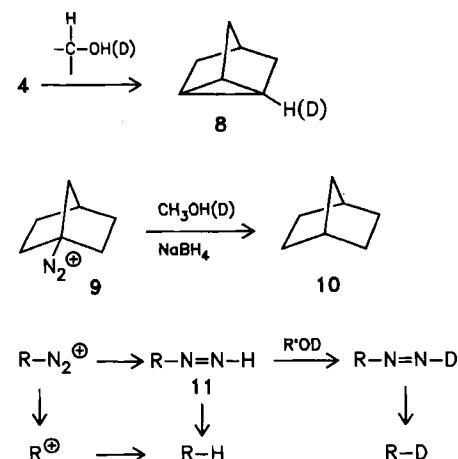


( $F_p = 98^\circ\text{C}$ , intensiv gelbe Kristalle aus Pentan). Bei analoger Umsetzung von 3 mit 1-Naphthol entstanden die Azoverbindungen 6 und 7, die durch HPLC getrennt, aber nicht kristallin erhalten wurden. Im Gegensatz zu 5 [ $\delta(\text{OH}) = 13.7$ ] und 6 [ $\delta(\text{OH}) = 13.6$ ] hat 7 [ $\delta(\text{OH}) = 5.6$ ] keine intramolekulare H-Brücke und zersetzt sich an der Luft (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektrale Daten der Azoverbindungen 5-7.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; UV/VIS-Spektren:  $\pi$ -Heptan.

- 5:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.45-1.85$  (m, 4H), 1.95 (d, 2H,  $J = 1.4$  Hz, 7-H), 2.3 (m, 1H, 4-H), 2.37 (s, 2H, 2-H, 6-H), 7.1-8.05 (m, 5 Aryl-H), 8.73 (d, 1H,  $J = 8$  Hz, Aryl-3-H), 13.7 (s, 1H, OH); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}} = 250$  nm ( $\epsilon = 17600$ ), 335 (9700), 375 (10400)
- 6:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.2-1.65$  (m, 4H), 1.85 (d, 2H,  $J = 2$  Hz, 7-H), 2.25 (s, br, 3H, 2-H, 4-H, 6-H), 7.2-7.8 (m, 5 Aryl-H), 8.3 (m, Aryl-8-H), 13.6 (s, 1H, OH); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}} = 285$  nm ( $\epsilon = 39800$ ), 315 (14550), 385 (9000)
- 7:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.45-1.75$  (m, 4H), 1.90 (d, 2H,  $J = 2$  Hz, 7-H), 2.26 (m, 1H, 4-H), 2.40 (s, br, 2H, 2-H, 6-H), 5.6 (s, br, 1H, OH), 6.79 (d, 1H,  $J = 8$  Hz, Aryl-2-H), 7.43 (d, 1H,  $J = 8$  Hz, Aryl-3-H), 7.5-7.7 (m, 2H, Aryl-6-H, Aryl-7-H), 8.19 (m, 1H, Aryl-5-H), 8.78 (m, 1H, Aryl-8-H); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}} = 240$  nm ( $\epsilon = 17150$ ), 348 (10050)

Das Verhalten des Diazonium-Ions 4 gegenüber Alkoholen ist ebenfalls ungewöhnlich. Anstelle der erwarteten Ether erhielten wir den Kohlenwasserstoff Nortricyclen 8 (90%) durch reduktive Desaminierung<sup>[6]</sup>. In 2-Propanol entstand ein äquivalenter Anteil Aceton (88%); dies spricht für Hydrid-Abstraktion aus der  $\alpha$ -Position des Alkohols. In  $\text{CH}_3\text{OD}$  wurde je nach Base Deuterium in 8 eingebaut ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OD}$ : 0.15 D/mol, 2M  $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OD}$ : 0.54 D/mol). Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei der Umsetzung von 3 mit Natriumtetrahydridoborat in  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Die Befunde erinnern an das analoge Verhalten von Arendiazonium-Ionen<sup>[7,8]</sup> und sprechen für eine Diazen(Diimid)-Zwischenstufe 11. Unabhängig vom Mechanismus (ionisch oder radikalisch) des Diazen-Zerfalls<sup>[9]</sup> ermöglicht 11 einen (partiellen) H/D-Austausch. Hydrid-Übertragung auf der Stufe des Carbokations kann nicht zum Einbau von Protonen aus dem Lösungsmittel führen.



Unter gleichen Bedingungen erhielten wir aus Norbornan(Bicyclo[2.2.1]heptan)-1-diazonium-Ionen 9<sup>[2]</sup> ausschließlich undeuteriertes Norbornan 10. Offenbar ist 9 nicht hinreichend beständig, um als Hydrid-Acceptor zu fungieren; entsprechend schlugen auch alle Versuche zur Azokupplung mit 9 fehl. Das Verhalten von 9 ist typisch für aliphatische Diazonium-Ionen, während Azokupplung und reduktive Desaminierung von 4 an Reaktionen aro-

matischer Diazonium-Ionen erinnern. Der Vergleich mit 9 zeigt, daß die aren-ähnliche Reaktivität von 4 nicht durch die Brückenkopf-Position der Diazonium-Gruppe bedingt ist; eine mögliche Erklärung bietet die besondere Elektronenverteilung ( $\sigma$ -Delokalisierung)<sup>[10]</sup> des Cyclopropanrings.

### Arbeitsvorschrift

0.50 g (3.6 mmol) Kaliumcarbonat, 1.50 g (10.4 mmol) 2-Naphthol und 2 mL wasserfreies Methanol rührte man 15 min und tropfte dann 208 mg (1.06 mmol) 3 in 0.5 mL Methanol zu. Nach 1.5 h verdünnte man mit 5 mL Methanol und schüttelte zweimal mit je 5 mL Pentan aus. Man gab noch 5 mL Wasser hinzu und schüttelte zweimal mit je 5 mL Pentan aus. Die vereinigten Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Durch Chromatographie auf Polygelsil 60-5 (Säule 25 × 3 cm, Hexan/Ether 9:1) ließen sich 220 mg (78%) 5,  $F_p = 95^\circ\text{C}$ , von überschüssigem 2-Naphthol trennen. 5 wurde aus Pentan umkristallisiert,  $F_p = 98^\circ\text{C}$ .

Die Reaktionsmischung aus 3 und 1-Naphthol arbeitete man unter Stickstoff auf und eluierte die Komponenten mit Pentan/Ether (5:1) in der Reihenfolge 6 (10 mg), 1-Naphthol, 7 (150 mg).

Eingegangen am 9. Januar 1987 [Z 2042]

### CAS-Registry-Nummern:

- 1: 697-25-6 / 2: 100861-01-6 / 3: 107798-50-5 / 4: 38570-13-7 / 5: 107798-51-6 / 6: 107798-53-8 / 7: 107798-52-7 / 8: 279-19-6.

- [1] W. Kirmse, W. J. Baron, U. Seipp, *Angew. Chem.* 85 (1973) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 924.  
[2] W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2120.  
[3] W. Kirmse, U. Seipp, *Chem. Ber.* 107 (1974) 745.  
[4] W. Kirmse, J. Rode, K. Rode, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3672.  
[5] H. Hart, R. A. Martin, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1267; K. Alder, H. Hartmann, W. Roth, *Chem. Ber.* 83 (1960) 2271.  
[6] D. S. Wulffman in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, Chichester 1978, S. 286; H. Zollinger in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, Part 1*, Wiley, New York 1983, S. 603; R. Tröndlin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2494.  
[7] M. Bloch, H. Musso, U. I. Zahorsky, *Angew. Chem.* 81 (1969) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 370; E. König, H. Musso, U. I. Zahorsky, *ibid.* 84 (1972) 33 bzw. 11 (1972) 45.  
[8] C. E. McKenna, T. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2313.  
[9] E. M. Kosower, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 193.  
[10] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 669; D. Cremer, J. Gauss, *ibid.* 108 (1986) 7467.

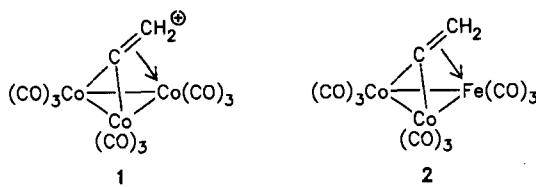
### Isoelektronische Beziehungen in der Clusterchemie: Nucleophile Addition an einen Vinyliden-Liganden

Von Thomas Albiez und Heinrich Vahrenkamp\*

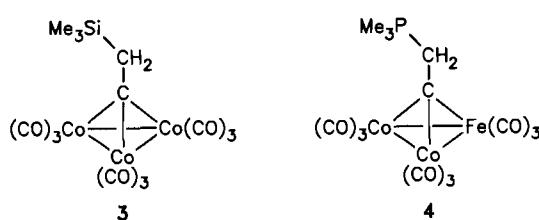
Die Vinyliden-Gruppe  $=\text{C}=\text{CH}_2$  beansprucht Interesse in der Komplexchemie, weil sie eines der denkbaren Intermediate bei den Elementarprozessen zur Gewinnung petrochemischer Ausgangschemikalien ist. Sie ist multifunktionell, was z. B. bedeutet, daß sie in Komplexen oder auf Oberflächen an bis zu vier Metallatome gebunden sein kann. Während sich diese Eigenschaft bei der Gewinnung und Charakterisierung von Organometall-Vinyliden-Komplexen<sup>[1]</sup> unmittelbar erkennen läßt, ist die daraus abzuleitende variable Reaktivität bisher nur oberflächlich erfaßt<sup>[1b, 2]</sup>. So ist durch Experiment und Theorie belegt, daß einkernige Vinyliden-Komplexe zumeist am  $\alpha$ -C-Atom elektrophil sind<sup>[3]</sup>; dies scheint in eingeschränktem Maße auch für Zweikernkomplexe mit verbrückender  $=\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit zu gelten<sup>[1]</sup>. Neutrale Dreikerncluster mit  $\mu_3$ -Vinyliden-

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. T. Albiez  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

den-Einheit sind bezüglich ihrer ElektronendichteVerteilung noch nicht bindungstheoretisch untersucht worden<sup>[4]</sup>. Für ihre kationischen Analoga wie **1**, die sich als komplexbestabilisierte Carbenium-Ionen bezeichnen lassen<sup>[5]</sup>, ist aber lange bekannt, daß sie hohe Elektrophilie am  $\beta$ -C-Atom aufweisen<sup>[6]</sup>. Mit zunehmender Zahl der Metallatome am Vinyliden-Liganden scheint sich also seine Reaktivität umzukehren.



Zur Untersuchung neutraler Vinyliden-Trimetall-Komplexe wählten wir den Cluster **2**, für den wir eine ergiebige Synthese entwickelt haben<sup>[7]</sup>. Obwohl er nur mäßig reaktiv gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen ist, setzt er sich mit basischen Phosphan-Liganden um – entsprechend seiner Isosterie mit **1**. So reagiert **2** mit  $\text{PMe}_3$  unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  praktisch quantitativ unter Addition zum schwarzen, gut kristallisierenden und nur in polaren Solventien löslichen Cluster **4**. Diese Verbindung läßt sich als Zwitterion mit positiver Ladung am Phosphor und negativer Ladung am Eisen ansehen. **4** ist seinerseits isoster zum Cluster **3**<sup>[8]</sup>, der sich von **1** ableitet.



Spektroskopische Charakterisierung und Strukturanalyse<sup>[9]</sup> bestätigen diese isoelektronische Beziehung. Die Bindungslängen im  $\text{CFeCo}_2$ -Kern von **4** (vgl. Abb. 1) ähneln

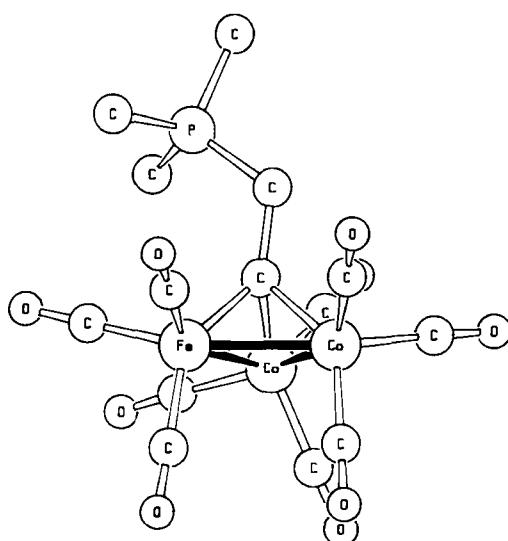
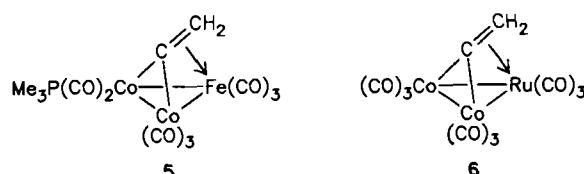


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**. Bindungslängen im Zentrum [pm]: Fe-Co 250.9(1) und 251.7(1), Co-Co 248.4(1), Fe-C 188.0(7), Co-C 192.0(7) und 196.0(7).

denen der  $[(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ -Cluster<sup>[6]</sup> sehr stark, die Aufrichtung der Vinyliden-CC-Achse auf  $82^\circ$  zur  $\text{FeCo}_2$ -Ebene entfernt das äußere C-Atom der  $\text{CCH}_2$ -Einheit aus der Bindungssphäre der Metallatome, der C-C-Abstand von 153 pm ist der einer Einfachbindung, und das Phosphoratom ist tetraedrisch von vier gleich langen P-C-Bindungen umgeben ( $178.5 \pm 1$  pm). Eine noch weiter gehende Formalisierung erlaubt es damit sogar, **4** als einen Ylid-Komplex des Clusters  $[\text{CFeCo}_2(\text{CO})_9]$  zu betrachten, was auf seine Verwandtschaft mit dem „Carbonyl-Komplex“  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-\text{CO})]^{10}$  aufmerksam macht.

Die Addition des Phosphans an den Vinyliden-Liganden von **2** konkurriert mit der CO-Substitution am Co-Atom. Diese Reaktion wird bei Temperaturerhöhung dominierend, und beim Erwärmen geht auch **4** in das Substitutionsprodukt **5** über. Eine Senkung der Basizität oder eine Erhöhung des Raumbedarfs des Phosphan-Liganden wirkt ebenfalls in dieser Richtung. So sind mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PMePh}_2$  noch die zunehmend labileren Additionsprodukte erhältlich, während mit  $\text{PPh}_3$  nur noch das Substitutionsprodukt entsteht. Der zu **2** homologe Rutheniumcluster **6** schließlich reagiert mit Phosphan-Liganden nur unter Substitution, wobei Strukturbestimmung und Spektrenvergleich die Konstitutionszuordnung von **5** ermöglichen<sup>[11]</sup>.



Als Konsequenz aus der Bildung und Struktur des Clusters **4** dürfte sich ergeben, daß in eingeschränktem Maße eine organische Derivatchemie von **2** in Analogie zu der von **1** möglich sein sollte. Es wäre zu überprüfen, ob eine Anbindung des Vinyliden-Liganden an vier Metallatome die Umpolung noch verstärkt, die beim Übergang vom Ein- zum Mehrkernkomplex zu beobachten ist.

Eingegangen am 28. Januar 1987 [Z 2073]

- [1] a) J. Hilton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135; b) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [2] Vgl. A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 759, zit. Lit.
- [3] Vgl. [1b]; bezüglich eines abweichenden Verhaltens siehe H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 927.
- [4] Vgl. J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1461.
- [5] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3456; R. T. Edidin, J. R. Norton, K. Mislow, *Organometallics* 1 (1982) 561.
- [6] D. Seyerth, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 97.
- [7] J. Ros, R. Mathieu, *Organometallics* 2 (1983) 771; T. Albiez, W. Bernhardt, C. von Schnerring, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 120 (1987) 141.
- [8] D. Seyerth, J. E. Hallgren, R. J. Spohn, G. H. Williams, M. O. Nestle, P. L. H. Hung, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) 99.
- [9]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , int. TMS):  $\delta = 4.85$  (d,  $J = 15.6$  Hz, 2 H), 1.91 (d,  $J = 14.0$  Hz, 9 H),  $^1\text{IR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2065$  w, 2010 s, 1990 s, 1925 w, 1890 w. Kristallographische Daten: monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 994.4(2)$ ,  $b = 1315.6(3)$ ,  $c = 784.8(2)$  pm,  $\beta = 106.06(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ , 3122 Reflexe,  $R = 0.036$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52269, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. W. Kolis, E. M. Holt, J. A. Hriljac, D. F. Shriver, *Organometallics* 3 (1984) 496.
- [11] W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.