

jenen von Zirconocen-Alkenyl-Halogeniden (vgl.  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}\text{H}\text{P}\}]^{[21]}$ ).

Die agostische Wechselwirkung  $\text{CH} \rightarrow \text{Zr}$  in **3** ist durch die geringen Kopplungskonstanten  $^1J(\text{C}_\beta\text{-H})$  von 96 und 97 Hz, die großen Differenzen von ca.  $\Delta\delta = 130$  in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der  $\text{C}_\alpha$ - und  $\text{C}_\beta$ -Kohlenstoffatome sowie die Tieffeldverschiebungen nach  $\delta = 7.28$  und 7.52 für die  $\text{C}_\beta\text{-H}$ -Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegt<sup>[21]</sup>. Der Abstand zwischen dem jeweiligen agostischen Wasserstoffatom und Zirconium beträgt  $2.14(1)$  Å.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3** in THF oder Benzol erscheinen zwei Signalgruppen; diese treten auch ausgehend vom röntgenographisch charakterisierten isomerenreinen Komplex stets im Verhältnis von etwa 1:2.5 auf, was wohl in der Bildung von zwei bisher nicht charakterisierten Isomeren begründet ist. Darauf hinaus wandelt sich **3** in THF langsam wieder in **2** um.

**2** und **3** zeigen das typische Reaktionsverhalten von Zirconocen-Alkin-Komplexen, z.B. bei Umsetzungen mit Aceton, Wasser oder  $\text{CO}_2$ <sup>[22]</sup>. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird demnächst berichtet.

Die Abweichungen bei der Synthese und der Reaktivität von Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexen sind auf die unterschiedlichen Atomradien der Zentralatome zurückzuführen. Im Falle des größeren Zirconiums ist daher sowohl die THF-Koordination unter Bildung von **2** als auch die THF-Eliminierung als Folgereaktion zu **3** möglich.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt.

**2**: 2.10 g (7.2 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ , 0.18 g (7.4 mmol) fein geschnittenes Magnesium und 1.62 mL (1.23 g; 7.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen werden in 25 mL THF 3 h bei 20 °C gerührt und im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach Zugabe von 15 mL Pentan wird über eine G3-Fritte filtriert, der Feststoff mit 15 mL einer 1:3-Mischung THF/Pentan zuerst gewaschen und dann mit 50–60 mL dieses Lösungsmittelgemisches extrahiert. Von der erhaltenen Lösung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert, wobei 2.5 g (75%) des orangen Komplexes **2** verbleiben (korrekte Elementaranalyse).

**3**: a) 0.988 g **2** werden in 20 mL Benzol gelöst, die erhaltene Lösung wird filtriert und im Vakuum auf ca. 5 mL eingengt. Nach einem Tag bilden sich farblose Kristalle. Die überstehende Lösung wird dekantiert und die Kristalle werden mit einer 1:1-Mischung Benzol/Pentan gewaschen und anschließend im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.573 g (69%) **3** (korrekte Elementaranalyse).

b) 0.1 g **2** werden 10 min im Ölumpenvakuum auf 100 °C erhitzt; dabei bildet sich ein farbloses Pulver, das identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt **3** ist.

Eingegangen am 15. April 1993 [Z 6009]

- [1] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 77.
- [2] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metallocorg. Khim.* **1990**, *3*, 476 [engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 237].
- [3] U. Rosenthal, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C53–C57.
- [4] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metallocorg. Khim.* **1988**, *1*, 953 [engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 526].
- [5] H. G. Alt, G. S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 159.
- [6] J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2454; W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 67; E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829.
- [7] G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524; G. Erker, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 179.
- [8] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2544; S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047.
- [9] T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623.
- [10] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 61.
- [11] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035.

- [12] F. Langhauser, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [13] **2**: IR (Nujol):  $1581\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{v(C=C)}$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , Bruker ARX 300, TMS, 30 °C):  $\delta = 0.10$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.55 (s, Cp);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , TMS, 30 °C):  $\delta = 2.3$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 107.0 (s, Cp); 212.9 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ).
- [14] Kristalldaten von **2**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 463.9\text{ g mol}^{-1}$ ,  $Pnma$ ,  $a = 20.091(2)$ ,  $b = 11.955(2)$ ,  $c = 10.256(3)$  Å,  $V = 2459(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.25\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 5.4\text{ cm}^{-1}$ , 4769 gemessene Reflexe, 4436 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2031 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 142 verfeinerte Parameter,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.065$ , ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ), Restelektronendichte  $0.94\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57254, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, N. Baenziger, *Organometallics* **1989**, *8*, 2892.
- [16] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- [17] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486.
- [18] **3**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , Bruker ARX300, *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>*,  $\delta = 1.42$ , 30 °C): zwei Isomere A und B (2.45:1), A:  $\delta = 7.52$  (s,  $=\text{CH}$ ); 5.62 (s, Cp), 4.50, 5.14, 6.29, 6.42 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.13 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.41 (s,  $\text{SiMe}_3$ ); B:  $\delta = 7.28$  (s,  $=\text{CH}$ ), 5.53 (s, Cp), 4.48, 5.36, 6.24, 6.53 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.29 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.44 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $\delta = 127.96$ ; 30 °C) A:  $\delta = 230.2$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 101.7 (s,  $\text{CHSiMe}_3$ ), 106.9 (s, Cp), 110.5, 111.7, 118.2, 121.9 (s, CH), 135.0 (s,  $\text{C}_\alpha$  von Cp), B:  $\delta = 230.3$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 100.4 (s,  $\text{CHSiMe}_3$ ), 106.9 (s, Cp), 111.5, 112.8, 116.6, 121.6 (s, CH), 135.2 (s,  $\text{C}_\alpha$  von Cp).
- [19] Kristalldaten von **3**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Si}_4\text{Zr}_1$ ,  $M_r = 783.6\text{ g mol}^{-1}$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.305(3)$ ,  $b = 10.863(3)$ ,  $c = 16.174(3)$  Å,  $\beta = 97.69(2)$ ,  $V = 1968(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 6.6\text{ cm}^{-1}$ , 4892 gemessene Reflexe, 4487 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 3193 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 194 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte  $0.68\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Die H-Atome wurden zunächst mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. In die Verfeinerung wurden sie mit Ausnahme von H2 in geometrisch idealisierten Lagen ( $d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$  Å) und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor  $B_{\text{iso}} = 8.0$  Å einbezogen. Für die Interpretation der Struktur ist die Position des Wasserstoffatoms H2 wesentlich. H2 wurde aus der Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Zunächst wurde die Position als auch der Temperaturfaktor verfeinert, dann nur der Temperaturfaktor. Ein Vergleich der Abstände und Winkel für die mit H2 wechselwirkenden Atome Zr, C2 und C13A zeigte, daß es keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Verfahren gibt. Die Position des Wasserstoffes H2 scheint somit realistisch. Der abschließende  $R$ -Wert konvergierte bei 0.039 ( $R_w = 0.043$ ) [14].
- [20] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *27*, 310.
- [21] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517.
- [22] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, unveröffentlicht.

### Golcondan, nonacyclischer $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ -Käfig-Kohlenwasserstoff mit $D_{2d}$ -Symmetrie\*\*

Von Goverdhan Mehta\* und S. Hari Krishna Reddy

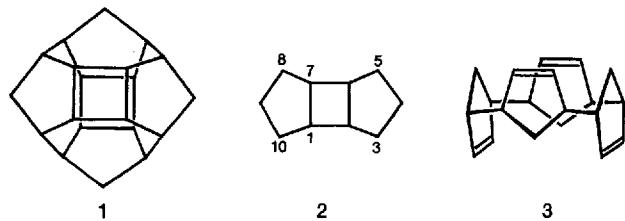
Konzeption und Synthese von Polyhedranen – ästhetisch reizvollen, polycyclischen Kohlenwasserstoffen, die einen Hohlraum umschließen – stehen seit Jahren im Zentrum der Anstrengungen vieler Chemiker<sup>[1]</sup>. In neuerer Zeit hat insbesondere der Aufbau von  $\text{C}_{20}$ -Polyhedranen zu Höchstleistungen geführt. Darunter fallen die Arbeiten zum  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ -Dode-

[\*] Prof. G. Mehta, S. H. K. Reddy  
School of Chemistry, University of Hyderabad  
Hyderabad 500134 (Indien)  
Telefax: Int. + 91/40/253145  
und  
Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research  
Indian Institute of Science Campus  
Bangalore 560012 (Indien)

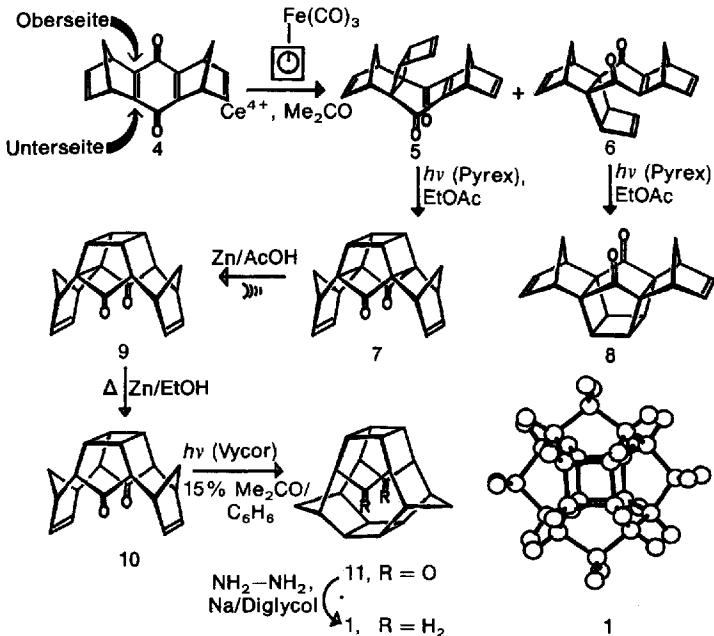
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Indian National Science Academy (Verleihung der Ramanujan Research Professorship an G. M.) und dem CSIR (Forschungsstipendium für S.H.K.R.) gefördert. Wir danken Dr. D. S. K. Reddy und Dr. M. S. Reddy für ihr Interesse.

cahedran von Paquette et al.<sup>[2a]</sup> und Prinzbach et al.<sup>[2b]</sup>, zum  $C_{20}H_{20}$ -Pagodan von Prinzbach et al.<sup>[2c]</sup> und zum  $C_{20}H_{24}$ -Propella[3,4]prisman von Gleiter et al.<sup>[2d]</sup>.

Wir berichten hier über ein neues Mitglied der  $C_{20}$ -Familie, den nonacyclischen,  $D_{2d}$ -symmetrischen  $C_{20}H_{24}$ -Kohlenwasserstoff **1** („Golcondan“)<sup>[3]</sup>. Das polycyclische Gerüst von **1** läßt sich sowohl als Dimer des *cis, syn, cis*-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]decans **2** mit orthogonaler Verknüpfung beider Einheiten über C3, C5, C8 und C10 als auch als Folgeprodukt des cyclischen Kopf-Schwanz-1,4-Tetramers **3** von Cyclopentadien betrachten; in **3** müßten die einander paarweise gegenüberliegenden Doppelbindungen einen [2 + 2]-Ringschluß eingehen.



Die Reaktion zwischen *syn*-Bisnorborneno-1,4-benzochinon **4**<sup>[4]</sup> und Cyclobutadien, das *in situ* aus seinem Tricarbo-nyleisen-Komplex mit Cerammoniumnitrat freigesetzt wurde, liefert die beiden [4 + 2]-*endo*-Addukte **5**<sup>[5, 6]</sup> und **6**<sup>[5, 6]</sup> im Verhältnis 55:45 in einer Ausbeute von 70% (Schema 1).

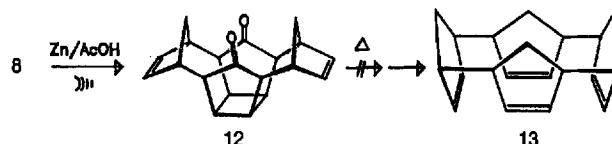


Schema 1.

Bei Bestrahlung mit einer Hanovia-450-W-Hg-Lampe durch einen Pyrex-Filter gehen **5** und **6** einen glatten intramolekularen  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Ringschluß zu den nonacyclischen, anellierten Bishomocubandionen **7**<sup>[5, 7]</sup> (61%) bzw. **8**<sup>[5]</sup> (35%) ein. Der Bishomocubanon-Käfig in **7** wird durch reduktive Spaltung der zur 1,4-Dicarbonylfunktionalität benachbarten Cyclobutylbindungen aufgeschnitten<sup>[8]</sup>: Die Umsetzung von **7** mit Zink in Essigsäure führt unter Einwirkung von Ultraschall zu **9**<sup>[5]</sup> und **10**<sup>[5]</sup> (16:1, 85%). Das octacyclische Dion **9**, in dem nur eine der beiden möglichen Bindungen gespalten

ist, läßt sich mit Zink in Ethanol in 30–40 % Ausbeute in den Heptacyclus **10**<sup>[5]</sup> überführen. **10** ist auch direkt aus **7** in einer Eintopfreaktion mit Zink in Ethanol zugänglich, doch ist die Ausbeute etwas geringer (ca. 25%). Die reduktive Öffnung des Käfigs in **7** zu **10** bedingt eine Annäherung der beiden Doppelbindungen, so daß bei Bestrahlung mit einer 450-W-Hanovia-Lampe die gewünschte intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition eintritt und das nonacyclische Dion **11**<sup>[5]</sup> (40%) gebildet wird. Für **11** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor<sup>[9]</sup>. Die Desoxygenierung von **11** bereitet zunächst erhebliche Schwierigkeiten, doch konnte der  $C_{20}H_{24}$ -Kohlenwasserstoff Golcondan **1**<sup>[5]</sup> schließlich auf dem Wege einer modifizierten Wolff-Kishner-Reduktion erhalten werden (10–20%). Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **1** besteht erwartungsgemäß aus drei Signalen ( $\delta = 45.63, 41.04, 39.21$ ), während das von **11** sechs Linien zeigt. Die durch MMX-Kraftfeldrechnungen energieminiimierte Struktur von **1** (Schema 1 unten rechts; Spannungsenergie = 132.4 kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta H_f^0 = 74.9$  kcal mol<sup>-1</sup>) hat Bindungsparameter, die den durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmten des Vorläufer-Dions **11** sehr ähnlich sind.

Das nonacyclische, anellierte Bishomocubandion **8** läßt sich durch reduktive Öffnung von zwei C-C-Bindungen mit Zn-Essigsäure analog in das korrespondierende heptacyclische Dion **12** (50%) überführen. Mehrere Versuche zur thermischen [2 + 2]-Cycloreversion in **12**, um zu dem unbekannten cyclischen Kopf-Kopf-1,4-Tetramer **13** von Cyclopentadien zu gelangen, blieben erfolglos (Schema 2). Dennoch sind **10**



Schema 2.

und **12** mögliche Vorstufen für **3** bzw. **13** sowie für andere neuartige Polycyclen, und ihr Potential wird zur Zeit von uns untersucht.

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5830]

[1] a) *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, 1990; b) *Carbocyclic Cage Compounds. Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH Publishers, New York, 1992; c) N. Anand, T. S. Bindra, S. Ranganathan, *Art in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1988.

[2] a) Übersicht: L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1051; b) Übersicht: W. D. Fessner, H. Prinzbach in *Organic Synthesis, Modern Trends* (Hrsg.: O. Chizhov), Blackwell, Oxford, 1987, S. 23; c) W. D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4626; d) R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 840.

[3] Aus Anlaß der 400-Jahr-Feier der südindischen Stadt Hyderabad haben wir **1** Golcondan genannt, abgeleitet von Colconda, einem alten Namen für Hyderabad; siehe: *New Oxford Encyclopedic Dictionary*, Bay Books – Oxford University Press, Oxford, 1983, S. 720. IUPAC-Name für **1**: Nonacyclo[10.7.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,17</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>7,11</sup>.0<sup>9,15</sup>.0<sup>13,19</sup>.0<sup>14,18</sup>]eicosan.

[4] a) G. Mehta, S. Padma, S. R. Karra, K. R. Gopidas, D. R. Cyr, P. K. Das, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1342; b) G. Mehta, S. H. K. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4989.

[5] Alle neuen Verbindungen sind durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren sowie korrekte analytische Daten (MS und/oder Elementaranalyse) charakterisiert.  $^{13}C$ -NMR-Daten einiger Schlüsselverbindungen: **1**:  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 45.63, 41.04, 39.21$ ; **5**:  $^{13}C$ -NMR (25.0 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 197.71, 170.60, 142.83, 140.18, 136.95, 73.88, 62.76, 49.29, 49.00, 48.47, 42.41$ ; **6**:  $^{13}C$ -NMR (25.0 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 197.66, 171.00, 143.18, 138.06, 136.24, 72.65, 62.41, 50.59, 49.82, 48.65, 48.29$ ; **7**:  $^{13}C$ -NMR

(25.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.07, 134.95, 65.71, 45.06, 43.53, 38.35$ ; 8;  $^{13}\text{C}$ -NMR (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 214.60, 136.58, 66.88, 49.82, 41.76, 37.41$ ; 10;  $^{13}\text{C}$ -NMR (25.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 222.95, 134.41, 58.06, 41.88, 41.76, 35.17$ ; 11;  $^{13}\text{C}$ -NMR (25.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 219.48, 54.06, 42.35, 41.94, 38.00, 36.41$ .

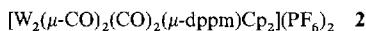
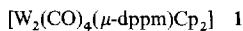
- [6] Die Stereochemie von 5 und 6 ergibt sich aus den Analysen der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten und den chemischen Umsetzungen. Eine weitere Bestätigung wurde durch die Röntgenstrukturanalyse eines interessanten, von 5 abgeleiteten Photoproducts erhalten, siehe: G. Mehta, S. H. K. Reddy, V. Pattabhi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 991.
- [7] Neben 7 wurden bei der Bestrahlung untergeordnete weitere Photoproducte beobachtet, die aus einer  $\beta$ -Spaltung resultieren.
- [8] E. Wenkert, J. E. Yoder, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2986; G. Mehta, K. S. Rao, *ibid.* **1985**, 50, 5537.
- [9] Die Röntgenstrukturanalyse von 11 wurde von Prof. V. Pattabhi, Department of Biophysics, Madras University, Madras, durchgeführt; die Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

## Ein hoch elektrophiler, ungesättigter, kationischer Diwolframkomplex\*\*

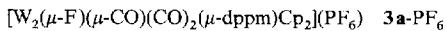
Von M. Angeles Alvarez, M. Esther Garcia, Victor Riera\*, Miguel A. Ruiz, Claudette Bois und Yves Jeannin

Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen der Bindungsordnung zwei oder höher sind von Interesse, da sie bereits unter milden Bedingungen mit einer Vielzahl von Substanzen reagieren. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise  $[\text{M}_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$  ( $\text{M} \equiv \text{M}$ ) ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[1a, b]</sup> oder  $[\text{M}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$  ( $\text{M} = \text{M}$ ) ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ )<sup>[1b]</sup> mit  $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  ( $\text{Cp}$ ) oder verwandte Liganden, wobei die Elektrophilie dieser Komplexe vermutlich ihre charakteristischste Eigenschaft ist. Eine positive Ladung in einem Molekül mit Metall-Metall-Mehrfachbindung sollte daher dessen Elektrophilie erheblich verstärken. Solche metallorganischen Kationen – gewöhnlich durch Redoxreaktionen<sup>[2]</sup> synthetisiert – sind jedoch sehr selten; über ihre Chemie ist wenig bekannt. Zunehmendes Interesse an solchen „Übergangsmetall-Lewis-Säuren“ erwächst aus ihrer Einsatzmöglichkeit als homogene Katalysatoren in einer Vielzahl organischer Reaktionen<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Darstellung des ungesättigten, kationischen Diwolframkomplexes  $[\text{W}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Cp}_2]^{2+}$  ( $\text{W} = \text{W}$ ) als  $\text{PF}_6^-$ -Salz 2 (dppm =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) und über die bemerkenswerte Elektrophilie dieses Komplexes, dessen Reaktionen in Schema 1 zusammengefaßt sind.

Die Umsetzung von 1<sup>[4]</sup> mit zwei Äquivalenten  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$  bei  $-10^\circ\text{C}$  in Dichlormethan liefert nahezu quantitativ 2 in Form eines violetten, mikrokristallinen Niederschlags. Das Salz 2 ist als Feststoff unter  $-10^\circ\text{C}$  stabil;



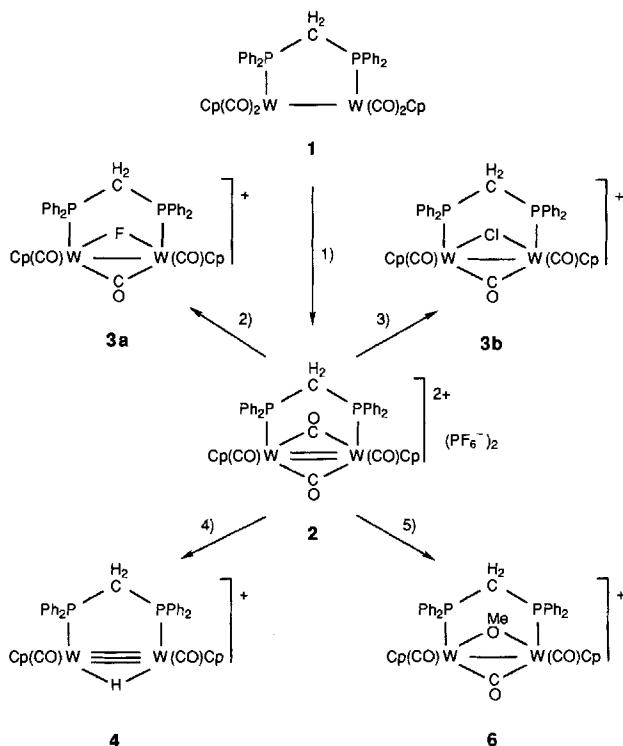
reagiert aber in Lösung sogar unterhalb dieser Temperatur schnell (z.B. in Aceton bei  $-40^\circ\text{C}$ )<sup>[5]</sup> zum grünbraunen, fluoroverbrückten Tricarbonylkomplex 3a (als  $\text{PF}_6^-$ -Salz)<sup>[6]</sup>,



[\*] Prof. Dr. V. Riera, Lda. M. A. Alvarez, Dr. M. E. Garcia, Dr. M. A. Ruiz  
Departamento de Química Organometálica  
Universidad de Oviedo, E-33071 Oviedo (Spanien)  
Telefax: Int. + 8/510 34-46

Dr. C. Bois, Prof. Dr. Y. Jeannin  
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition  
Université Pierre et Marie Curie, Paris (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (D.G.Y.C.I.T.) (PB91-0678) gefördert.



Schema 1. 1)  $2[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5 min. 2)  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 min. 3)  $[\text{AsPh}_3]\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , 10 min. 4)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , 10 min. 5)  $\text{MeOH}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5 min. Gegenion der kationischen Komplexe 3a, 3b, 4 und 6:  $\text{PF}_6^-$ .

wobei ein Fluorid-Ion vom Anion auf das Kation übertragen und ein CO-Ligand abgespalten wird. Zwar wurde die Fluoridabstraktion aus  $\text{PF}_6^-$  durch einkernige Übergangsmetallkomplexe in einigen Fällen<sup>[7]</sup> beobachtet, doch ist nur ein einziges Beispiel einer derartigen Reaktion mit einem Zweikernkomplex<sup>[8]</sup> bekannt. 3a ist unseres Wissens der erste metallorganische Komplex mit einem Fluoroliganden, der eine Metall-Metall-Bindung verbrückt<sup>[9]</sup>. Da wir bislang keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von

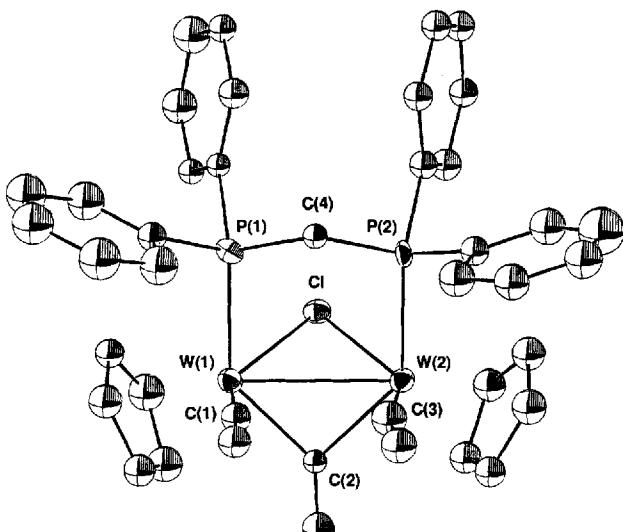


Abb. 1. Struktur des kationischen Komplexes 3b im Kristall (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: W(1)-W(2) 3.040(3), W(1)-Cl 2.494(8), W(2)-Cl 2.457(9), W(1)-C(1) 1.96(3), W(1)-C(2) 2.11(3), W(2)-C(2) 2.13(3), W(2)-C(3) 1.87(3); W(1)-Cl(1)-W(2) 75.8(2), W(1)-Cl(2)-W(2) 91.7(9), W(1)-C(2)-O(2) 136.8(30), P(1)-W(1)-C(1) 84.5(10), P(1)-W(1)-C(2) 134.0(9), Cl-W(1)-C(1) 134.8(11), Cl-W(1)-C(2) 76.5(8).