

Eine Mischung aus 100 ml Dimethylformamid, 1 ml Diperydrobenzo-[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<sup>[9]</sup> 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,  $F_p = 163-167^\circ C$ . Seine spektroskopischen Daten (UV, NMR) stimmen mit denen einer authentischen Probe<sup>[4a]</sup> überein.

Eingegangen am 25. April 1978 [Z 990]

CAS-Registry-Nummern:

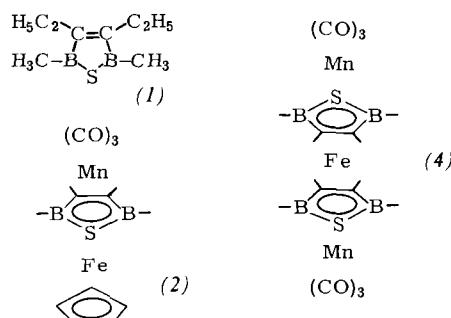
(1) X-Cl: 10212-25-6 / (2): 10212-20-1 / (3): 147-94-4.

- [1] Nucleosidtransformationen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde in Saclay durchgeführt und von EURATOM durch ein Forschungsstipendium für R. M. unterstützt. – 6. Mitteilung: R. Mengel, U. Krahmer, Carbohydr. Res., im Druck.
- [2] M. Schlosser, Tetrahedron 34, 17 (1978).
- [3] a) G. Kowollik, 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(tricarbonylmangan- $\mu$ , $\eta$ -thiadiborolen)eisen<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert, Christian Böhle, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay<sup>[\*]</sup>

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

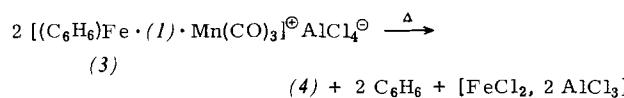


[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. C. Böhle  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1  
Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

stacked compounds<sup>[1,2b]</sup>) wurde schon in Betracht gezogen. Wir haben unsere Untersuchungen über Lewis-acide Liganden in Sandwich- und Tripeldecker-<sup>[3]</sup> 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)<sup>[4a]</sup> mit  $Mn_2(CO)_{10}$  und  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  entsteht der grüne, luftbeständige Tripeldecker-Komplex (2),  $F_p = 194^\circ C$  [ $^1H$ -NMR:  $\delta = 3.85$  (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:  $\delta = 18.0$  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<sup>[5]</sup>.

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  $140^\circ C/0.1$  Torr in geringer Ausbeute den orange-roten Tetradecker-Komplex (4),  $F_p$ : ab  $155^\circ C$  Dunkelfärbung,  $210^\circ C$  Zers., ergibt:



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

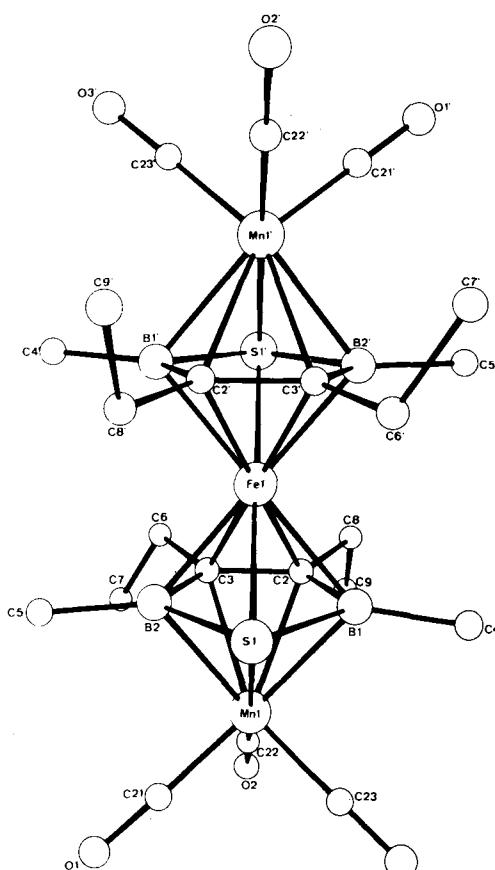


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (4) im Kristall.

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<sup>[6]</sup>. 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  $90^\circ$  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<sup>[8]</sup> (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  $\pi^6$ -Elektronsystemen im zentralen  $(C_2B_2S)_2Fe$ -Sandwich zurück. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (4) können zwei äquivalente Betrachtungen herangezogen werden. Nach der  $\pi^6/d^6-8$ -Systematik<sup>[9a]</sup> ist (4) das erste Glied der Tetraeder-Familie mit 42–48 Valenzelektronen; es werden vier Ligandenebenen (zwei  $C_2B_2S$ -Ringe als  $\pi^6$ - und zwei  $(CO)_3$ -Gruppen als  $\sigma^6$ -Elektronendonoren) durch drei  $d^6$ -Metallionen zusammengehalten. Nach der *closo*-Systematik<sup>[9b]</sup> 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 gelb-braunes 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 Tetraeder-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  $\bar{P}1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{ber} = 1.539 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 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);

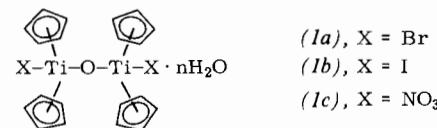
W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 131, 1 (1977).

- [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).

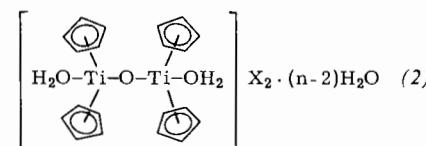
#### Ein Organometallkomplex mit koordinativ gebundenem Wasser: $[(\{\eta\text{-}C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}]\text{S}_2\text{O}_6^{[**]}$

Von Ulf Thewalt und Gerhard Schleußner<sup>[\*]</sup>

Dichlorobis( $\eta$ -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<sup>[1]</sup>. Bei den Umsetzungen mit  $NaX$  ( $X = Br, I, NO_3$ ) in wässriger Lösung entstehen zweikernige, als (1) formulierte Komplexe<sup>[2]</sup>.



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  $\eta$ - $C_5H_5$ - 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.

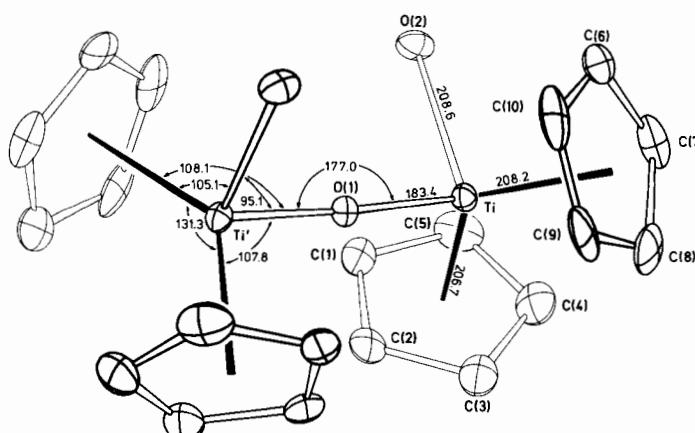


Abb. 1. Das Zweikernation von (2a). Die Fehler der angegebenen Abstände und Winkel liegen bei 0.5 pm bzw.  $0.3^\circ$ . Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Schwerpunkte der  $C_5H_5$ -Ringe. Der Winkel  $Z(1)-Ti-O(2)$  beträgt  $103.3^\circ$  [ $Z(1)$  = Zentrum des C(1) enthaltenden Ringes].

[\*] Prof. Dr. U. Thewalt, Dipl.-Phys. G. Schleußner  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.