

resonance-NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 188.7$  ein Singulett, das sowohl dem Kohlenstoffatom C' in **4a** als auch dem Carbonylkohlenstoffatom in **7a** ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ ) zugeordnet werden könnte. Bei  $\delta = 158.0$  erscheint ein Dublett, das vom Aldehydkohlenstoffatom in **4a** oder vom Kohlenstoffatom C" in **7a** stammen kann. Die Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 1642 \text{ cm}^{-1}$  liegt für eine aldehydische Carbonylgruppe ungewöhnlich tief.

Zur eindeutigen Klärung der Strukturen der Addukte haben wir das Sulfon **1a** mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Dimethylformamid **2a\*** umgesetzt. Im  $^{13}\text{C}$ -off-resonance-NMR-Spektrum des Produktes erscheint nun aufgrund der Markierung bei  $\delta = 157.9$  ein Dublett. Dies schließt den Strukturtyp **7** aus, denn im  $^{13}\text{C}$ -off-resonance-NMR-Spektrum von **7a\*** müßte das markierte Kohlenstoffatom ein Singulett liefern. Damit ist die Struktur der Verbindungen **4a–i** eindeutig nachgewiesen. Die Substituenten  $R^3$  am Stickstoffatom der Formamidaddukte **4a–i** zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen, d. h. ihre magnetische Äquivalenz ist aufgehoben. Dies beruht auf der Wechselwirkung des Aldehydwasserstoffatoms mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom. Alle Additionsprodukte werden sterisch einheitlich erhalten.

Die Umsetzung der Trifluormethylsulfone **1a–d** mit den Formamiden **2a–d** ist bei Raumtemperatur quantitativ. Andere aktivierte Alkine, z. B. Phenyl(phenylethynyl)sulfon, Acetylendicarbonsäurediethylester und Phenylpropiolsäureethylester, reagieren selbst bei erhöhter Temperatur nicht mit Dimethylformamid **2a**. Wegen der geringeren Carbonylaktivität reagieren die Acetamide **2e–g** schlechter mit **1** als die Formamide **2a–d** (Tabelle 1). Versuche, **1a** auch mit Tetra-

Tabelle 1. Additionsprodukte von Carbonsäureamiden **2** und von DMSO **5** an Alkinyltrifluormethylsulfone **1** (vgl. Schema 1).

Edukte	Prod.	$R^1$	$R^2$	$R^3$	Ausb. [%]
1a/2a	<b>4a</b>	$C_6H_5$	H	$CH_3$	70
1a/2b	<b>4b</b>	$C_6H_5$	H	$i-C_3H_7$	60
1a/2c	<b>4c</b>	$C_6H_5$	H	$-C_2H_4OC_2H_4-$	60
1a/2d	<b>4d</b>	$C_6H_5$	H	$C_2H_5$	71
1b/2d	<b>4e</b>	$4-CH_3C_6H_4$	H	$C_2H_5$	80
1b/2c	<b>4f</b>	$4-CH_3C_6H_4$	H	$-C_2H_4OC_2H_4-$	85
1c/2a	<b>4g</b>	$n-C_4H_9$	H	$CH_3$	50
1c/2b	<b>4h</b>	$n-C_4H_9$	H	$i-C_3H_7$	65
1d/2a	<b>4i</b>	$t-C_4H_9$	H	$CH_3$	51
1a/2e	<b>4j</b>	$C_6H_5$	$CH_3$	$CH_3$	19
1b/2e	<b>4k</b>	$4-CH_3C_6H_4$	$CH_3$	$CH_3$	30
1b/2f	<b>4l</b>	$4-CH_3C_6H_4$	$CH_3$	$C_2H_5$	50
1b/2g	<b>4m</b>	$4-CH_3C_6H_4$	$CH_3$	$-C_2H_4OC_2H_4-$	40
1a/5	<b>6a</b> [7]	$C_6H_5$	–	–	66
1c/5	<b>6b</b>	$n-C_4H_9$	–	–	90
1e/5	<b>6c</b>	$c-C_6H_{11}$	–	–	94

methylharnstoff und *N,N*-Diethylurethan umzusetzen, blieben erfolglos.

Die Anlagerung von DMSO **5** an Acetylendicarbonsäureester ist bekannt<sup>[6]</sup>. Mit den Alkinyltrifluormethylsulfonen **1a, c, e** reagiert **5** deutlich leichter: Bereits bei Raumtemperatur entstehen quantitativ die stabilen Ylide **6a–c**<sup>[7]</sup> (Tabelle 1).

Für die Addition von DMSO **5** an Acetylencarbonsäureester ist ein Mechanismus vorgeschlagen worden<sup>[6]</sup>, der durch unsere Ergebnisse bestätigt wird (Schema 1). Die Struktur der Säureamidaddukte **4** läßt auf einen mit der Addition von **5** vergleichbaren Mechanismus schließen: Das Stickstoffatom des Säureamids **2** greift am  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Alkinyltrifluormethylsulfons **1** an, und das hierbei gebildete Zwitterion **3** stabilisiert sich unter Cyclisierung und anschließender Fragmentierung der Kohlenstoff-Stickstoff-

Bindung zu **4**. Falls die Addition nach diesem Mechanismus abläuft, wofür auch die stereochemisch einheitlichen Produkte **4** sprechen, müssen diese *E*-Konfiguration haben.

### Experimentelles

Man führt die Alkine **1** mit zehn bis zwanzig Äquivalenten Carbonsäureamid **2** bzw. Dimethylsulfoxid **5** 1–2d (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur. Die Formamid- und Dimethylsulfoxidaddukte **4a–i** und **6a–c** werden nach wäßriger Aufarbeitung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Essigester) gereinigt, die Acetamidaddukte **4j–m** kristallisieren aus dem Reaktionsgemisch analysenrein aus. Alle Produkte fallen als farblose bis gelbliche Kristalle an, die bei Raumtemperatur an der Luft längere Zeit stabil sind.

Ein eingegangen am 6. März 1989 [Z 3217]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 52843-77-3; **1b**, 121289-99-4; **1c**, 119353-19-4; **1d**, 121290-00-4; **1e**, 119353-22-9; **2a**, 68-12-2; **2b**, 2700-30-3; **2c**, 4394-85-8; **2d**, 617-84-5; **2e**, 127-19-5; **2f**, 685-91-6; **2g**, 1696-20-4; **4a**, 121290-01-5; **4b**, 121290-02-6; **4c**, 121290-03-7; **4d**, 121290-04-8; **4e**, 121290-05-8; **4f**, 121290-06-0; **4g**, 121290-07-1; **4h**, 121290-08-2; **4i**, 121290-09-3; **4j**, 121290-10-6; **4k**, 121290-11-7; **4l**, 121290-12-8; **4m**, 121290-13-9; **5**, 67-68-5; **6a**, 121290-14-0; **6b**, 121290-15-1; **6c**, 121290-16-2.

[1] T. Gramstad, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1957, 4069.

[2] a) K. Schank in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band E 11, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1985, S. 1281, zit. Lit.; b) F. Massa, M. Hanack, L. R. Subramanian, *J. Fluorine Chem.* 19 (1982) 601; c) M. Hanack, K. Laping, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1309.

[3] M. Hanack, B. Wilhelm, L. R. Subramanian, *Synthesis* 1988, 592.

[4] E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* 79 (1967) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 423.

[5] 3-Dimethylamino-2-(trifluormethylsulfonyl)zimtaldehyd **4a**: farblose Kristalle,  $F_p = 100^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 2.61, 3.26$  (2s, 6H;  $N(CH_3)_2$ ), 7.32–7.88 (m, 5H; Aryl-H), 7.71 (s, 1H; CHO).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 41.7, 47.9$  (2q;  $N(CH_3)_2$ ), 97.3 (s; = C(CHO)), 120.4 (q;  $J = 327$ ; CF<sub>3</sub>), 128.4, 129.8, 133.5 (3d; Aryl-C), 139.3 (s; Aryl-C), 158.0 (d; CHO), 188.7 (s; = C(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1642$  (C=O), 1612 (C=C), 1359, 1159 (S=O), 1204 (C—F). MS (70 eV):  $m/z$  307 (2%),  $M^{\oplus}$ , 238 (51,  $M^{\oplus}$ —CF<sub>3</sub>), 174 (14,  $M^{\oplus}$ —SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 131 (28), 105 (100), 77 (80), 44 (99). Korrekte Elementaranalyse.

[6] E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1580; T. J. Chow, U.-K. Tan, S.-M. Peng, *Synth. Commun.* 18 (1988) 519.

[7] (E)-1-Phenyl-2-trifluormethylsulfonyl-2-dimethylsulfonium-ethenolat **6a**: farblose Kristalle,  $F_p = 148^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 3.07$  (s, 6H;  $CH_3$ ), 7.37 (m, 5H; Aryl-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 27.9$  (q;  $CH_3$ ), 76.7 (s; =  $C(SO_2CF_3)$ ), 120.7 (q,  $J = 326$ ; CF<sub>3</sub>), 127.0, 127.5, 130.2 (3d; Aryl-C), 140.4 (s, Aryl-C), 189.7 (s; =  $C(C_6H_5)$ ). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1593$  (C=O), 1349, 1190 (S=O), 1203 (C—F). MS (70 eV):  $m/z$  312 (34%,  $M^{\oplus}$ ), 297 (5,  $M^{\oplus}$ —CH<sub>3</sub>), 243 (52,  $M^{\oplus}$ —CF<sub>3</sub>), 235 (2,  $M^{\oplus}$ —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 179 (2,  $M^{\oplus}$ —SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 105 (100,  $C_6H_5O^{\oplus}$ ), 77 (44), 69 (2). Korrekte Elementaranalyse.

### Ein systematischer Zugang zu $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-XY})]$ -Clustern vom Schmetterlingsstyp \*\*

Von Harald Bantel, Bernhard Hansert, Anne K. Powell, Miklos Tasi und Heinrich Vahrenkamp\*

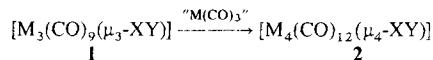
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Clusterexpansion mit Organometall-Bausteinen ist das wesentliche Instrument zur systematischen Synthese höherkerniger Cluster<sup>[1, 2]</sup>. Wir versuchen es zur Steuerung und Veränderung der Reaktivität clustergebundener ungesättigter Liganden des Typs XY (X, Y = RC, RN, C, N, O) zu nutzen<sup>[3]</sup>. Dreikernige Komplexe mit diesen Liganden sind einigermaßen gut zugänglich, vierkernige jedoch

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. Bantel, Dipl.-Chem. B. Hansert, Dr. A. K. Powell, Dr. M. Tasi  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.

noch weitgehend unerschlossen. Die ungewöhnliche Chemie, die z. B. die exponierten C-Liganden in den Clustern  $[Fe_4(CO)_{13}(\mu_4-C)]^{[4]}$  und  $[HFe_4(CO)_{12}(\mu_4-CH)]^{[5]}$  zeigen, lässt weitere präparative und Reaktivitätsstudien lohnend erscheinen. Als einfache Studienobjekte bieten sich die Cluster **1** an, von denen der Alkin-<sup>[6]</sup> und Nitril-Komplex<sup>[7]</sup> schon lange bekannt sind; der Azoalkan-Komplex<sup>[8]</sup> wurde erst kürzlich erhalten. Zur Expansion dieser Cluster mit  $M(CO)_3$ -Bausteinen erwies sich das geläufige thermische Verfahren<sup>[11]</sup> mit  $Fe_3(CO)_{12}$  und  $Ru_3(CO)_{12}$  als Fragmentquellen als ungeeignet. Die photochemische Reaktion<sup>[9]</sup> mit  $Fe_2(CO)_9$  und  $Ru(CO)_5$  macht jedoch die Vierkerncluster **2a** in 45%, **2b** in 42% bzw. **2c** in 64% Ausbeute zugänglich<sup>[10]</sup>.



a:  $M = Fe$ , XY =  $Me_2C_2$ ; b:  $M = Fe$ , XY = PhCN;  
c:  $M = Ru$ , XY =  $Et_2N_2$

Bisher war nur **2b**<sup>[7b]</sup> in sehr kleiner Ausbeute erhalten und strukturell charakterisiert worden; das Ru-Analogon<sup>[11]</sup> von **2a** ist schon länger bekannt. Die neuen Verbindungen **2a** und **2c** wurden durch ihre Spektren<sup>[12]</sup> und durch Strukturanalysen<sup>[13]</sup> charakterisiert. Alle drei Cluster gehören dem Schmetterlingstyp an, bei dem sich der Ligand XY in der Furche der bicyclobutanartig gefalteten  $M_4$ -Einheit befindet.

Der Vergleich der Strukturen von **2a**, **2b** und **2c** (Abb. 1) zeigt die Abhängigkeit der  $M_4XY$ -Gerüstform von der Elek-

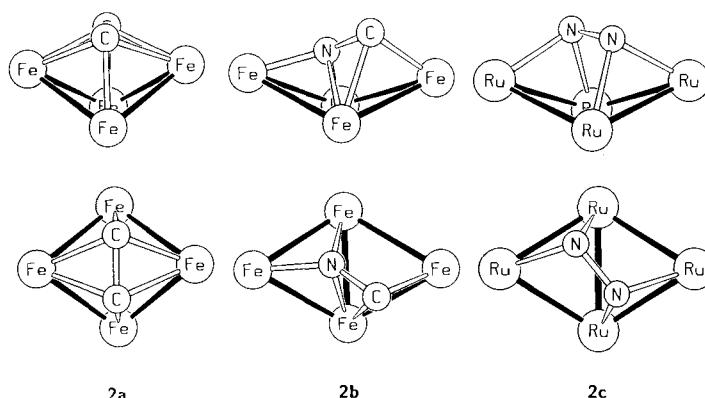


Abb. 1. Je zwei Ansichten der Molekülgerüste von **2a**–**2c**. Bindungslängen im XY-Liganden: **2a**: C-C 144(1), **2b**: C-N 135(1), **2c**: N-N 146(1) pm. Diederwinkel zwischen den beiden  $M_3$ -Ebenen: **2a**: 115°, **2b**: 135°, **2c**: 124°.

tronenzahl des Liganden XY, aber auch ihre Variabilität bei konstanter Elektronenzahl. So liegt in **2a** mit dem 4e-Alkinliganden ein 60e-Cluster mit sieben Gerüstelektronenpaaren vor, dem in Übereinstimmung mit den Wade-Regeln die *closo*-Oktaeder-Form zukommt. **2b** und **2c** sind 62e-Cluster mit acht Gerüstelektronenpaaren, da Nitril wie Azoalkan 6e-Liganden sind. Beide Cluster zeigen, wie erwartet, ein offeneres  $M_4XY$ -Gerüst, das sich aber nicht in einfacher Weise von einem *nido*-[7]-Polyeder ableiten lässt. **2b** lässt sich als überdachte trigonale Bipyramide (mit dem C-Atom als Dach) ansehen. **2c** ist am besten als *arachno-D<sub>2d</sub>*-Dodekaeder zu beschreiben, dessen unbesetzte Positionen über den beiden  $Ru_2N_2$ -Vierecken liegen, eine Gerüstform, die hier zum ersten Mal beobachtet wird. Alle drei Cluster **2** lassen noch die Form des Ausgangsclusters **1** erkennen, an den eine  $M(CO)_3$ -Einheit seitlich addiert ist.

Trotz sehr unterschiedlicher Orientierung des XY-Liganden zur  $M_4$ -Einheit zeigen alle drei Komplexe eine ähnliche

Aufweitung der vormaligen X-Y-Mehrfachbindung bis fast auf Einfachbindungsänge (Abb. 1). Der Schwächung dieser Bindung („Reduktion durch Koordination“<sup>[13]</sup>) sollte eine deutlich modifizierte Reaktivität der XY-Liganden entsprechen, die in **2b** und **2c** auch durch deren exponierte Lage erhöht sein dürfte.

Die photochemische Clusterexpansion lässt sich – solange der Ligand XY photochemisch stabil ist – allgemeiner anwenden, z. B. bei anderen Organometall-Bausteinen (wie  $Cp(CO)Rh$ ) und Liganden (wie Vinyliden)<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z3176]

- [1] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [2] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30 (1986) 123.
- [3] H. Vahrenkamp in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg 1989.
- [4] P. L. Bogdan, C. Woodcock, D. F. Shriver, *Organometallics* 6 (1987) 1377, zit. Lit.
- [5] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203.
- [6] J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand, W. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 292.
- [7] a) M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7255; b) E. Keiler, D. Wolters, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1572.
- [8] E. J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 99 (1987) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 355. Für Derivate cyclischer Azoalkane vgl. A. Albinia, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65 (1976) 105.
- [9] R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4514; *ibid.* 26 (1987) 2807.
- [10] Ansatzgrößen ca. 0.25 mmol (**2a**, **2b**) oder 0.03 mmol (**2c**) in jeweils 100 mL Hexan. Bestrahlung mit Duran-gefiltertem Licht eines innenliegenden Hanau-TQ-150 W-Hg-Hochdruckbrenners für 48 (a), 17 (**2b**) bzw. 2.5 h (**2c**). Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan, dem mehr und mehr (bis 10%)  $CH_2Cl_2$  zugesetzt wurde.
- [11] B. F. G. Johnson, J. Lewis, K. T. Schorpp, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) C13.
- [12] **2a**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 2055(s), 2030(vs), 1987(w) \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta = 2.98$ . **2c**: IR:  $\tilde{\nu} = 2096(vw), 2070(vs), 2036(vs), 2021(m), 1993(sh), 1987(m), 1937(w) \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 3.94$  (m, 2H), 3.20 (m, 2H), 1.11 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H).
- [13] **2a**: orthorhombisch,  $Pnma$ ,  $a = 1281.1(4)$ ,  $b = 1321.6(2)$ ,  $c = 1178.9(2) \text{ pm}$ ,  $Z = 4$ , 1602 Reflexe,  $R = 0.040$ ; **2b**: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 949.2(2)$ ,  $b = 1764.1(4)$ ,  $c = 1417.0(3) \text{ pm}$ ,  $\beta = 98.34(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 3783 Reflexe,  $R = 0.022$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53632, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] T. Albiez, H. Bantel, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

## Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tricyclo[1.1.0.0<sup>2,4</sup>]butan, ein zweites Tetrahedran-Derivat \*\*

Von Günther Maier\* und Dieter Born

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Das vor nunmehr elf Jahren synthetisierte Tetra-*tert*-butyltetrahedran<sup>[2]</sup> ist bis heute der einzige zweifelsfrei identifizierte Kohlenwasserstoff mit tetraedrischem Ringgerüst. Dieses Moleköl verdankt seine verblüffende Stabilität einem „Korsett-Effekt“<sup>[2]</sup>, der auch auftreten sollte, wenn die *tert*-Butylsubstituenten durch andere voluminöse Gruppen ersetzt werden. Dies ist in der Tat der Fall, wie hier anhand

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. D. Born  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Kleine Ringe, 67. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
– 66. Mitteilung: [1].