

terschiede in den P-P-Bindungen (zwei kürzere, vier längere) im Sinne einer Bevorzugung der mesomeren Grenzstruktur **E** interpretiert werden. LCAO-MO-Berechnungen^[11] für die Reihe *cyclo*-P_n[⊖] (n = 0, 2, 4, 6) ergeben für *cyclo*-P₆[⊖] (idealierte Symmetrie 6/*mmm*) die größte Stabilität.

Mit der Synthese von **2** und **4** wurde eine weitere Brücke von der Molekül- zur Festkörperchemie der Polyphosphide^[12] geschlagen.

Arbeitsvorschriften

Eine Lösung von 400 mg (1.18 mmol) **1** [13] und 150 mg (1.21 mmol) P₄ in 250 mL Hexan wird bei Raumtemperatur 7 min mit UV-Licht (150 W-Quecksilberhochdrucklampe, Quarzlampen GmbH Hanau) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand bei ca. –50 °C säulenchromatographisch an silanisiertem Kieselgel (Merck, Korngröße 63–200 µm, Säule 100 × 3 cm) aufgetrennt. Mit Petrolether eluiert man unumgesetztes **1** (50 mg, 12%) als rotorange Fraktion. Die nachfolgende gelbe Fraktion enthält neben **2** geringe Mengen an **4a** (Rohausbeute 69 mg, davon ca. 5% **4a**), das durch zweimaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Hexan (1/1) abgetrennt wird. Ausbeuten: 12 mg (3% bezogen auf umgesetztes **1**) gelbe Kristalle von **2** und 1 mg (0.15%) dunkelrote Nadeln von **4a** [8]. Mit Toluol als Eluens erhält man eine pinkfarbene Fraktion, die am Ende von einer grünen Überlagerung wird. Eine zweite chromatographische Trennung (Al₂O₃ basisch, Aktivitätsstufe II, Säule 25 × 3 cm, wassergekühlt) mit Petrolether/Toluol (10/1) ergibt eine pinkfarbene Fraktion (Rohausbeute: 25 mg, 4%). Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan (2/1, ca. –78 °C) erhält man 10 mg (1.5%) reines, mikrokristallines, pinkfarbendes **3**. Toluol eluiert noch Spuren einer grünen Fraktion, deren genaue Zusammensetzung bisher nicht geklärt werden konnte. Bei beiden chromatographischen Trennungen tritt teilweise Zersetzung unter Bildung brauner Rückstände auf.

Eingegangen am 18. Mai 1989 [Z 3346]

CAS-Registry-Nummern:

1, 80432-28-6; **2**, 122647-47-6; **3**, 122647-48-7; **4a**, 122647-49-8; **4b**, 122647-50-1; **C**, 10544-46-4.

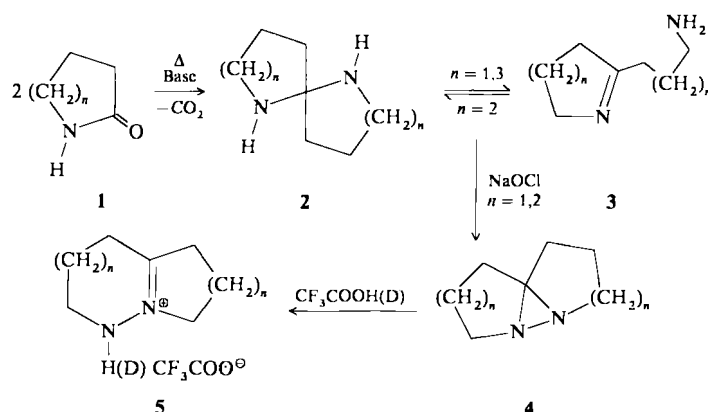
- [1] Übersichten: O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **6** (1987) 351.
 [2] Neueste Übersicht: G. Maier, *Angew. Chem.* **100** (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 309; für theoretische Untersuchungen über *cyclo*-P_n siehe G. Ohanessian, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2219.
 [3] B. A. Hess, Jr., C. S. Ewig, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5869.
 [4] ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 85proz. H₃PO₄ ext.): **2** (333 K, CDCl₃): δ = 89.2(s); **2** (223 K, CD₂Cl₂): AMX₂-Spinsystem (A, M = P₂, P₄, X = P₁, P₃), δ(P_n) = 133.3(t), ¹J(A,X) = 313 Hz, δ(P₄) = 76.8(t), ¹J(M,X) = 248 Hz, δ(P₁) = 53.0(dd); **3** (293 K, CDCl₃): δ = 290.0(s); **4a,b** (293 K, CDCl₃): δ = 123.2(s), 126.0(s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 293 K, TMS int.): **2**: δ = 2.37(s); **3**: δ = 2.10(s); **4a**: δ = 1.50(s); **4b**: δ = 1.49(s, 24H), 1.76(q, 4H), 0.62(t, 6H), ³J(HH) = 7.4 Hz). – IR (Hexan): ν̄(CO) [cm^{–1}]: **2**: 1997(s), 1957(s); **3**: 1932(s, br). – EI-MS von **2** (70 eV, 150 °C): m/z 408 (M⁺, 15%), 380 (M⁺ – CO, 28), 352 (M⁺ – 2 CO, 66), 124 (P⁺, 24), 62 (P⁺, 11), 28 (CO⁺, 100) sowie weitere Bruchstücke. – EI-MS von **3** (70 eV, 160 °C): m/z 636 (M⁺, 3%), 608 (M⁺ – CO, 22), 580 (M⁺ – 2 CO, 100) sowie weitere Bruchstücke, aber keine P_n-Fragmente.
 [5] **a** **2** kristallisiert orthorhombisch, P₂,2,2; a = 8.9833(3), b = 20.7335(7), c = 8.7097(4) Å; Z = 4; 1958 unabhängige Reflexe (MoK_α; 1.5° < θ < 27°), davon 1836 beobachtet mit I ≥ 2σ(I); 188 Parameter, R = 0.023, R_w = 0.029 [5c]; **b** **4b** kristallisiert monoklin; P₂,1/n; a = 9.006(1), b = 20.442(2), c = 15.243(1) Å, β = 94.34(1)°; Z = 4; 3271 unabhängige Reflexe (MoK_α; 1.5° < θ < 25°), davon 2140 beobachtet mit I ≥ 2σ(I); 280 Parameter, R = 0.064, R_w = 0.064 [5c]; **c** Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit dem Programmsystem SHELX 76, SHELXS 86. Im Kristall von **4b** ist der Nb₂-gebundene Cp'-Ring so orientiert, daß die Ethylgruppe mit 55% bzw. 45% Wahrscheinlichkeit zwei benachbarte Positionen besetzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53948, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1157.
 [7] Siehe beispielsweise K. Wade, *Adv. Inorg. Chem.* **18** (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 311.
 [8] In ca. 23% Ausbeute bilden sich thermisch **4a** und **4b** bei der Umsetzung von [RNb(CO)₄]_n (R = Cp* bzw. Cp') und P₄ in Dekalin bei ca. 170 °C (ca. 4 h); O. J. Scherer, J. Vondung, R. Winter, unveröffentlicht.

- [9] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 237, zit. Lit.
 [10] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* **121** (1988) 443.
 [11] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553** (1987) 261; für Extended-Hückel-MO-Berechnungen bei Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo*-P_n-Mitteldeck siehe W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2030; E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **7** (1988) 1561; Sandwichkomplexe: M. C. Kerins, N. J. Fitzpatrick, M. T. Nguyen, *Polyhedron* **8** (1989) 1135.
 [12] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **88** (1988) 243.
 [13] W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal, M. Creswick, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3558.

Die ersten tricyclischen Diaziridine – ein einfacher Syntheseweg**

Von Sergej N. Denisenko, Eva Pasch und Gerd Kaupp*

Diaziridine interessieren im Hinblick auf Antikrebsmittel^[1] und Psychopharmaka^[2]. Zahlreiche bicyclische Vertreter wurden beschrieben^[3], jedoch sind tricyclisch kondensierte Diaziridine bisher unbekannt. Wir berichten hier über einfache Synthesen von **4a** und **4b** sowie deren Ringöffnung zu bicyclischen protonierten Azomethinimininen.



a: n = 1, b: n = 2, c: n = 3

Werden die Lactame **1** mit LiOH, NaOH oder CaO erhitzt, so entstehen bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen in einer komplexen Reaktion unter CO₂-Abspaltung die Spiroaminale/Iminoamine **2/3** in mittlerer bis guter Ausbeute, die sich durch Destillation reinigen lassen^[4–6]. Wegen der billigen Ausgangsstoffe handelt es sich um einen attraktiven präparativen Zugang zu **2/3**. Nebenprodukte sind Olefine und Teer sowie bei **2b** 2-Methylpiperidin^[7]. Die plausiblen Gleichgewichte **2/3** liegen gemäß den NMR-Spektren (Tabelle 1) in CDCl₃ und D₂O entweder ganz auf der rechten (**3a,c**) oder ganz auf der linken Seite (**2b**). Nur **3c** wird zum Diaminoketon (82% **6** bei 25 °C in D₂O) hydrolysiert – vermutlich aufgrund von Ringspannungseffekten. Semiempirische AM1-Rechnungen^[8] ergeben für die Isome-

* Prof. Dr. G. Kaupp, Dr. S. N. Denisenko^[+], Dipl.-Chem. E. Pasch
 Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität
 Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[+] Ständige Adresse:
 Fachbereich TOONS, Institut für chemische Technologie
 Prospekt Gagarina 8, SU-320640 Dnepropetrowsk (UdSSR)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesminister für Forschung und Technologie (Projekt 101VS 325) und dem DAAD (1988–1989 Stipendium für S. N. D.) gefördert.

3a: Kp = 83 °C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.4852$; IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3362, 3287 (NH₂), 1642(C=N); ¹H-NMR: δ = 3.9–3.7(2H), 2.8–2.65(2H), 2.55–2.3(4H), 1.95–1.65(4H), 1.25 (br.s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4 Hz, 2H); (D₂O): δ = 3.55 (br.s, 2H), ca. 2.5 (br.s, 2H), 2.3 (br.s, 4H), 1.65 (br.s, 4H); ¹³C-NMR: δ = 176.6(C=N), 59.6, 40.8, 36.1, 29.9, 29.2, 21.5; (D₂O): δ = 182.0(C=N); 59.4, 40.6, 37.1, 30.6, 28.7, 22.1; MS: m/z 126 (M^{\oplus} , 1%), 110(2), 108(4), 96(50), 83(100), 82(47), 68(11); M^{\oplus} bei 126.1157 (ber. 126.1147)

2b: Kp = 84 °C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.5305$; ¹H-NMR: δ = 2.75 (br.s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 7.5 Hz, 4H), 1.85 (br.s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.5 Hz, 2H), 1.7–1.3(12H); (D₂O): δ = 2.5 (br.s, 4H), 1.35 (br.s, 12H); ¹³C-NMR: δ = 64.2, 39.5(2C), 36.0(2C), 25.5(2C), 19.5(2C); (D₂O): δ = 64.8 (qart. C), 39.0, 36.0, 24.7, 19.2; MS: m/z 154 (M^{\oplus} , 23%), 110(52), 97(100), 82(27); M^{\oplus} bei 154.1470 (ber. 154.1481)

3c: Kp = 94 °C/1 Torr; $n_D^{20} = 1.4981$; IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3364, 3288(NH₂), 1659(C=N); ¹H-NMR: δ = 3.85–3.5(2H), 2.69 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.4–2.3(2H), 2.3–2.2(2H), 1.78 (quint, J = 5.8 Hz, 2H), 1.7–1.3(10H), 1.21 (br.s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4.5 Hz, 3H); ¹³C-NMR: δ = 177.2(C=N), 50.6, 41.6, 40.98, 38.97, 32.5, 32.0, 30.5, 25.6, 25.4, 24.9, 22.5; MS: m/z 182 (M^{\oplus} , 5%), 166(8), 152(20), 138(12), 124(58), 111(100), 96(37), 83(35); M^{\oplus} bei 182.1783 (ber. 182.1782)

4a: Kp = 52–54 °C/15 Torr; $n_D^{20} = 1.4828$; ¹H-NMR: δ = 3.05–3.19(2H), 2.86–2.69(2H), 2.22–2.11(2H), 1.93–1.50(6H); ¹³C-NMR: δ = 78.7(N–C–N), 52.78(2C), 27.18(2C), 21.50(2C); MS: m/z 124 (M^{\oplus} , 16%), 123(84), 109(9), 107(10), 106(14), 97(47), 96(100), 95(20), 94(16), 83(32), 81(32); M^{\oplus} bei 124.1001 (ber. 124.1004)

1b: Kp = 83–85 °C/15 Torr; $n_D^{20} = 1.4952$; ¹H-NMR: δ = 3.25–3.14(2H), 3.05–2.92(2H), 2.10–1.99(2H), 1.70–1.57(2H), 1.57–1.40(4H), 1.39–1.11(4H); ¹³C-NMR: δ = 58.6(N–C–N), 49.6(2C), 30.5(2C), 20.6(2C), 17.6(2C), MS: m/z 152 (M^{\oplus} , 8%), 151(5), 124(26), 123(100), 110(10), 97(32), 96(18), 81(20); M^{\oplus} bei 152.1314 (ber. 152.1314)

5a: ¹H-NMR: δ = 4.0–3.8(2H), 3.15–3.0(2H), 2.8–2.7(2H), 2.5–2.4(2H), 2.0–1.9(2H), 1.8–1.6(2H); ¹³C-NMR: δ = 166.8, 160.0 (q, J = 46 Hz), 115.0 (q, J = 287 Hz), 60.0, 43.2, 35.4, 23.7, 16.3, 15.7; UV: λ_{\max} = 238 nm

5b: ¹H-NMR: δ = 4.07 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 3.1–3.05(2H), 2.9–2.75(4H), 2.65–2.55(2H), 2.05–1.95(2H), 1.85–1.75(4H); ¹³C-NMR: δ = 177.9, 160.6 (q, J = 46 Hz), 115.0 (q, J = 287 Hz), 54.8, 48.7, 35.9, 32.6, 28.3, 21.1, 19.1, 16.5; UV: λ_{\max} = 246 nm

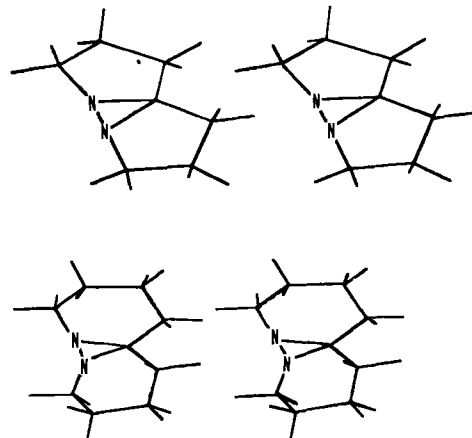
6: IR (D₂O-Lösung): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1688 (C=O); ¹H-NMR (D₂O): δ = 2.49 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 1.6–1.1 (m, 16H); ¹³C-NMR (D₂O): δ = 217.3(C=O), 41.0(2C), 32.3(2C), 26.5(2C), 26.3(2C), 23.7(2C)

7: Kp = 72 °C/0.1 Torr; IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1668, 1636(C=N); ¹H-NMR: δ = 3.9–3.7(4H), 2.95–2.85(2H), 2.6–2.45(2H), 1.9–1.3(10H); ¹³C-NMR: δ = 175.6, 167.8, 52.5, 50.1, 31.4, 26.2, 26.0, 24.8, 23.8, 21.8, 19.3

$$\text{3c} \xrightleftharpoons[\text{D}_1\text{O}(\text{H}_2\text{O})]{} \text{6}$$

7

den, die durch AM1-Rechnungen (mit Geometrieoptimierung) bestätigt werden, müssen sie in der *trans*-Konfiguration vorliegen. Trotzdem ist ihre Stabilität angesichts abnormer berechneter Bindungswinkel am quartären Kohlenstoff bemerkenswert (CC_qC , CC_qN , NC_qN für **4a**: 121.5, 111.7, 57.3; für **4b**: 112.5, 121.8, 57.3°). Als „normal“ haben die für *trans*-Tetramethyldiaziridin berechneten Bindungswinkel (109.8, 123.1, 57.5°) zu gelten.



Die bei **4a** deutlich größere Spannung gibt sich auch durch starke Unterschiede der δ -Werte der quartären Kohlenstoffatome ($\Delta\delta = 20!$) zu erkennen (siehe Tabelle 1). Der Spannung wird aber selbst bei der Destillation nicht durch eine denkbare Ringöffnung zu den isomeren Azomethinimininen (**5a/b** – CF_3COOH) nachgegeben. Derartige Ringöffnungen finden dagegen sehr leicht bei Protonierung statt^[9]. So bilden sich beim Auflösen in [D]Trifluoressigsäure sogleich die Trifluoracetate **5a** und **5b** der Azomethinimine. Diese sind bemerkenswert stabil: Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit konzentrierter HCl werden die protonierten Azomethinimine nicht zu den erwarteten Ketohydrazinen hydrolysiert^[10].

Die Verbindungen **4a, b** sollten sich wegen der eingeschränkten molekularen Beweglichkeiten, die in den spektroskopischen Daten ihren Niederschlag finden, für theoretische Studien eignen. Weitere physikalische Messungen und quantenchemische Rechnungen wären wünschenswert^[11]. Für praktische Anwendungen erscheinen nucleophile Substitutionen am quartären C-Atom und Cycloadditionen mit den tricyclischen Diaziridinen attraktiv.

2b: 10 g (100 mmol) **1b** und 2.1 g (50 mmol) LiOH · H₂O werden auf 200 °C erhitzt, um das Wasser abzudestillieren. Danach wird durch Temperaturerhöhung auf 320 °C das Rohprodukt übergetrieben (5 g). Die Rohgemische aus zwei Ansätzen werden an einer heizbaren Drehbandkolonne (80 cm) fraktioniert; Ausbeute 7.2 g (36 %) **2b**.

3a [5] und **3c** [6] werden nach den Literaturvorschriften hergestellt. Ausbeute nach Drehbandkolonnendestillation: 88% bzw. 55%.

4a: 5.2 g (41 mmol) **3a** und 3.0 g (75 mmol) NaOH in 70 mL Wasser werden bei 5 °C mit 30 mL 15proz. NaOCl-Lösung versetzt. Nach 10 h Rühren bei 20 °C setzt man 10 g NaOH zu, extrahiert mit CH₂Cl₂ und destilliert bei 14 Torr über eine Vigreuxkolonne (12 cm). Ausbeute 3.8 g (74 %) **4a**. Entsprechend wird **4b** aus **2b** erhalten und destillativ gereinigt. Ausbeute: 66 %. Beide Diaziridine entwickeln Iod aus wäbrigem HI. Aus **2b** erhält man mit *t*BuOCl und NEt₃ in Diethylether 32% **4b**, aus **3c** mit *t*BuOCl und Na₂CO₃ in Dichlormethan 10%

Solvolysen von 4a und 4b: Man löst 100 mg des jeweiligen Diaziridins unter Kühlung in 1 mL CF₃COOD und mißt sofort die ¹H-NMR-Spektren. Nach

Eindampfen der Lösungen muß man die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 sowie die UV-Spektren in CH_3OH . Die gleichen UV-Spektren erhält man nach 1 h bzw. ca. 2 min, wenn verdünnte Lösungen von **4a** und **4b** in CH_3OH mit einem Tropfen 2N H_2SO_4 versetzt werden (1 mm-Küvette).

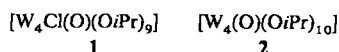
Eingegangen am 5. Mai 1989 [Z 3333]

- [1] S. Takase, M. Watanabe, O. Shiratori, Y. Hata, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 104 (1982) 746; G. Sosnovsky, J. Lukszo, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 884; *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 107 (1984) 217; weitere biologische Wirkungen in [3b].
- [2] R. G. Kostyanovskii, G. V. Shustov, O. G. Nabiev, S. N. Denisenko, S. A. Sukhanova, E. F. Lavretskaya, *Khim.-Farm. Zh.* 20 (1986) 671; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 27665q.
- [3] a) G. V. Shustov, S. N. Denisenko, R. G. Kostyanovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1831; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 39017p; G. V. Shustov, S. N. Denisenko, I. I. Chervin, N. L. Asfandiyarov, R. G. Kostyanovskii, *Tetrahedron* 41 (1985) 5719; E. Schmitz in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford 1984, Kap. 5.08; b) H. W. Heine in A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York 1983, Kap. 2.
- [4] **3a** [5] und **3c** [6] sind in Patentschriften beschrieben, **3b** wird in [5a] erwähnt, jedoch ist dieses nicht zugänglich. Es gelang statt dessen, **2b** herzustellen (siehe experimenteller Teil).
- [5] a) K. Teramoto, R. Harada, *Jpn. Kokai* 7307, 432 (5. März 1973), Toray Industries, Inc.; *Chem. Abstr.* 79 (1973) 31861s; b) Farbenfabriken Bayer AG, *Br. Pat.* 922 275 (27. März 1963); *Chem. Abstr.* 59 (1963) 11261e.
- [6] T. Setsuda, H. Aizawa, T. Kimura, *Jpn. Kokai* Nr. 79125654 (29. Sept. 1979), Toray Industries, Inc.; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 163854v.
- [7] E. Wenkert, B. Chauncy, K. G. Dave, A. R. Jeffcoat, F. M. Schell, H. P. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8427.
- [8] QCPE-Programm MOPAC Version 3.10 von N. E. Heimer, J. T. Swanson, J. J. P. Stewart, F. J. Seiler Research Laboratory United States Air Force Academy Colorado Springs, CO 80840; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [9] E. Schmitz, *Chem. Ber.* 95 (1962) 676.
- [10] E. Schmitz, D. Habisch, *Chem. Ber.* 95 (1962) 680; C. Szañtáy, E. Schmitz, *ibid.* 95 (1962) 1759.
- [11] G. Kaupp, J. A. Döhle, K. Burger, P. Rademacher, R. Poppek, *J. Phys. Org. Chem.* 1 (1988) 267; R. Gleiter, C. Sigwart, H. Irngartinger, S. Gieses, W. Marterer, O. Klingler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 185; H. Irngartinger, D. Kallfaß, H. Prinzbach, O. Klingler, *Chem. Ber.* 122 (1989) 175; J. Kaneti, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1461.

Anmerkungen zu Molekülstruktur und Bindungsverhältnissen in $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{OiPr})_9]$ und $[\text{W}_4(\text{O})(\text{OiPr})_{10}]$; Analogien mit vierkernigen Carbonylclustern **

Von Malcolm H. Chisholm*, Kirsten Folting, Charles E. Hammond, John C. Huffman und James D. Martin

Die Entdeckung der 12-Elektronen-Cluster **1** und **2** ermöglicht faszinierende Einsichten in die komplementären Bindungsverhältnisse in Clustern der frühen und späten Übergangsmetalle mit Alkoxid- bzw. Carbonylliganden.



Der Cluster **1** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von $[\text{W}_4(\text{H})_2(\text{OiPr})_{14}]$ aus den Reaktanten $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$,

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, Dr. K. Folting, C. E. Hammond, Dr. J. Huffman, J. D. Martin
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemistry Division, gefördert.

$\text{NaOiPr}/i\text{PrOH}$ und $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ entdeckt^[1]. **1** löst sich sehr gut in Hexan und ist leicht als orange Kristalle aus Et_2O erhältlich. Dies erlaubt seine Isolierung in analytisch reiner Form und die einfache Abtrennung von $[\text{W}_4(\text{H})_2(\text{OiPr})_{14}]$ und $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$, die im Reaktionsgemisch vorliegen. Auf welchem Weg **1** entsteht, ist nicht bekannt.

Die Verbindung **2** wird als Nebenprodukt bei der thermischen Zersetzung von $[\text{W}_4(\text{OiPr})_{12}]$ in Kohlenwasserstoffen beobachtet, bildet sich aber auch beim Zusatz von H_2O (0.5 Äquiv.) zu Lösungen von $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$ in Hexan/ $i\text{PrOH}$. **2** ergibt analytisch reine dunkelrotbraune Kristalle aus Et_2O und reagiert mit $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ (1 Äquiv.) zu **1**.

Nach den ^1H -NMR-Spektren sind sich **1** und **2** strukturell darin ähnlich, daß sie jeweils fünf Sorten von OiPr-Liganden aufweisen. Bei **2** bilden diese Liganden fünf Paare, von denen eines nicht diastereotope Methylgruppen hat, während die Liganden bei **1** im Verhältnis 2:2:2:2:1 vorliegen und die Methylgruppen des einzelnen Isopropyliganden nicht diastereotop sind. Offensichtlich haben beide Moleküle eine Symmetrieebene.

Die durch Röntgenstrukturanalyse^[2] ermittelte Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Eine $\text{WCl}(\text{OiPr})$ -

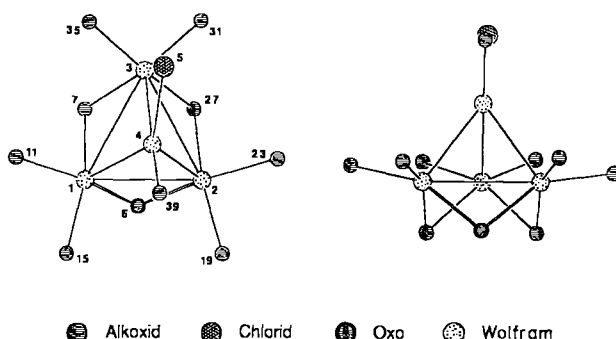


Abb. 1. Zwei Ansichten der zentralen $\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})_{10}$ -Einheit in $[\text{W}_4\text{Cl}(\text{O})(\text{OiPr})_9]$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-W2 2.847(2), W1-W3 2.958(2), W1-W4 2.484(1), W2-W3 2.965(2), W2-W4 2.470(1), W3-W4 2.547(1), W4-C15 2.462(4), W-O(terminal) 1.88(2) (Durchschnittswert), W-O(Oxo) 1.92(1), W-O(μ -OR) 2.01–2.07; Cl5-W4-O39 85.8(4).

Einheit überdacht ein W_3 -Dreieck, das von zwei OiPr-Brücken und einer Oxobrücke zusammengehalten wird. Jedes Wolframatom in der Grundfläche ist quadratisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, die zwei endständigen OiPr-Liganden und zwei Alkoxidbrücken oder einer Alkoxid- und einer Oxobrücke entstammen. Besonders interessant sind die kurzen Abstände von den Wolframatomen der W_3 -Einheit zur überdachenden $\text{WCl}(\text{OiPr})$ -Einheit (ca. 2.50 Å) und die längeren W-W-Abstände in der Grundfläche (2.85–2.96 Å). Bei einer Beschreibung mit lokalisierten Valenzbindungen (V.B.) weisen diese Abstände auf einen signifikanten Beitrag einer Resonanzform **B** gegenüber der voll delokalisierten Form **A** für eine 12-Elektronen- M_4 -Einheit hin.

