

Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydroooligomerisierung von Alkinen in Gegenwart von 1.

Abwesenheit von H_2 sollte ein derartiges Intermediat durch reduktive Eliminierung Octamethylcyclooctatetraen liefern; unter den Produkten der von 1 unterstützten Cyclooligomerisierung von 2-Butin^[5] konnte diese Verbindung jedoch nie-mals nachgewiesen werden. Die hier beschriebene selektive Hydrotetramerisierung resultiert vermutlich aus einer Dimerisierung des Alkadienyls 7 (gebildet aus 3 über 5) unter Bildung von 2 und labilen Co^0 -Komplexen, die durch das Pyridinium-Ion zu 1 rückoxidiert werden. Auch mögliche Wege zum Dien (über 7) und zum Trien (über 4, 6 und 8) sind in Schema 1 gezeigt.

Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z 3169]

- [1] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.
- [2] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248.
- [3] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 169; b) E. Duñach, R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1664.
- [4] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, Abschnitt 9.5.b.
- [5] P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 405.
- [6] G. Fachinetti, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1100.
- [7] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3019.
- [8] $C_{12}H_{20}$ (konjugiertes Trien): MS (70 eV): m/z 164 (30%, M^\oplus), 149(100), 133(28), 119(16), 105(11), 91(13), 77(8), 41(11).
- [9] 2: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.53 (d, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.57 (d, J = 1.2 Hz, 6 H), 1.64 (s, 6 H), 1.66 (s, 6 H), 5.18 (dq, J = 6.8, 1.2 Hz, 2 H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 13.34, 15.29, 18.17, 19.52, 119.83, 132.85, 132.95, 139.08. – MS (70 eV): m/z 218 (68%, M^\oplus), 203(69), 189(16), 163(50), 149(70), 136(91), 121(63), 105(43), 83(85), 69(29), 55(100), 41(86).
- [10] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 120, zit. Lit.

$[As_7Cr(CO)_3]^{3\ominus}$ aus $As_7^{3\ominus}$ – eine anorganische Nortricyclan-Norbornadien-Umwandlung

Von Bryan W. Eichhorn, Robert C. Haushalter* und John C. Huffman

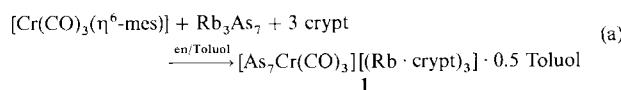
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Schnering et al. haben in Pionierarbeiten über polyatomare Anionen der fünften Hauptgruppe eine Familie von Clustern mit ungewöhnlichen Strukturen und Eigenschaften erschlossen^[1]. Interessant ist z. B. die Vielzahl der Phosphide mit Anionen wie $P_7^{3\ominus}$, $P_{11}^{3\ominus}$, $P_{16}^{2\ominus}$ und $P_{21}^{3\ominus}$ ^[2]. Die Polyanionen der schwereren Elemente der fünften Hauptgruppe haben zum Teil ganz andere Strukturen als die Phosphide^[3, 4]; so kennt man quadratische $M_4^{2\ominus}$ -Ionen ($M = Sb, Bi$)^[5] und ein verbrücktes Bis(trishomocuban) $As_{22}^{4\ominus}$ ^[6]. Reaktionen dieser Spezies mit Übergangsmetallen wurden bislang wenig erforscht; nur wenige Cluster wie $P_7[FeCp(CO)_3]_3$ ^[7] und die bemerkenswerte Verbindung $[Rb \cdot NbAs_8]^{2\ominus}$ ^[8] sind bekannt. Wir versuchten nun, ungesättigte Übergangsmetallkomplexfragmente in Cluster-Anionen des p-Blocks (Zintl-Ionen) einzubauen, um einerseits topologische Umlagerungen im Hauptgruppenelement-Clusterfragment zu provozieren und andererseits die Flexibilität der Clustergerüste zu erkunden. Kürzlich gelangen uns die Syn-

[*] Dr. R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn
Exxon Research and Engineering Company
Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (USA)
Dr. J. C. Huffman
Molecular Structure Centre
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

these und Charakterisierung des *closo*-Komplex-Anions $[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4\ominus}$ ^[19] sowie etlicher Telluridkomplexe $[\text{Mo}_4\text{Te}_{16}(\text{en})_4]^{2\ominus}$ (en = Ethyldiamin)^[10], $[\text{Cr}(\eta^2-\text{Te}_2)_2(\text{CO})_2]^{2\ominus}$ ^[11] und $[\text{Pd}(\text{Te}_4)]^{2\ominus}$ ^[12]. Hier beschreiben wir die Synthese und Struktur von $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$, dessen mit Norbornadien verwandte As₇-Einheit vom nortricyclischen As₇³ \ominus abgeleitet ist.

Eine Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-mes})]$ ($\text{mes} = 1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) in Toluol reagiert mit einem Ethyldiamin-Extrakt von Rb_3As_7 ^[1e] in Gegenwart von drei Äquivalenten 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (crypt)^[13] entsprechend Gleichung (a) zum Chromarsenid-Komplex **1**, der sich aus der konzentrierten Lösung bei Raumtemperatur in Form transparenter, orangefarbener Kristalle in guter Ausbeute isolieren lässt.



In Lösung wie im festen Zustand ist **1** sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, es kann jedoch unter -20°C gelagert werden. Der Komplex wurde durch Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDAX), Elementaranalyse, IR-Spektren am Feststoff und in Lösung sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Verbindung **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Anionen, sechs $(\text{Rb} \cdot \text{crypt})^\oplus$ -Ionen und einem Solvensmolekül pro asymmetrischer Einheit (197 Schweratome)^[14]; ein Anion ist teilweise fehlgeordnet. Das $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$ -Ion **2** besteht aus einem offenen As₇-Käfig, der η^4 an das Cr(CO)₃-Fragment gebunden ist (Abb. 1). Das

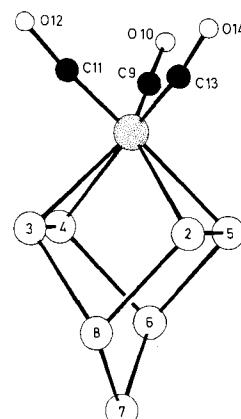


Abb. 1. Chem-X-Darstellung [20] von **2**. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cr1-As2 2.636(10), Cr1-As3 2.630(11), Cr1-As4 2.685(10), Cr1-As5 2.730(10), Cr1-C9 1.78(5), Cr1-C11 1.67(5), Cr1-C13 1.82(6), C11-O12 1.28(5), C9-O10 1.18(5), C13-O14 1.15(5); C13-Cr1-As4 177(2), C11-Cr1-As5 175(2), C9-Cr1-As2 132(1), C9-Cr1-As3 140(1), Cr1-As4-As6, Cr1-As5-As6 99.5(2) (Durchschnitt), Cr1-As2-As8, Cr1-As3-As8 103.9(1) (Durchschnitt).

As₇-Fragment in **2** ähnelt dem Norbornadienliganden in $[\text{PdCl}_2(\text{norbornadien})]$ ^[15] und repräsentiert einen neuen Strukturtyp für siebenatomige p-Block-Cluster; ähnlich strukturierte P₇-Fragmente findet man allerdings im Innern komplexerer Polyphosphorverbindungen^[1, 2] und in einigen Modifikationen von elementarem Phosphor^[16]. Der As₇-Käfig in **2** ist eng verwandt mit dem As₇³ \ominus -Ion; lediglich eine As-As-Bindung fehlt (Abb. 2, links). Die Art der Verknüpfung zum Cr(CO)₃-Fragment ist aus Abbildung 2, rechts, ersichtlich. Die Cr-As-Abstände in **2** sind mit durchschnittlich 2.67(6) \AA deutlich länger als in den verwandten Verbindungen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe})_9]$ [2.44(1) \AA]^[17] und $[(\mu_3\text{As})\text{Cr}_2\text{Mn}(\text{CO})_{14}]$ [2.38(6) \AA]^[18]. Die Anionen haben

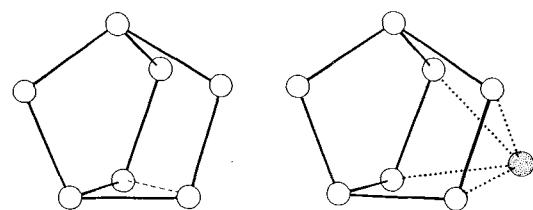


Abb. 2. Zwei Ansichten des As₇-Fragments in **2**. Links: Verwandtschaft zwischen **2** und As₇³ \ominus . Der gestrichelt dargestellte Abstand ist mit 3.2 Å um 0.7 Å länger als der entsprechende Abstand in As₇³ \ominus (siehe [1e]). Rechts: Verknüpfungsstelle des Cr(CO)₃-Fragments am ursprünglichen As₇³ \ominus -Gerüst.

eine Spiegelebene (C_s -Symmetrie), C13 und C11 sind *trans* zu As4 und As5 ausgerichtet. Durch den ausgeprägten *trans*-Effekt der CO-Liganden sind die Cr-As-Bindungen dieser As-Atome [Mittelwert 2.71(2) \AA] deutlich länger als die von As2 und As3 [Mittelwert 2.64(2) \AA]. Die Abstände As8-As2,3 und As6-As4,5 sind mit 2.46(2) \AA (Mittelwert) lang, die Abstände As2-As5, As3-As4 und As7-As6,8 mit 2.35(2) \AA (Mittelwert) kurz; letztere sind typisch für Bindungen zwischen doppelt koordinierten As-Atomen in Polyarsencluster-Anionen^[1, 2, 4, 6]. In den Abständen As2-As3 und As4-As5 von 3.09(1) bzw. 3.29(1) \AA spiegelt sich eine leichte Asymmetrie des As₇-Fragments wider; sie können aber als nichtbindend angesehen werden.

Die niedrigen CO-Streckschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum von **2** [$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1823, 1742, 1706 \text{ cm}^{-1}$] sowie kurze Cr-C-Bindungen [$d(\text{Cr}, \text{C}) = 1.76(9) \text{ \AA}$] deuten darauf hin, daß ein signifikanter Anteil der Elektronendichte vom As₇-Cluster auf das Cr-Atom übertragen wurde. Diese Werte liegen, wie aufgrund der Donor-Eigenschaften der Liganden und der Ladungsverhältnisse zu erwarten ist, zwischen denen der Komplex-Anionen $[\text{MCr}(\text{CO})_3]^{4\ominus}$ ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$) und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (Tabelle 1). Bei der Betrachtung

Tabelle 1. IR-Daten und ausgewählte Strukturparameter von **2** und Vergleichssubstanzen.

Komplex	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$d(\text{Cr}, \text{C}) [\text{\AA}]$	$d(\text{C}, \text{O}) [\text{\AA}]$
$[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ [13a]	1970, 1894	1.83	1.15
$[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4\ominus}$ [9]	1809, 1703	1.65(7)	1.29(4)
$[\text{Pb}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4\ominus}$ [13b]	1791, 1688	—	—
$[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$ 2	1823, 1724	1.76(9)	1.20(8)

der Elektronenverteilung ist es hilfreich, sich den 18-Elektronen-Komplex **2** aus dem 14-Elektronen-Fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2\ominus}$ und dem mit Norbornadien vergleichbaren 4-Elektronen-Donor As₇³ \ominus aufgebaut zu denken.

Die Bildung von **1** ist ein Beispiel für die Umwandlung eines nortricyclischen As₇³ \ominus -Clusters in ein Norbornadien-analoges As₇-Fragment an einem Übergangsmetallzentrum. Diese Umwandlung ähnelt der aus der Organischen Chemie bekannten Umwandlung eines Norbornadiens in ein Nortricyclan, die besonders leicht an einem $(\text{CO})_n\text{Cr}(\text{norbornadien})$ -Zentrum ($n = 3, 4$) abläuft^[19]. **1** zählt zu der wachsenden Gruppe von Übergangsmetallverbindungen mit Clusterfragmenten aus "nackten" Elementen der fünften Hauptgruppe (vgl. auch^[7, 8]).

Experimentelles

200 mg (ca. 0.26 mmol) eines Schmelzkuchens der nominellen Zusammensetzung Rb_3As_7 wurden mit ca. 5 mL Ethyldiamin extrahiert. Eine hellgelbe Lösung von 80 mg (0.31 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-mes})]$ in etwa 1 mL Toluol wurde tropfenweise zum orangefarbenen Ethyldiamin-Extrakt zugesetzt. Anschließend wurden 290 mg (0.78 mmol) crypt zugegeben (keine Farbänderung). Die Mischung wurde zweimal filtriert und im Vakuum auf 3 mL eingeengt. Nach 48 h wurden 320 mg (0.15 mmol) hellorange Kristalle isoliert, mit Toluol gewaschen

und im Vakuum getrocknet (Ausbeute an kristallinem Produkt: 58 % bezogen auf eingesetztes Rb_3As_7). Elementaranalyse für $\text{Rb}_3\text{As}_7\text{CrC}_{64}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{21}$: gefunden (berechnet): As, 25.43 (24.52); Cr, 1.94 (2.43); C, 33.83 (35.95); H, 5.73 (5.47); N, 5.97 (3.93). Der zu hohe N-Gehalt könnte von einem in Kristallgitter fehlgeordnet eingebauten en-Solvens-Molekül herrühren. Dieser Solvenseinbau ist typisch für Zintl-Cluster in Form der Cryptate [3, 9].

Eingegangen am 7. Februar 1989 [Z 3164]

- [1] a) Übersicht in H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; b) W. Hönde, H. G. von Schnering, *ibid.* 98 (1986) 370 bzw. 25 (1986) 352; c) W. Hönde, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Chem. Future Proc. IUPAC Congr.* 29th (Köln 1983), Abstr. S. 36; d) H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönde, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 261; e) H. G. von Schnering in A. Cowley (Hrsg.): *Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series 232 (1983) 69.
- [2] Übersicht in M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [3] a) D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 522; b) R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1489.
- [4] a) J. Roziere, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3710; b) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [5] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2482.
- [6] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1027.
- [7] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Hönde, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 63.
- [8] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 353.
- [9] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8704.
- [10] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4084.
- [11] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, unveröffentlicht.
- [12] R. D. Adams, T. A. Wolfe, B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Polyhedron* 8 (1989) 701.
- [13] a) O. S. Mills, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 117; b) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, unveröffentlicht.
- [14] Röntgenstrukturdaten: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 23.32(4)$, $b = 26.11(5)$, $c = 14.96(3)$ Å, $\alpha = 102.58(8)$, $\beta = 101.63(7)$, $\gamma = 89.33(8)$ °, $V = 8699(1)$ Å³, $Z = 4$. Mo_K-Strahlung; 16344 unabhängige Reflexe, 7823 beobachtet mit $F \geq 2.33 \sigma(F)$; wegen des großen Umfangs segmentweise verfeinert bis $R = 0.110$, $R_w = 0.125$. Ein $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Anion ist leicht fehlgeordnet (ca. 25 %). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53848, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] a) N. C. Baenziger, J. R. Doyle, C. L. Carpenter, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 303; b) N. C. Baenziger, G. F. Richards, J. R. Doyle, *ibid.* 18 (1965) 924.
- [16] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047.
- [17] P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 953.
- [18] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 331.
- [19] a) D. J. Dahrenbourg, H. H. Nelson, M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 896; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 393, 407.
- [20] Chem-X, entwickelt und vertrieben durch Chemical Design Ltd., Oxford, England.

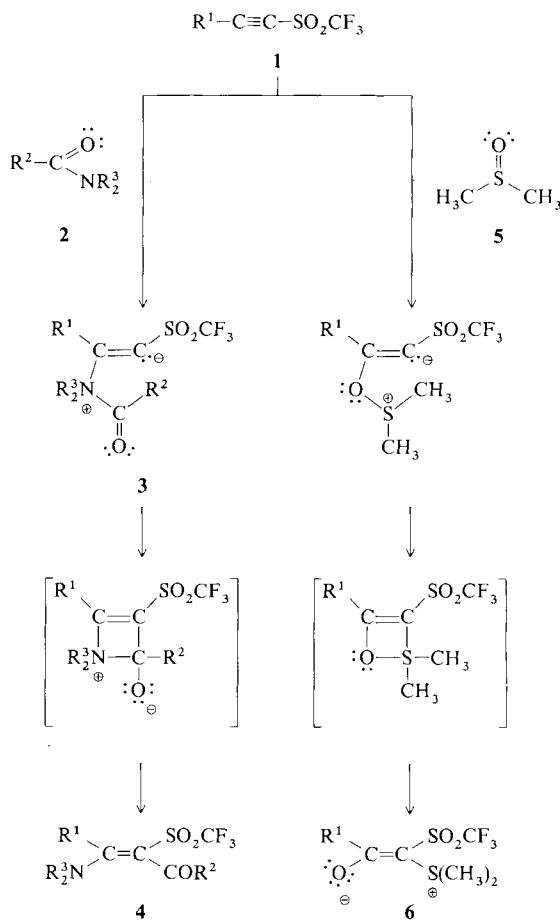
Addition von Carbonsäureamiden an Alkinyltrifluormethylsulfone**

Von Michael Hanack* und Bärbel Wilhelm

Die Trifluormethylsulfonylgruppe ist eine der stärksten elektronenziehenden funktionellen Gruppen^[1]. Olefine und Alkine mit diesem Substituenten sind hochreakтив, z. B. bei

[4+2]- und 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[2], und daher präparativ sehr interessant. Kürzlich haben wir über eine neue, verbesserte Methode zur Synthese von Alkinyltrifluormethylsulfonen **1** aus Natriumacetyliden und Trifluormethansulfonsäureanhydrid berichtet^[3]. In diesem Zusammenhang untersuchten wir auch die Addition von Nucleophilen an **1**, die wesentlich leichter als bei vergleichbaren Systemen wie Acetylenkarbonsäureestern eintritt^[3, 4].

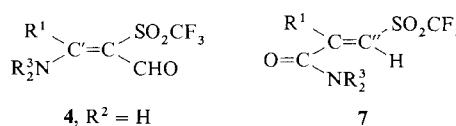
Bei dem Versuch, Sulfinsäuren, gelöst in Dimethylformamid **2a**, an **1** zu addieren, haben wir eine ungewöhnliche Addition von **2a** an die Dreifachbindung von (Phenylethynyl)trifluormethylsulfon **1a** gefunden (Schema 1). Diese



Schema 1. Mechanismus der Addition von Carbonsäureamiden **2** und von DMSO **5** an Alkinyltrifluormethylsulfone **1**. R¹, R², R³ siehe Tabelle 1.

Addition ist auf Alkinyltrifluormethylsulfone allgemein anwendbar: Tabelle 1 zeigt die Produkte der Reaktion mit mehreren substituierten Carbonsäureamiden **2** und Dimethylsulfoxid (DMSO) **5**.

Nach den spektroskopischen Daten kam für die Addukte aus **1a-d** und **2a-d** neben der Struktur **4**, R² = H, zunächst auch die Struktur **7** in Betracht.



Für **4a**^[5] findet man beispielsweise im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 7.71$. Dies deutet eher auf ein olefinisches als auf ein Aldehydproton hin. Das ¹³C-off-

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. B. Wilhelm
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.