12-C13 121.4(2), Cr-C12-C11 122.8(2), C11-C12-C13 115.8(3).

oben). Der Fünfring hat annähernd Briefumschlag-Konformation, während der Chinonbisketal-Sechsring, bedingt durch die Koordination von O31 an das Cr-Atom, nicht ganz planar ist. Die Molekülgéometrie erklärt den in Aceton-Lösung bei Raumtemperatur raschen Austausch der Cr-koordinierten Methoxygruppe mit der geminalen, freien Methoxygruppe. Aus der Koaleszenztemperatur von  $-73^{\circ}\text{C}$  lässt sich eine Aktivierungsenthalpie von 9 kcal/mol für diesen Prozeß abschätzen<sup>[8]</sup>. Die leichte Öffnung des Chelattrings ermöglicht bereits unter milden Bedingungen die Koordination eines Alkins, das – wie das Beispiel von 1-Pentin zeigt – unter regiospezifischer Anellierung des Carbenliganden in das Hydrochinon-Gerüst eingebaut wird.

Die Alkylierung der 1,4-Naphthochinonbisketal-Derivate **9a, b** mit Oxoniumsalzen in Methylenchlorid führt letztlich zu aromatischen Produkten<sup>[9]</sup>. Dabei ist in der Wolfram-Reihe die Bisketalcarben-Stufe **10b**<sup>[10]</sup> faßbar, die allerdings in Lösung langsam zu **11b** aromatisiert. Im Gegensatz zum Cyclohexadienyl-System **2** wird das Acylmetallat **9a** bereits durch  $H^+$ -Spuren in den goldenen Dihydronaphthyliden-Komplex **12a** umgewandelt. Diese unerwartete Fragmentierung dürfte von einem primär gebildeten Hydroxycarben-Komplex ausgehen.



Die in Anbetracht fehlender  $\alpha$ -ständiger Heteroatom-substituenten am Carbenkohlenstoff beträchtliche Thermostabilität von **12a** wird, wie die Molekülstruktur<sup>[7]</sup> (Abb. 1 unten) zeigt, durch die Konjugation der Carbenmetall- und der Enolether-Funktion (vinyloge Stabilisierung) sowie den Einbau des Carbenkohlenstoffatoms in einen relativ starren Sechsring verursacht. Das Dihydronaphthyliden-Gerüst ist praktisch planar.

#### Arbeitsvorschriften

**2/9a, b:** Zu einer Lösung von 15 mmol **1** bzw. **8** [11] in 60 mL Ether tropft man bei  $-75^{\circ}\text{C}$  langsam unter Rühren eine Lösung von 30 mmol *tert*-Butyllithium in Hexan. Die entstehende orange Suspension wird bei dieser Temperatur ca. 15 h gerührt und dann bei  $-60^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 15 mmol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 150 mL Ether getropft. Man läßt innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und erhält nach Waschen mit Pentan die Acylmetallate **2** bzw. **9a** bzw. **9b**.

**3:** 5 mmol **2** werden in 50 mL Eiswasser gelöst und mit 100 mL Pentan überschichtet. Nach Zugabe von 7.5 mmol  $\text{Me}_3\text{OBf}_4$  extrahiert man mehrmals mit Pentan, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und chromatographiert an Kieselgel (Merck, Typ 60). Elution der roten Hauptzone mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Umkristallisation aus Ether/Pentan liefern **3** in hellroten Kristallnadeln ( $\text{Fp} = 47^{\circ}\text{C}$ ). Ausbeute 58%. IR (Pantan):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2064$  (s), 1994 (s), 1955 (vs), 1942  $\text{cm}^{-1}$  (vs).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.07$  (m, 3 H; 3, 5, 6-H), 4.73 (s, 3 H; Carben-OCH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 6 H; 1,1-OCH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 6 H; 4,4-OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 355.5$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 225.4 (*trans*-CO), 216.1 (*cis*-CO), 153.5 (C-2), 130.7 (C-3), 126.1 (C-5,6), 96.4, 92.4 (C-1,4), 67.7 (Carben-OCH<sub>3</sub>); 48.8, 48.6 (1,1,4,4-OCH<sub>3</sub>). MS:  $m/z$  434 ( $M^+$ ).

**4:** 5 mmol **3** werden 4 h in 10 mL *tert*-Butylmethylether unter Rückfluß erhitzt. Nach Umkristallisation erhält man **4** als dunkelbraune Kristalle ( $\text{Fp} = 100^{\circ}\text{C}$ ). Ausbeute nahezu quantitativ. IR (Pantan):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2019$  (s), 1952 (s), 1938 (vs), 1865  $\text{cm}^{-1}$  (vs).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.34$  (m, 3 H; 3,5,6-H), 4.80 (s, 3 H; Carben-OCH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 6 H; 1,1-OCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 6 H; 4,4-OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 341.5$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 233.1, 232.3 (*trans*-CO), 217.6, 216.9 (*cis*-CO), 145.1 (C-2); 133.8, 125.4, 119.6 (C-3,5,6), 100.0, 94.4 (C-1,4), 68.8 (Carben-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (1,1-OCH<sub>3</sub>), 50.3 (4,4-OCH<sub>3</sub>). MS:  $m/z$  408 ( $M^+$ ).

**5:** Eine Lösung von 5 mmol **4** in 20 mL *tert*-Butylmethylether wird auf  $55^{\circ}\text{C}$  erwärmt und nach Zugabe von 5.5 mmol 1-Pentin 0.5 h gerührt. Durch Zugabe von Pentan wird **5** ausgefällt. IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1938$  (s), 1855  $\text{cm}^{-1}$  (s). MS:  $m/z$  474 ( $M^+$ ).

**6/7:** Eine Lösung von 5 mmol **2** in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 7.5 mmol  $\text{Et}_3\text{OBf}_4$  versetzt. Nach 1 h zieht man das Lösungsmittel ab (Hochvakuum), löst den Rückstand in Ether und filtriert schnell bei  $-20^{\circ}\text{C}$  über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral). Säulenchromatographie an Kieselgel liefert **6** und **7** im Verhältnis 10:1.

**12a:** 5 mmol **9a** werden in 200 mL Ether/Wasser (1:1) 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels (Hochvakuum), Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck, Typ 60) mit Methylenchlorid/Pantan (2:1) und Umkristallisation aus Ether/Pentan erhält man **12a** als goldene

Kristallplättchen ( $\text{Fp} = 100^{\circ}\text{C}$ ). Ausbeute 56%. IR (Pantan):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2047$  (s), 1988 (m), 1962 (vs), 1926  $\text{cm}^{-1}$  (s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 8.91$  (s, 1 H; 3-H), 8.05 (m, 2 H; 5,8-H), 7.62 (m, 2 H; 6,7-H), 4.45 (s, 3 H; 4-OCH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 6 H; 1,1-OCH<sub>3</sub>). MS:  $m/z$  410 ( $M^+$ ).

Eingegangen am 21. Mai,  
ergänzte Fassung am 25. Juni 1986 [Z 1785]

- [1] Übersicht: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587.
- [2] K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **41** (1985) 5797.
- [3] K. H. Dötz, M. Popall, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) C1.
- [4] W. D. Wulff, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 434.
- [5] Neuere Übersichten: a) F. Arcamone: *Doxorubicin Anticancer Antibiotics*, Academic Press, New York 1981; b) H. S. El Khadem (Hrsg.): *Anthracycline Antibiotics*, Academic Press, New York 1982; c) K. Krohn, *Angew. Chem.* **98** (1986) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 790.
- [6] Vgl. K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) 267.
- [7] Kristallstrukturdaten: **4:** Orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.691$  (1),  $b = 11.970$  (1),  $c = 12.760$  (1)  $\text{\AA}$ ,  $V = 1785.7$   $\text{\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.511$  g  $\text{cm}^{-3}$  für  $Z = 4$  bei  $-35^{\circ}\text{C}$ ,  $F(000) = 840$ ,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 6.7$   $\text{cm}^{-1}$ . 4631 gemessene Reflexe, von denen 2758 unabhängig und 2645 „beobachtet“ mit  $I \geq 2.0 \sigma(I)$  ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.0^{\circ}$ ,  $+h, \pm k, \pm l$ ,  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.594$ ,  $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71069$   $\text{\AA}$ , Graphit-Monochromator, Syntex P2<sub>1</sub>). Lp, aber keine Absorptionskorrektur, Patterson-Methoden  $R = 0.028$ ,  $R_w = 0.032$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 250 verfeinerte Parameter (anisotrop,  $\text{CH}_3$  als starre Gruppen, alle anderen H-Atome konstant,  $\Delta\rho_{\text{fin.}}(\text{max/min}) = 0.40$   $- 0.37$  e/ $\text{\AA}^3$ ), die Verfeinerung des inversen Koordinatenatzes ergab  $R_w = 0.047$ , SHELX76). **-12a:** Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.262$  (1),  $b = 11.151$  (2),  $c = 12.138$  (3)  $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 89.782$  (2),  $\beta = 104.50$  (2),  $\gamma = 112.48$  (1) $^{\circ}$ ,  $V = 874.7$   $\text{\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.558$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $T = -35^{\circ}\text{C}$ ,  $F(000) = 420$ ,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 6.8$   $\text{cm}^{-1}$ . 2740 gemessene, unabhängige Reflexe, 2356 „beobachtet“ mit  $I \geq 2.0 \sigma(I)$  ( $+h, \pm k, \pm l$ ,  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.572$ ). Patterson-Methoden,  $R = 0.040$ ,  $R_w = 0.046$  (244 verfeinerte Parameter, anisotrop, H-Atome konstant,  $\Delta\rho_{\text{fin.}}(\text{max/min}) = \pm 0.41$  e/ $\text{\AA}^3$ ). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformati-zentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51951, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Wir danken Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Bayreuth, und Dr. P. Härter, München, für die Aufnahme der DNMR-Spektren.
- [9] Durch die Einführung cyclischer Bisketal-Funktionen läßt sich die Aromatisierung verhindern.
- [10] **10b:** IR (Pantan):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2070$  (w), 1952 (s, sh), 1945  $\text{cm}^{-1}$  (vs).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 7.56$  (m, 4 H; 5,6,7,8-H), 6.46 (s, 1 H; 3-H), 5.14 (q, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 3.27 (s, 6 H; 1,1-OCH<sub>3</sub>), 3.12 (s, 6 H; 4,4-OCH<sub>3</sub>), 1.73 (t, 3 H;  $\text{CH}_3$ ).
- [11] J. S. Swenton, P. W. Raynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6188.

#### Neuartige Modifikationen von Gold, Rhodium und Ruthenium – $\text{M}_{13}$ -Cluster als Bausteine von „Superclustern“\*\*\*

Von Günter Schmid\* und Norbert Klein

Die besondere Stabilität von Übergangsmetallclustern mit abgeschlossenen Schalen dichtest gepackter Metallatome („closed-shell Cluster“) ist mittlerweile durch zahlreiche Beispiele belegt<sup>[1,2]</sup>. Dabei handelt es sich um Verbindungen, deren Clustergerüst durch eine Ligandenhülle stabilisiert wird. Die Frage nach der Existenzfähigkeit von closed-shell-Clustern ohne schützende Ligandenperipherie ist jedoch noch nicht beantwortet. Nach theoretischen Modellen von Hoard und Pal<sup>[3,4]</sup> sollen closed-shell-Cluster mit weniger als ca. 70 Metallatomen nicht existieren; sol-

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. N. Klein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Große Übergangsmetallcluster, 5. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa gefördert. Herrn Dr. R. Boese danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge, Frau G. Schmid für die Hilfe beim Bau der Modelle, Herrn Dr. H. Schweder für die Anfertigung der REM-Aufnahmen, Herrn W. Hüben für die Durchführung der DMC-Messungen. – 4. Mitteilung: [7].