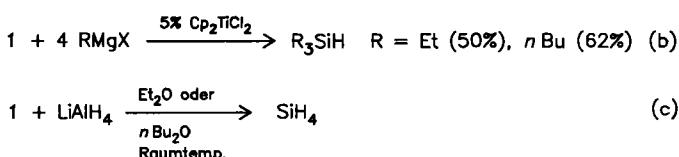


Schema 1.

Wie berichtet^[10] sind Grignard-Reagentien mit einem β -Wasserstoffatom Reduktionsmittel, wenn sie mit Cp_2TiCl_2 (Cp = Cyclopentadienyl) aktiviert werden. Silane des Typs R_3SiH können entsprechend in nur einem Schritt aus **1** und RMgX in Gegenwart von Cp_2TiCl_2 dargestellt werden [Gl. (b)]. Mit Reduktionsmitteln wie LiAlH_4 reagieren die Komplexe **1** unter sehr milden Bedingungen quantitativ zu SiH_4 [Gl. (c)].



Die neuen Methoden zur Darstellung von Organosilicium-Verbindungen vermeiden elementares Silicium; das eingesetzte Brenzkatechin kann quantitativ zurückgewonnen werden, und die Komplexe sind leicht zu handhaben. Sehr wichtig ist die große Reaktivität der dianionischen, hypervalenten Spezies **1** gegenüber metallorganischen Reagentien. Dies illustriert das Synthesepotential der hypervalenten Verbindungen, denen bislang keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde^[11]. Über die Reaktivität sechsfach koordinierter Siliciumkomplexe ist in der Tat sehr wenig bekannt. Es wurde lediglich über die basische Hydrolyse kationischer Spezies wie Acetylaceton-^[12], Tropolon- und Aminotropinimin-Komplexe^[13] berichtet. Unsere Ergebnisse sowie frühere Beobachtungen von Kummer et al.^[14] an kationischen Bis-2,2'-bipyridin-, 1,10-Phenanthrolin- und Pyridin-N-Oxid-Komplexen von Silicium zeigen, daß die Reaktivität dieser Spezies ungewöhnlich ist.

Arbeitsvorschriften

1a: 45 mmol Kieselgel (95%) werden zu einer Lösung von 80 mmol Natriummethanolat in 40 mL Methanol gegeben. Danach wird eine Lösung von 120 mmol Brenzkatechin in 40 mL Methanol unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum wird der feste Rückstand mit Ether gewaschen. Der schwarze Feststoff wird in 400 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die Lösung 1 h mit Aktivkohle erhitzt. Nach Filtration und Entfernen des Solvens im Vakuum kann **1a** als weißes Pulver isoliert werden (^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie).

2: Drei Äquivalente Grignard-Reagens werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 20 mmol **1a** in 100 mL Ether gegeben. Die Mischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit H_2SO_4 (25%) hydrolysiert. Es wird mit Ether extrahiert, und die etherische Lösung wird mit je zwei Portionen Natronlauge (2 N) und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Ether wird im Vakuum entfernt, der Rückstand (2) wird destilliert und über IR-, NMR- und Massenspektroskopie identifiziert. Die NaOH -Waschlösungen werden mit Salzsäure (4 N) angesäuert und mit Ether extrahiert. Die etherische Lösung wird über MgSO_4 getrocknet und der Ether im Vakuum entfernt; zurück bleibt Brenzkatechin.

SiH_4 : Eine Suspension von 1 mmol **1a** in 10 mL *n*-Butylether wird mit LiAlH_4 im Überschuß in *n*-Butylether behandelt. Es entstehen 22.5 mL eines Gases, das IR-spektroskopisch als SiH_4 identifiziert wird.

Eingegangen am 11. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 6. Februar 1986 [Z 1580]

- [1] W. P. Weber: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1983.
- [2] H. J. Sanders, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 28, S. 26.
- [3] a) E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 963; b) *An Introduction to the Chemistry of Silicones*, Wiley, New York 1951, 2. Aufl., S. 36.
- [4] C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London 1960, S. 10.
- [5] a) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 974; b) R. A. Benkeser, R. F. Cunico, S. Dunn, P. R. Jones, P. G. Nellekar, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2634.
- [6] a) H. Kautsky, B. Bartočka, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 422; b) J. Wartmann, H. Deuel, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1166.
- [7] a) A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 196 (1931) 160; b) A. Weiss, G. Reiff, A. Weiss, *ibid.* 311 (1961) 151; c) D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1942; 11 (1972) 1424.
- [8] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem.* 98 (1986) 472; *Angew. Chem. Int. Ed.* 25 (1986) Nr. 5.
- [9] R. Corriu, G. Cerveau, C. Chuit, C. Reye, Fr. Pat. 51 308 I/YS (1984).
- [10] R. J. P. Corriu, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) 367.
- [11] a) E. M. Soshestvenskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 22 (1952) 1122; b) R. Müller, *Z. Chem.* 24 (1984) 41, zit. Lit.
- [12] a) S. K. Dhar, V. Doron, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6372; b) H. Kelling, H. U. Kibbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 386 (1971) 59.
- [13] a) E. L. Muettterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5132; 87 (1965) 21.
- [14] a) D. Kummer, H. Köster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398 (1973) 279; 402 (1973) 297; D. Kummer, K. E. Gaiper, T. Seshadri, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1950; D. Kummer, T. Seshadri, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 129; b) *Chem. Ber.* 110 (1977) 2355; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432 (1977) 147.

Diastereoselektive Umwandlungen an Heterometall-Clustern**

Von Christine von Schnering, Thomas Albiez,
Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp*

Die in der Katalyse und in der Organischen Chemie aktuellen Phänomene der Enantio- und Diastereoselektivität sind bisher nicht Gegenstand der Organometall-Clusterchemie gewesen, und auch einfache Isomerie ist bei Clustergittern noch nicht sehr oft beobachtet worden^[1]. Ebenso gibt es nur wenige Fälle von Ligandenisomerie in der Koordinationsphäre von Clustern^[2], und stereoselektive Reaktionen mit Clustern sind bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über solche Reaktionen, bei denen jeweils eins von zwei möglichen Isomeren bevorzugt entsteht.

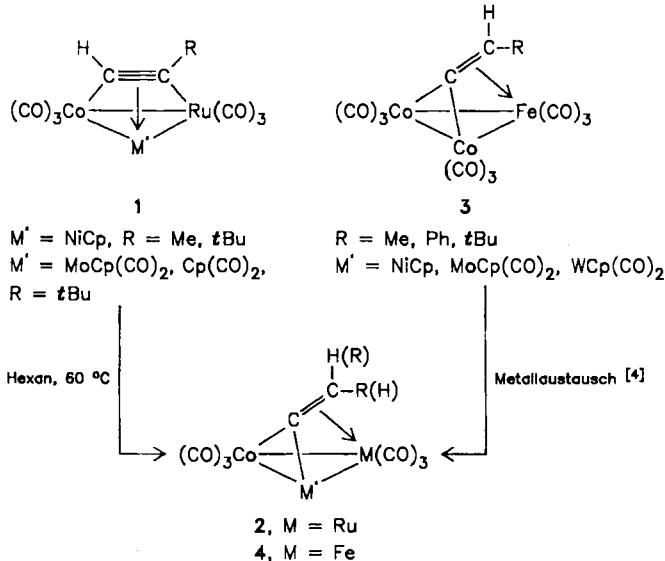
Ausgangspunkt der Beobachtungen war die Acetylen-Vinyliden-Umlagerung an Trimetall-Clustern, die wir für die Verbindungen $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3,\eta^2-\text{L})]$, $\text{L} = \text{HC}\equiv\text{CR}$ oder $\text{C}=\text{CHR}$, beschrieben haben^[3]. Wandelt man die al-

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Firma Heraeus und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.

kinverbrückten Ausgangscluster durch Metallaustausch^[4] in die chiralen Cluster **1** um und isomerisiert dann thermisch zu den vinylidenverbrückten RuCoM'-Clustern **2** (siehe Schema 1), so entstehen jeweils zwei Isomere, die sich durch die Stellung von H und R unterscheiden. Ist M' = NiCp, so bilden sich die Isomere unabhängig von R in genau gleichen Teilen. Ist M' = MoCp(CO)₂ oder WCp(CO)₂ und R = tBu, resultiert jeweils nur ein Isomer.

Analoge Ergebnisse wurden bei den FeCoM'-Clustern **4** erhalten, die eine größere Variation der Gruppen R zuließen (siehe Schema 1). Die alkinverbrückten Zweikernkomplexe [Co₂(CO)₆(HC≡CR)]^[5] reagieren thermisch mit Fe₃(CO)₁₂ unter Fe(CO)₃-Addition und H-Wanderung zu den vinylidenverbrückten Clustern **3**, die sich durch Metallaustausch^[4] problemlos in die entsprechenden Cluster **4** überführen lassen^[6]. Im Falle der FeCoNi-Komplexe entstehen immer 1:1-Isomerengemische. Bei M' = MoCp(CO)₂ und WCp(CO)₂ werden die Isomere im Verhältnis 1:3 bis 1:4 gebildet, wenn R = Me oder Ph ist; bei R = tBu entsteht wieder nur ein Isomer.



Schema 1.

2 und **4** haben zwei Asymmetriezentren (die beiden Vinyliden-C-Atome). Zu jedem der beiden Isomeren gibt es also noch ein Enantiomer, und es liegen zwei Diastereomerenpaare vor. Im Fall von R = tBu sind damit die Umwandlungen **1** → **2** und **3** → **4** diastereospezifisch. Die Gewinnung von optisch aktivem **1** ist allerdings noch nicht gelungen.

Um zu beweisen, daß die Selektivität sterische Ursachen hat, wurde eine Kristallstrukturanalyse von **2**, M' = WCp(CO)₂, R = tBu, durchgeführt^[7]. Das überraschende Ergebnis (Abb. 1) war, daß die sperrige tBu-Gruppe und der C₅H₅-Ligand sich auf derselben Seite des Moleküls befinden. Dabei signalisiert der kürzeste Abstand zwischen tBu und C₅H₅ (C44-C15 369 pm), daß praktisch keine sterische Hinderung vorliegt. Dieser unerwartete Befund zwingt uns, einen elektronischen Effekt als Ursache der Stereoselektivität anzunehmen.

Vor dem Hintergrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Umwandlung organischer Mehrfachbindungssysteme auf Clustern, der Ablösung umgewandelter Substrate von Clustern und der Gewinnung von Clustern in optisch aktiver Form sollten die hier beschriebenen Beobachtungen einen

neuen Weg weisen zur Nutzung der Variationsbreite im anorganischen Molekülteil von Clusterverbindungen, die

