

Eine Mischung aus 100 ml Dimethylformamid, 1 ml Diperoxybenzo-[18]Krone-6, 2,5 g (43,1 mmol) Kaliumfluorid (getrocknet über P_2O_5 , 100°C/0,01 Torr) und 100 ml Benzol wird bei einer Ölbadtemperatur von 135°C erhitzt und das Benzol langsam abdestilliert. Dann wird unter N_2 -Schutz 1 g (3,82 mmol) 2,2'-Anhydrocytidin-hydrochlorid^[9] zugegeben. Man erhitzt 4 h auf 120°C, engt am Rotationsverdampfer ein, absorbiert das zurückbleibende Öl an 5 g Kieselgel und bringt es so auf eine Kieselgelsäule (2,3 × 35 cm, $CHCl_3$). Zuerst wird mit 250 ml Chloroform, dann mit einer Mischung Chloroform/Methanol (3:2) eluiert: Die ersten 450 ml Eluat werden verworfen, die folgenden 350 ml enthalten 380 mg (2) (Ausbeute 40%). Dieses Produkt läßt sich aus Methanol oder Wasser umkristallisieren, Fp = 163–167°C. Seine spektroskopischen Daten (UV, NMR) stimmen mit denen einer authentischen Probe^[4a] überein.

Eingegangen am 25. April 1978 [Z 990]

CAS-Registry-Nummern:

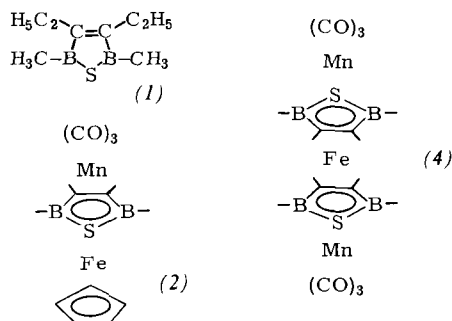
(1) X = Cl: 10212-25-6 / (2): 10212-20-1 / (3): 147-94-4.

- [1] Nucleosidtransformationen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde in Saclay durchgeführt und von EURATOM durch ein Forschungstipendium für R. M. unterstützt. – 6. Mitteilung: R. Mengel, U. Krahmer, Carbohydr. Res., im Druck.
- [2] M. Schlosser, Tetrahedron 34, 17 (1978).
- [3] a) G. Kowolik, K. Gaertner, P. Langen, J. Carbohydr. Nucleos. Nucleot. 2, 191 (1975); J. C. Reepmeyer, K. L. Kirk, L. A. Cohen, Tetrahedron Lett. 1975, 4107; J. H. Burchenal, V. E. Curie, M. D. Dowling, J. J. Fox, J. H. Krakoff, Ann. N. Y. Acad. Sci. 255, 202 (1975); M. P. Kotick, J. O. Polazzi, US-Pat. 3870700 (1975); b) J. C. Grosch, R. J. Erickson, Antimicrob. Agents Chemother. 8, 544 (1975).
- [4] a) M. Blandin, S. Tran-Dinh, J. C. Catlin, W. Guschlbauer, Biochim. Biophys. Acta 361, 249 (1974); D. Suck, W. Saenger, P. Main, G. Germain, J. P. Declercq, ibid. 361, 257; b) W. Guschlbauer, M. Blandin, J. L. Drocourt, M. N. Thang, Nucleic Acids Res. 4, 1933 (1977); B. Janik, M. P. Kotick, J. H. Kreiser, L. F. Reverman, R. G. Sommer, D. P. Wilson, Biochem. Biophys. Res. Commun. 46, 1153 (1972).
- [5] I. L. Doerr, J. J. Fox, J. Org. Chem. 32, 1462 (1967).
- [6] D. H. Shannahoff, R. A. Sanchez, J. Org. Chem. 38, 593 (1973).
- [7] F. Vögtle, E. Weber, Kontakte E. Merck (Darmstadt) 2, 16 (1977).
- [8] C. L. Liotta, H. P. Harris, J. Am. Chem. Soc. 96, 2250 (1974).
- [9] A. F. Russel, M. Prystasz, E. K. Hamamura, J. P. Verheyden, J. G. Moffatt, J. Org. Chem. 39, 2182 (1974).

Synthese und Struktur des Tetradecker-Komplexes Bis-(tricarbylmangan- μ,η -thiadiborolen)eisen^[1]

Von Walter Siebert, Christian Böhle, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

Die Möglichkeit eines Aufbaus von Oligodecker- und Polydecker-Komplexen (Quadrupeldecker^[2a], „multiple-decked

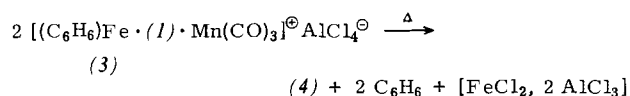


[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. C. Böhle
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1
Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

stacked compounds^[(2b)] wurde schon in Betracht gezogen. Wir haben unsere Untersuchungen über Lewis-acide Liganden in Sandwich- und Tripeldecker-^[3] auf Tetradecker-Komplexe ausgedehnt und berichten nun über den ersten Dreikernkomplex (4) mit zwei brückenbildenden Thiadiborolen- und sechs terminalen Kohlenmonoxid-Liganden.

Durch simultane Umsetzung des Thiadiborolen-Derivats (1)^[4a] mit $Mn_2(CO)_{10}$ und $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ entsteht der grüne, luftbeständige Tripeldecker-Komplex (2), Fp = 194°C [1H -NMR: δ = 3,85 (s, 5), 3,0–2,1 (m, 4), 1,53 (s, 6), 1,36 (t, 6) in CS_2 rel. TMS int.; ^{11}B -NMR: δ = 18,0 in CS_2 rel. $Et_2O \cdot BF_3$ ext.; IR: $\nu(CO)$ = 2031 (s), 1946 (s), 1935 (s) cm^{-1} in C_2Cl_4 ; MS: M^+ (14), $\{M-3CO\}^+$ (100), $\{(C_5H_5)FeL\}^+$ (9), ...]. Ein erstes Beispiel dieses Tripeldecker-Typs mit verschiedenen terminalen Liganden, $[(C_5H_5)Co(C_2B_3)Fe(CO)_3]$, wurde kürzlich beschrieben^[5].

Wie in Ferrocen läßt sich in (2) der C_5H_5 -Ligand mit $C_6H_6/AlCl_3$ austauschen; dabei entsteht das hydrolyseempfindliche, rot-violette Tripeldecker-Salz (3), dessen Thermolyse bei 140°C/0,1 Torr in geringer Ausbeute den orange-roten Tetradecker-Komplex (4), Fp: ab 155°C Dunkelfärbung, 210°C Zers., ergibt:



Im IR-Spektrum von (4) treten drei starke Banden bei 2033, 1955 und 1944 cm^{-1} (in C_2Cl_4) auf, die im Vergleich zu den CO-Valenzschwingungen des Tripeldeckers $[(CO)_3Mn \cdot (1) \cdot Mn(CO)_3]$ (2021, 1966, 1956 cm^{-1} , in C_2Cl_4)^[4b] deutlich verschoben sind. Das FD-Massenspektrum zeigt ein durch vier Boratome hervorgerufenen Isotopenmuster für das Molekülion $[(CO)_3MnL]_2Fe^+$ [$L = (1)$] ($I_{rel} = 100$ bezogen auf $^{11}B_4$). Bei 70 eV beobachtet man neben M^+ (12)

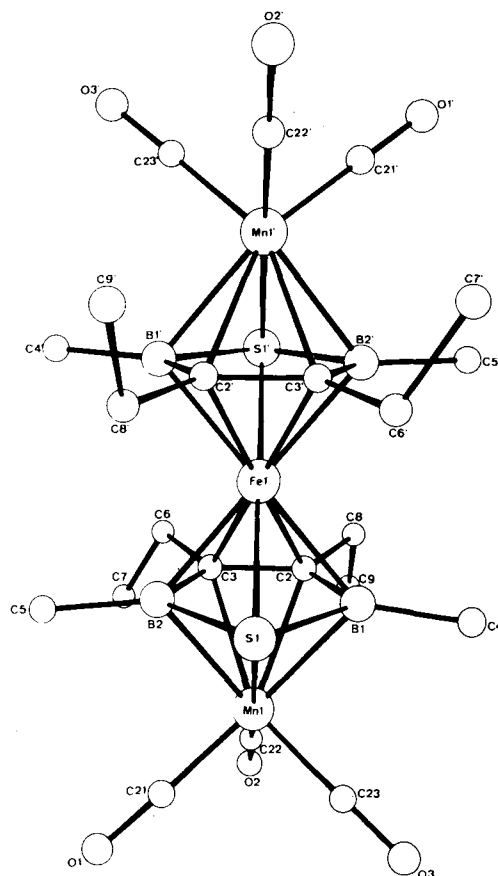


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (4) im Kristall.

als wichtigste Fragmente $\{M-3CO\}^+$ (50), $\{Mn_2L_2Fe\}^+$ (16), $\{MnLFe-28\}^+$ (8), MnL^+ (4), L^+ (12), $(C_2H_5)_2C_2BCH_3^+$ (100).

Der Aufbau des Komplexes (4) wird durch die Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[6]. Beide unabhängigen Moleküle in der triklinen Elementarzelle sind durch ein Inversionszentrum (Fe) charakterisiert; sie unterscheiden sich in der Konformation der Substituenten an den planaren ($\pm 0.01 \cdot 10^{-10}$ m) C_2B_2S -Ringen. Aufgrund des Inversionszentrums haben diese Ringe zueinander transoide Anordnung (vgl. Abb. 1), während sie im vergleichbaren Tripeldecker-Sandwich $(C_2B_2S)_3Co_2$ ^[7] gestaffelt (jeweils um 90° gedreht) angeordnet sind. Die Bindungslängen der bifacial koordinierten Ringatome sind in charakteristischer Weise gegenüber den entsprechenden Abständen in unifacial koordinierten C_2B_2S -Ringen vergrößert^[8] (Durchschnittswerte: B—S 1.928(7), B—C 1.544(9), C—C 1.477(9)). Die Fe—Mn-Abstände betragen 3.408(1) und 3.391(1) 10^{-10} m.

Die erstmals gefundene *trans*-Orientierung benachbarter C_2B_2S -Ringe führen wir auf die Bildung von zwei π^6 -Elektronensystemen im zentralen $(C_2B_2S)_2Fe$ -Sandwich zurück. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (4) können zwei äquivalente Betrachtungen herangezogen werden. Nach der π^6/d^6-8 -Systematik^[9a] ist (4) das erste Glied der Tetradecker-Familie mit 42–48 Valenzelektronen; es werden vier Ligandenebenen (zwei C_2B_2S -Ringe als π^6 - und zwei $(CO)_3$ -Gruppen als σ^6 -Elektronendonoren) durch drei d^6 -Metallionen zusammengehalten. Nach der *closo*-Systematik^[9b] läßt sich (4) als Doppelcluster aus zwei pentagonalen Bipyramiden mit gemeinsamer Fe-Spitze auffassen; für den Zusammenhalt der C_2B_2SMnFe -Cluster sind $2n+2=16$ Gerüstelektronen notwendig, die von C(2×3), B(2×2), S(4), Mn(1) und Fe(1) geliefert werden.

Arbeitsvorschrift

0.85 g (5.12 mmol) (1), 1.49 g (3.84 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ und 1.35 g (3.84 mmol) $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in 20 ml Mesitylen werden 0.5 h unter N_2 auf 165°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und über trockenes Silicagel (Woelm 100–200) chromatographiert. Die erste Zone enthält $Mn_2(CO)_{10}$ und wenig $[(CO)_3Mn \cdot (1) \cdot Mn(CO)_3]$, die folgende 0.82 g grünes (2) (beste Ausbeute bei analogen Umsetzungen 37%).

0.25 g (0.58 mmol) (2) und 0.25 g (1.87 mmol) $AlCl_3$ werden in 20 ml Benzol 0.5 h unter N_2 bei 90°C gerührt, wobei rot-violettes (3) ausfällt (0.26 g, 74%). Durch Erhitzen von 0.2 g (0.33 mmol) (3) auf 140–160°C/0.1 Torr erhält man ein gelbbraunes Sublimat, das aus CS_2 orange-rote Kristalle liefert, Ausbeute 3 mg (2.7%).

Eingegangen am 25. April 1978 [Z 991]

- [1] 1. Mitteilung über Tetradecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] a) H. Werner, *Angew. Chem.* 89, 1 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 1 (1977); b) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3046 (1973).
- [3] W. Siebert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25, 597 (1977); W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* 89, 895 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 857 (1977).
- [4] a) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, *Chem. Ber.* 111, 823 (1978); b) W. Siebert, K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 434 (1976).
- [5] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 15, 1343 (1976).
- [6] Kristalldaten: $a=9.679(2)$, $b=12.286(2)$, $c=13.364(3)$ (alle Angaben in 10^{-10} m), $\alpha=113.38(2)$, $\beta=97.61(2)$, $\gamma=80.08(1)^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$, $d_{\text{ber}}=1.539 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 4986 Reflexe, davon 1150 unbeobachtet; $R=0.046$.
- [7] C. Krüger, J. C. Sekutowski, unveröffentlicht.
- [8] W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88, 850 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 779 (1976);

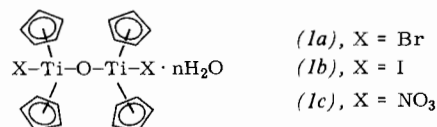
W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 131, 1 (1977).

- [9] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3219 (1976); b) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).

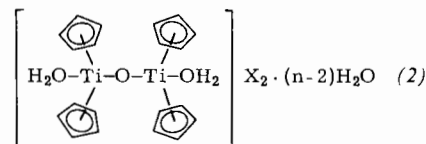
Ein Organometallkomplex mit koordinativ gebundenem Wasser: $[\{(\eta-C_5H_5)_2Ti(H_2O)\}_2O]S_2O_6^{[**]}$

Von Ulf Thewalt und Gerhard Schleußner^[*]

Dichlorobis(η -cyclopentadienyl)titan spielt aufgrund seiner Stabilität und der Vielfalt möglicher Reaktionen, bei denen die $(C_5H_5)_2Ti$ -Gruppe erhalten bleibt, eine zentrale Rolle in der Organotitanchemie^[1]. Bei den Umsetzungen mit NaX (X=Br, I, NO_3) in wäßriger Lösung entstehen zweikernige, als (1) formulierte Komplexe^[2].



Für den Fall, daß wie in (1c) X ein Oxoanion ist, sollte aber auch eine Struktur des Typs (2) in Frage kommen, wobei X und H_2O ihre Funktion als Liganden innerer bzw. äußerer Sphäre vertauscht haben.



Metallorganische Verbindungen, die nebeneinander η - C_5H_5 - und H_2O -Liganden enthalten, sind – abgesehen von postulierten oder unvollständig charakterisierten Spezies – unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir haben nun durch Röntgen-Strukturanalyse an dem Salz (2a) mit $2X$ =Dithionat und $n=2$ gefunden, daß dieser Komplex tatsächlich entsprechend Formel (2) aufgebaut ist.

