

Schema 3. Oben: ^1H -NMR-Daten von *tct-7*; unten: Konformationstyp der Ringe C und D.

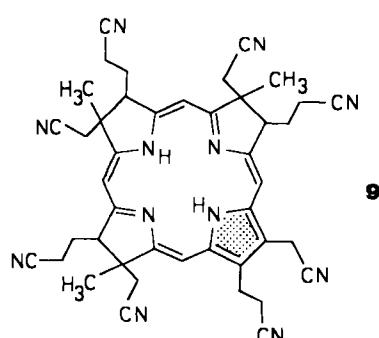
schen Protons ($\delta=3.88$); dieses befindet sich demnach an C-13 und weist quasi-äquatoriale Konformation auf. Die Signale der Brückenprotonen an C-20 und C-10 zeigen NOEs mit den Signalen der benachbarten allylischen Protonen an C-18 und C-12, nicht aber mit Signalen der benachbarten Seitenketten-Methylenprotonen; demnach sind die Protonen an C-12 und C-18 ebenfalls quasi-äquatorial. Der im Schema 3 abstrahiert wiedergegebene Konformationstyp der Ringe C und D von *tct-7* entspricht kürzlich erkannten Regeln über die Konformation corphinoider Ni^{II}-Komplexe^[11, 1d].

Die konstitutionelle Identität der Hauptkomponenten des Gemisches 7 weist darauf hin, daß überraschenderweise die Umwandlung 4 → 6 nach der Methylierung ebenfalls regioselektiv abläuft^[12]. Dies ist deshalb bedeutungsvoll, weil so entstandene Pyrrocophinolate wiederum regioselektiv C-methylierbar sein sollten und eine zweimalige Wiederholung der Prozeßfolge trimethylierte Pyrrocophine erzeugen müßte, unter welchen der Konstitutionstyp 9 vorherrschen sollte. Die Erwartung der stufenweisen Mehrfach-Methylierung konnten wir experimentell bestätigen: Dreimalige Anwendung der Operationsfolge c, d, e und f (Schema 1) ausgehend von 2 (FAB-MS: $M^+=684$) führte via monomethylierte ($M^+=698$) und dann dimethylierte ($M^+=712$) Pyrrocophinfractionen (UV/VIS) zu einer gemäß FAB-MS ($M^+=726$) und UV/VIS^[13] eindeu-

tig trimethylierten Pyrrocophinfraktion (spektroskopische Ausbeuten der Methylierungsschritte ca. 75, 70 und 45%). Naturgemäß ist die Produktfraktion kompliziert zusammengesetzt (HPLC), jedoch steht zu erwarten, daß überwiegend Konfigurations- und nicht Konstitutionsisomere vorliegen. Diastereoselektivität zusätzlich zur Regioselektivität bei der Pyrrocophinat-C-Methylierung wird hier anzustreben sein.

Eingegangen am 22. Dezember 1986 [Z 2018]

- [1] a) J. E. Johansen, V. Piermattei, C. Angst, E. Diener, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 261; b) R. Waditschatka, A. Eschenmoser, *ibid.* 95 (1983) 639 bzw. 22 (1983) 630; c) R. Waditschatka, C. Kratky, B. Jaun, J. Heinzer, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1604; d) A. Eschenmoser, „Chemistry of Corphinoids“, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 471 (1986) 109.
- [2] H. C. Uzar, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1204; 1985, 585; A. I. Scott, N. E. Mackenzie, P. J. Santander, P. E. Fagerness, G. Müller, E. Schneider, R. Sedlmeier, G. Wörner, *Bioorg. Chem.* 12 (1984) 356.
- [3] a) R. Waditschatka, E. Diener, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 631; b) C. Leumann, K. Hilpert, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1404; C. Leumann, A. Eschenmoser, *ibid.* 1984, 583.
- [4] Sirohydrochlorin, Coenzym F430 und Vitamin B₁₂ tragen im Bereich der Ringe A und B peripher C-Methylgruppen an entsprechenden Stellen; vgl. auch die eben erschienene Arbeit über die enzymatische C-Methylierung von Uroporphyrinogen Typ I: G. Müller, J. Schmiedl, E. Schneider, R. Sedlmeier, G. Wörner, A. I. Scott, H. J. Williams, P. J. Santander, N. J. Stolowich, P. E. Fagerness, N. E. Mackenzie, H.-P. Kriemler, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7875.
- [5] a) G. Ksander, G. Bold, Y.-B. Xiang, C. Lehmann, T. Früh, R. Lattmann, K. Inomata, E. Zass, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987), im Druck; M. Ono, R. Lattmann, K. Inomata, C. Lehmann, T. Früh, A. Eschenmoser, *Croat. Chim. Acta* 58 (1985) 627; b) R. Lattmann, *Dissertation*, ETH Zürich Nr. 7383, 1983; c) C. Lehmann, *Dissertation*, ETH Zürich, voraussichtlich 1987.
- [6] Für experimentelle Details vgl. T. Früh, „Zur Chemie der Uroporphyrinogen-octanitrile“, *Dissertation*, ETH Zürich Nr. 8054, 1986.
- [7] Für experimentelle Details vgl. C. Leumann, „Biomimetische C-Methylierungsreaktionen an Corphinderivaten“, *Dissertation*, ETH Zürich Nr. 8064, 1986.
- [8] Im Unterschied zu den metallfreien Liganden sind die Nickel(II)-Komplexe diastereomerer Pyrrocophine und Isobacteriochlorine HPL-chromatographisch in der Regel gut trennbar. Grund für diesen Unterschied dürfte die konformationelle Fixierung der Ligandperipherie durch das Nickel-Ion sein; vgl. [11].
- [9] UV/VIS-spektroskopisch bestimmt; Bezugsextinktionswerte $\epsilon_{345}=52700$ und $\epsilon_{545}=43500$ [6].
- [10] Wir interpretieren diese Regioselektivität durch die Vorstellung, daß die Elektronenpaar-Lokalisierungnergie des pyrolytischen π -Systems für die (CH_2CN)-tragende Position durch den α -ständigen Cyansubstituenten erniedrigt ist ($n \rightarrow \sigma^*$ -Konjugation). Sterische Kontrolle können wir ausschließen; vgl. B. Zehnder, *Dissertation*, ETH Zürich Nr. 7130, 1982.
- [11] C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1312.
- [12] Dies würde durch die Annahme verständlich, daß die Protonierung der Stellung C-20 ein bestimmender Schritt der Tautomerisierung ist.
- [13] $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})=348$ (rel. Int. ≈ 1), 356 (0.97), 374 (0.73), 425 (0.10), 460 (0.11), 491 (0.15), 525 (0.13), 566 nm (0.12) (vgl. [1a, 6]).



Synthese und Struktur von $[(\text{PPPh}_3)_2\text{N}][\text{Fe}_3\text{Mn}(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-O})]$, einem Oxo-Cluster mit Schmetterlingsstruktur**

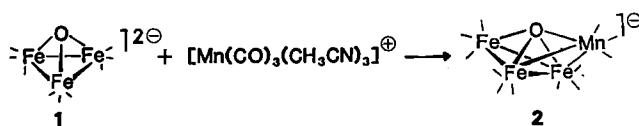
Von Cynthia K. Schauer und Duward F. Shriver*

Seit einiger Zeit besteht beträchtliches Interesse an der Synthese von Clustern mit substituentenfreien Hauptgrup-

[*] Prof. Dr. D. F. Shriver, Dr. C. K. Schauer
Northwestern University, Department of Chemistry
Evanston, IL 60201 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die US National Science Foundation (Synthetic Inorganic and Organometallic Program) gefördert.

penelementen; derartige Cluster helfen, Brücken zu schlagen zwischen der Organometallchemie, der anorganischen Festkörperchemie und der Oberflächenchemie^[1]. Es sind heute Carbonylcluster mit Carbido- und Nitrido-Liganden bekannt, wobei diese Liganden so koordiniert sind wie vermutlich auch auf Oberflächen und sicher in Festkörpern^[2]. Die Chemie von Clustern mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen und Oxo-Liganden ist weniger entwickelt. Es gibt nur einige Cluster mit einem μ_3 -Oxo-Liganden^[3]; die μ_3 -Koordinationsart ist für Sauerstoffatome auf Oberflächen typisch^[4]. Unseres Wissens gibt es keinen Carbonyl(oxo)cluster, der zu der interessanten Klasse von μ_4 -L-Schmetterlingsclustern gehörte; derartige Cluster mit L=C und N wurden in jüngster Zeit intensiv untersucht^[5]. Es gibt auch keine anderen mehrkernigen Oxo-Cluster, in denen der Oxo-Ligand an mehr als drei Metallatome gebunden ist. Wir berichten hier über Synthese und Charakterisierung von PPN[Fe₃Mn(CO)₁₂(μ_4 -O)] **2** (PPN=[(PPh₃)₂N]⁺), einem Heterometallicluster, bei dem es sich um den ersten Cluster mit Oxo-Ligand und Schmetterlingsstruktur handelt – ein Schritt auf dem Weg zu vielkernigen Oxooclustern.



Die Umsetzung des orangefarbenen PPN-Salzes von [Fe₃(CO)₉(μ_3 -O)]²⁻ **1**^[3] in Aceton mit einem Äquivalent [Mn(CO)₃(CH₃CN)₃][PF₆]^[6] ergibt nach Kristallisation aus Et₂O/Pentan in 75% Ausbeute den dunkelbraunen Oxo-Cluster PPN[Fe₃Mn(CO)₁₂(μ_4 -O)] **2**^[7]. Die Struktur von **2** zeigt Abbildung 1^[8]. Der Cluster hat, zählt man den Oxo-

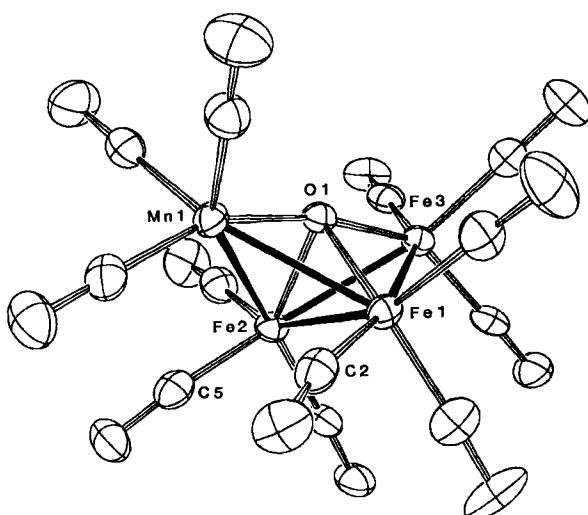


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit [8].

Liganden als 6-Elektronen-Donor, 62 Valenzelektronen, was mit der Molekülorbitalbeschreibung von Carbido-Schmetterlingsclustern^[9] in Einklang ist. Alle Sauerstoff-Metall-Abstände sind kurz (Mittelwert: 1.89(2) Å). Das Mn-Atom besetzt eine Flügelspitze der Schmetterlingsstruktur; beim analogen Carbido-Cluster [Fe₃Mn(CO)₁₃(μ_4 -C)]²⁻ nimmt das Mn-Atom hingegen eine zentrale Position

ein^[5b]. Der durchschnittliche Fe-Mn-Abstand (2.61(2) Å) ist beträchtlich länger als der durchschnittliche Fe-Fe-Abstand (2.51(1) Å). Zwei Fe-gebundene CO-Liganden sind semiverbrückend zum Mn-Atom (Mn1-C2 2.675(5), Mn1-C5 2.736(5) Å); dieser Befund paßt zur Bevorzugung hoher Koordinationszahlen bei Mangan.



In den Homometall-Carbido- und -Nitrido-Clustern **3** bzw. **4** ist der Abstand zwischen dem „nackten“ Hauptgruppenelement und den zentralen Metallatomen M_h beträchtlich größer als der zwischen Hauptgruppenelement und Flügelspitzen-Metallatom M_w. Bei **2** gibt es keinen ausgeprägten derartigen Abstandsunterschied. Die bei **3** und **4** zu beobachtende Verlängerung des M_h-M_w-Abstands gegenüber dem M_h-M_w-Abstand ist in dem Fe₃-Teil von **2** weniger ausgeprägt. Die Fe-Fe-Abstände in **2** sind gegenüber denen in **1** (C_{3v}-Symmetrie)^[3] kaum verändert. Eine Folge dieser Strukturbesonderheiten ist, daß der M_w-L-M_w-Winkel in **2** spitzer ist als in den Carbido- und Nitrido-Clustern **3** bzw. **4**; der Winkel zwischen den beiden Flügeln ist in **2** ca. 10° größer als in **3** und **4** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Strukturparameter von μ_4 -L-Schmetterlingsclustern [a].

	2	3	4
M _h -L [Å]	1.902(4)	1.96(3)	1.900(6)
M _w -L [Å]	1.872(3), 1.877(3) [b]	1.80(3)	1.771(5)
M _w -M _h [Å]	2.517(2), 2.61(2) [b]	2.64(1)	2.604(7)
M _h -M _w [Å]	2.499(1)	2.533(2)	2.512(1)
M _w -L-M _w [$^{\circ}$]	168.3(1)	176.3(4)	179.0(3)
M _w -M _h -M _h -M _w [$^{\circ}$]	113	102	102
Lit.	diese Arbeit	[10]	[11]

[a] M_w: Metallatome an der Flügelspitze; M_h: zentrale Metallatome. [b] Erster Wert: M=Fe, zweiter Wert: M=Mn.

Die Oxo-Cluster **1** und **2** wurden ¹⁷O-NMR-spektroskopisch (Acetonlösung, Raumtemperatur) untersucht, wobei Oxo-¹⁷O-angereicherte Cluster verwendet wurden. Das ¹⁷O-NMR-Spektrum von **1** zeigt zwei Signale, eines für die CO-Liganden (δ =356) und eines für den μ_3 -O-Liganden (δ =107). **2** gibt zwei Signale für die CO-Liganden (δ =385 und 370, Intensitätsverhältnis 1:3); das μ_4 -O-Signal liegt bei δ =93. Die chemische Verschiebung der Oxo-Liganden in **1** und **2** ist qualitativ in Einklang mit der Korrelation zwischen der Koordinationszahl von Sauerstoffatomen und der ¹⁷O-chemischen Verschiebung in Polyoxymetallat-Systemen^[12]. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂/CHFCl₂(1:2), Raumtemperatur) ergeben die CO-Liganden von **2** zwei Signale (δ =214.0 und 225.5; Intensitätsverhältnis 3:1). Dies läßt sich nur erklären, wenn bei Raumtemperatur ein dynamischer Prozeß stattfindet, bei dem die Fe(CO)₃-Einheiten an der Flügelspitze und im Zentrum ihre Positionen austauschen. Bei -50°C ist dieser Austausch langsam, und die CO-Liganden der beiden Fe(CO)₃-Typen geben unterschiedliche ¹³C-NMR-Signale (Mn(CO)₃: δ =225.0, Fe(CO)₃: δ =212.1 und 214.2; Intensitätsverhältnis 3:3:6).

Anders als die Nitrido-^[5a] und Carbido-Schmetterlingscluster^[5b] sowie der Vorläufer **1** zeigt **2** keine Reaktivität gegenüber Brønsted-Säuren. Bei Zugabe von einem Äquivalent CF₃SO₃H zu einer CH₂Cl₂-Lösung von **2** ist die Protonierung vernachlässigbar.

Die Seltenheit von Oxo-Clustern mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen scheint überraschend, wenn man die reichhaltige Chemie entsprechender Nitrido- und Carbido-Cluster bedenkt. Der leichte Verlust eines Oxo-Liganden als CO_2 aus Carbonylkomplexen mag eine Erklärung sein. Beispielsweise zersetzt sich 1 in Aceton unter CO (1 atm) innerhalb einiger Stunden unter Bildung von CO_2 und Fe-Verbindungen geringerer Nuclearität; ein analoger Zerfallsweg steht für Nitrido- und Carbido-Cluster nicht zur Verfügung. Wenn man diesen Zerfallsweg auch bei Oxo-Clustern blockiert, sollten solche höherer Nuclearität mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen aus entsprechenden Vorläufern zugänglich sein.

Eingegangen am 18. November 1986 [Z 1988]

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56, zit. Lit.
- [2] a) E. L. Muetterties, M. Tachikawa, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203; b) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1; c) W. L. Gladfelter, *ibid.* 24 (1985) 41.
- [3] a) A. Colombie, J.-J. Bonnet, P. Fompeyrine, G. Lavigne, S. Sunshine, *Organometallics* 5 (1986) 1154; b) C. P. Gibson, J.-S. Huang, L. F. Dahl, *ibid.* 5 (1986) 1676; c) A. Bertolucci, M. Freni, P. Romiti, G. Ciani, A. Sironi, V. G. Albano, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C61; d) R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 246; e) V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3763; f) A. Ceriotti, L. Resconi, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C35.
- [4] G. A. Somorjai: *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1981, Kap. 5.
- [5] Siehe z. B. a) M. L. Blohm, D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2301; b) J. A. Hriljac, P. N. Swepston, D. F. Shriner, *Organometallics* 4 (1985) 158.
- [6] D. Drew, D. J. Daresbourg, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1579.
- [7] Korrekte Elementaranalyse; IR (Et_2O): $\tilde{\nu}=2057$ (vw), 2007 (s), 1988 (vs), 1963 (m), 1942 (ms), 1917 (w).
- [8] 2: $a=17.100(2)$, $b=15.890(1)$, $c=17.417(2)$ Å, $\beta=94.90(1)^\circ$ bei -120°C . Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z=4$). Volle-Matrix-Verfeinerung von 613 Parametern mit 5607 Reflexen bis $R=0.037$, $R_w=0.044$, GOF=1.77. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52248, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) S. Harris, J. S. Bradley, *Organometallics* 3 (1984) 1086; b) S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, C. N. Wilker, *ibid.* 3 (1984) 962.
- [10] R. F. Boehme, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1914.
- [11] D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3533.
- [12] W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 246.

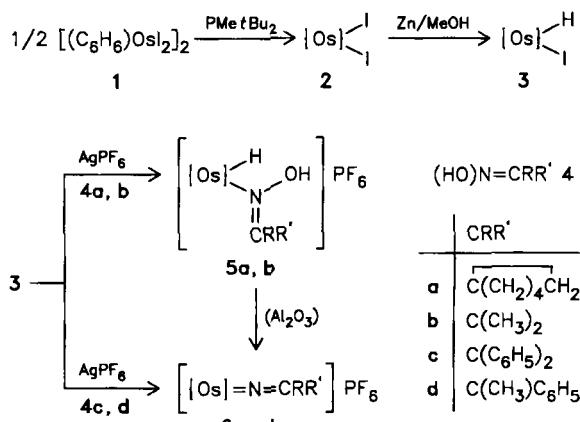
Ein neuer Weg zu Azaalkenyliden-Metallkomplexen**

Von Helmut Werner*, Wolfgang Knaup und Michael Dziallas

Anders als über die in letzter Zeit verstärkt untersuchten Alkenyliden-Metallkomplexe $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}']^{[1]}$ ist über die isoelektronischen Analoga $[\text{L}_n\text{M}=\text{N}=\text{CRR}']^{\oplus}$ mit Stickstoff statt Kohlenstoff in der α -Position des ungesättigten Liganden wenig bekannt. Als Bausteine für die Einheit $\text{M}=\text{N}=\text{CRR}'$ wurden bisher Ketimino-Derivate, z. B. $\text{LiN}=\text{CRR}'$ oder $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CRR}'^{[2,3]}$, Alkylimido-Komplexe $[\text{L}_n\text{M}=\text{NR}]$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et, Pr)^[4], 2-substituierte Aziridine^[5] und Nitrile^[6,7] verwendet. Erker et al. haben kürz-

lich sehr elegant Zirconocen-Verbindungen des Typs $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{N}=\text{CHR})\text{Cl}]$ durch Hydrozirconierung von RCN mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$ erhalten und für $\text{R}=\text{Ph}$ auch eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt^[6a].

Eine direkte Übertragung der Erker-Methode auf ein d-Elektronen-reiches Übergangsmetall wie Osmium gelang uns nicht. Der Komplex 3, der aus dem schon länger bekannten $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{OsI}_2]_2$ 1 über 2 in sehr guter Ausbeute entsteht (Schema 1)^[8], reagiert zwar in Gegenwart von AgPF_6 mit Acetonitril oder Benzonitril zu den PF_6^- -Salzen der Kationen $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PMcBu}_2)\text{OsH}(\text{NCR})]^{\oplus}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , doch lagern sich diese nicht in $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PMcBu}_2)\text{Os}(\text{N}=\text{CHR})]^{\oplus}$ um. Besser geeignete Reaktionspartner als Nitrile sind die Oxime 4, die mit 3 (und AgPF_6) in guten Ausbeuten die entsprechenden Azaalkenyliden-Komplexe 6 liefern (Schema 1). Im Fall von Cyclohexanon- 4a und Acetonoxim 4b gelingt es, durch Aufarbeitung bei Temperaturen unter -20°C die Zwischenstufen 5a bzw. 5b zu fassen und spektroskopisch zu charakterisieren^[9]. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 entsteht unter Wasserabspaltung 6a bzw. 6b.



Schema 1. $\{\text{Os}\}=(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PMcBu}_2)\text{Os}$.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 6c^[10]. Das Kation enthält ein trigonal-planar koordiniertes Metallatom (mit dem Mittelpunkt des Benzol-

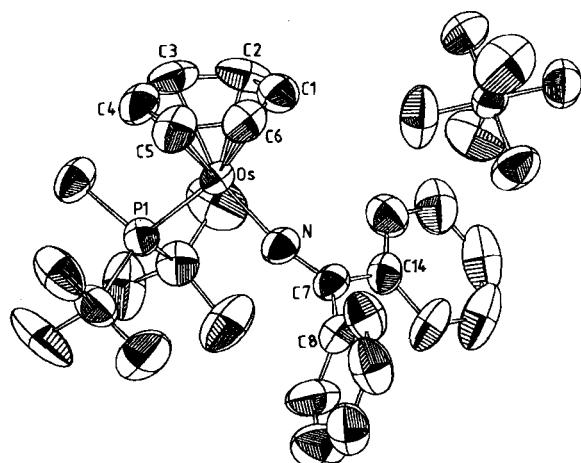


Abb. 1. Struktur von 6c im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Os-P1 239.2(2), Os-N 188.2(6), Os-C1 222.5(8), Os-C2 215.9(7), Os-C3 221.9(9), Os-C4 223.9(9), Os-C5 219.0(7), Os-C6 222.7(8), N-C7 127.0(9), C7-C8 150(1), C7-C14 147(1); P1-Os-N 92.9(2), Os-N-C7 168.8(5), N-C7-C8 118.5(6), N-C7-C14 121.0(6), C8-C7-C14 120.4(6).