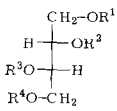
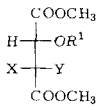
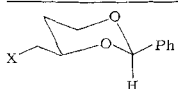


Tabelle 1. Synthese des Epoxids (11), des (R,R)-Äpfelsäuremethylesters [vgl. (9)] und des (S)-4-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxans (1,3-Butandiol-acetal) [vgl. (10)] aus (R,R)-Weinsäureestern.

Verbindung	Reagens zur Umwandlung in die links darunterstehende Verbindung	Ausb.
	(R,R)-Weinsäuremethyl- oder -ethylester 2,3-Di-O-(1-methoxyethyl)weinsäureethylester $R^1 = R^4 = H, R^2 = R^3 = CH(OCH_3)CH_3$ $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = CH(OCH_3)CH_3, R^4 = H$ $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = CH(OCH_3)CH_3, R^4 = Tos$ $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = H, R^4 = Tos$ (11)	$CH_2=CH OCH_3/H^+$ (98%) $LiAlH_4/Et_2O$ (92%) $NaH/PhCH_2Br$ [a] (84%) $TosCl/Pyridin/CH_2Cl_2$ [b] $H_2O/H^+/Aceton$ [c] $KOH/CH_3OH/H_2O$ [d] (59%)
	$R^1 = H, X = OH, Y = H$ [(R,R)-Weinsäure-methylester] $R^1 = OCOCH_3, X = OH, Y = H$ $R^1 = OCOCH_3, X = H, Y = Cl$ $R^1 = OCOCH_3, X = Y = H$ $R^1 = X = Y = H$ [(R)-Äpfelsäure-methylester] [e] $R^1 = CH(OC_2H_5)CH_3, X = Y = H$ $CH_2OH$ statt $COOCH_3, R^1 = CH(OC_2H_5)CH_3, X = Y = H$ $CH_2OH$ statt $COOCH_3, R^1 = X = Y = H$	$CH_3COCl$ (61%) $SOCl_2/Pyridin$ (79%) $H_2SnBu_3/C_6H_5CH_3$ (94%) $CH_3OH/H^+$ (97%) $CH_2=CH OC_2H_5/H^+$ (99%) $LiAlH_4/Et_2O$ (96%) $H^+/CH_3OH/H_2O$ (70%) $PhCHO/H^+$ (91%)
	$X = OH$ $X = OTos$ $X = H$ [f]	$TosCl/Pyridin$ (56%) $LiHBEt_3/THF$ (95%)

[a] Abtrennung von dibenzyliertem Produkt durch Destillation im Kugelrohr ( $K_p = 145^\circ C/0.005$  Torr). [b] Vor der Aufarbeitung muß überschüssiges  $TosCl$  durch tropfenweise Zugabe von Wasser hydrolysiert werden. [c] Die Hydrolyse muß in homogener Lösung durchgeführt werden, da sich sonst sehr schwer hydrolysierbare cyclische Acetaldehydacetale bilden. [d] Destillation von (11) aus dem Rohprodukt ist ohne Zersetzung nur möglich, wenn es keine Tosylate enthält ( $^1H$ -NMR-Kontrolle). Tosylate können chromatographisch (Silicagel, Ether) entfernt werden. [e] Die Korrelation von Weinsäure mit Äpfelsäure beschrieb Freudenberg bereits 1922 [6]. Umwandlung [7] von Äpfelsäure-methylester in 1-Brom-3,4-epoxy-butan und Verwendung für Vermiculinsynthese siehe [8]. [f] Verwendung des zugrundeliegenden Diols für Pyrenophorinsynthesen siehe [8, 9].

lyxose; aus dem Spiegelbild von (12b) würde entsprechend ein Thioacetal der 2-Desoxy-L-ribose entstehen.

Einige charakteristische Daten der Verbindungen (11), (12), (14)–(17) sind in Tabelle 2 enthalten. Abgesehen von der durch die Methoxyethyl-Schutzgruppen in (13), (16a) und (17) verursachten Diastereomerie sind die Verbindungen laut  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren diastereomeren- und damit im vorliegenden Fall auch enantiomerenrein; (11) und (14) haben wir in beiden enantiomeren Formen hergestellt.

Tabelle 2. Charakteristische physikalische Daten der aus (R,R)-Weinsäure erhaltenen Verbindungen (11), (12), (14)–(17).  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -NMR-, IR- und MS-Daten sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar.

Verb.	Kp, Fp, spez. Drehung (ca. 1, $CHCl_3$ )	$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ), $\delta$ -Werte, Kopplungen [Hz]
(11)	130°C/0.01 Torr [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = +13.5° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = -12.5° [aus (S,S)-Weinsäure]	4.55 (s, $CH_2Ph$ ), 3.08 (q, $J = 4, 3-H$ ), 2.4 (d, $J = 6, OH$ [a])
(12a)	72–73°C, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = +2.8°	5.16 (q, $J = 5, 2-H$ ), 2.82 (m, 2 4-H)
(12b)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = -10.5°	4.55 (s, $CH_2Ph$ ), 2.9–3.15 (m, 3-H), 2.34 (d, $J = 4, OH$ [a])
(14)	75°C/0.05 Torr [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = +17.7°	4.4 und 4.3 (AB, $J = 12, CH_2Ph$ ), 2.66 (q × d, $J_4 = 5.5, J_4 = 4, 3-H$ ) [b]
(15)	75°C/0.05 Torr [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = -14.0°	4.4 und 4.33 (AB, $J = 11, CH_2Ph$ ), 2.54 (q × d, $J_4 = 5.5, J_4 = 2, 3-H$ ) [b]
(16b)	53–54°C [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> = -18.4°	4.54 (s, $CH_2Ph$ ), 3.1–3.4 (m, 2 OH [a]), 1.25 (s, $N(CH_3)_2$ )
(17a)		4.51 (s, $CH_2Ph$ ), 2.6 (d, $J = 7, OH$ [a])
(17b)		4.52 (s, $CH_2Ph$ ), 3.3 und 3.28 (je 1 s, $OCH_3$ (Diastereomerenverhältnis 1:1)), 3.15 (d, $J = 4$ ) und 3.06 (d, $J = 5, OH$ [a]), 1.65 (s, 3 6-H)

[a] Mit  $D_2O$  austauschbar. [b] Zusätzlich wurden 360 MHz- $^1H$ -NMR-Spektren in  $CDCl_3$  und in  $C_6D_6$  aufgenommen.

Die enantiomeren Weinsäuren<sup>[5]</sup> werden durch die hier beschriebenen Reagentien zu einer vielseitigen Chiralitätsquelle. Im Gegensatz zu den bisher meist verwendeten Kohlenhydraten (siehe in [8] zitierte Literatur) hat die wohlfeile Weinsäure<sup>[5]</sup> nur zwei Arten ( $C_2$ -Achse!) funktioneller Gruppen, deren Zahl man auf einfache Weise gezielt verdoppeln

kann [siehe (1), (2)]; außerdem läßt sich eine  $C_4$ -Einheit mit weniger Aufwand in eine größere Zahl von Zielmolekülen einbauen als ein  $C_6$ -Baustein.

Eingegangen am 21. August 1979 [Z 351b]

- [1] O. Mitsunobu et al., Tetrahedron Lett. 1976, 2455; H. Leibner, E. Zbiral, Helv. Chim. Acta 59, 2100 (1976); 60, 417 (1977).
- [2] E. J. Corey et al., J. Am. Chem. Soc. 100, 4618 (1978); G. Shtacher, R. Rubinstein, J. Med. Chem. 21, 678 (1978).
- [3] Vgl. J. A. Musich, H. Rappoport, J. Am. Chem. Soc. 100, 4865 (1978).
- [4] W. Keller-Schierlein, Fortsch. Chem. Org. Naturst. 30, 313 (1973).
- [5] Bei Abnahme von 100 kg sind die natürliche (R,R)- und die nicht natürliche (S,S)-Weinsäure zu sFr. 5.— bzw. sFr. 170.— pro kg. erhältlich. Wir danken der Chemischen Fabrik Uetikon (CH-8707 Uetikon) für großzügige Hochschullieferungen von Weinsäuredimethylester. Die Zucker sind meist nur in einer enantiomeren Form zugänglich und mit wenigen Ausnahmen sehr teuer.
- [6] K. Freudenberg, F. Brauns, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 1339 (1922).
- [7] B. Seuring, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 60, 1175 (1977); D. Seebach, H. O. Kalinowski, Nachr. Chem. Tech. 24, 415 (1976).
- [8] B. Seuring, D. Seebach, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 2044; D. Seebach, B. Seuring, H.-O. Kalinowski, W. Lubosch, B. Renger, Angew. Chem. 89, 270 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 264 (1977).
- [9] H. Gerlach, K. Oertle, A. Thalmann, Helv. Chim. Acta 60, 2860 (1977); 59, 755 (1976).

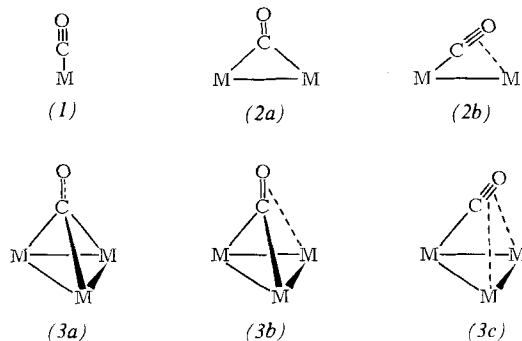
## Die $\mu_3$ -( $\eta^3C\eta^2O$ )-Brücke, ein neuartiger Koordinationstyp in der Strukturchemie von Carbonylmetallverbindungen<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang A. Herrmann, Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer und Helmut Biersack<sup>[\*]</sup>

Seit Hock und Mills 1961 erstmals dem später von Cotton interpretierten Phänomen der „semibridging“ Carbonyl-Liganden begegnet<sup>[2,3]</sup>, ist die Strukturchemie der Carbonylmetallverbindungen um eine Herausforderung reicher ge-

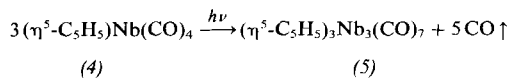
[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, H. Biersack  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. K. Weidenhammer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

worden. Neben den bis dahin ausschließlich dokumentierten „klassischen“ Koordinationsarten (1), (2a) und (3a) konnten darüber hinaus in jüngster Zeit die quasiverbrückenden CO-Liganden (2b)<sup>[3,4]</sup> und (3b)<sup>[5]</sup> nachgewiesen werden, in denen das  $\pi$ -System des Carbonyl-Bausteins mit einem weiteren Metallzentrum in bindende Wechselwirkung tritt. Gerade diesen, nachweislich chemisch reversiblen Komplexierungstypen [z. B. (2b)  $\rightarrow$  (1)] schreibt man heute eine Schlüssel-funktion bei oberflächen- und möglicherweise auch homo-gen-katalysierten Carbonylierungsprozessen zu<sup>[6]</sup>. Auch auf die Kinetik der CO-Substitution<sup>[7]</sup> sowie die Moleküldyn-amik der Carbonyl-Cluster<sup>[3]</sup> hat der Koordinationsmodus entscheidenden Einfluß.



Bei ersten Versuchen zur Photochemie des nach einem neuen Syntheseverfahren im großen Maßstab zugänglichen Tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)niob (4)<sup>[1]</sup> konnten wir jetzt nicht nur die erste Carbonylniob-Clusterverbindung (5) herstellen, sondern auch den bisher noch unbekannten Strukturtyp (3c) nachweisen, bei dem ein terminaler CO-Ligand über seine beiden orthogonalen  $\pi$ -Systeme an zwei weitere Metallzentren koordiniert und der somit als neuartige Variante des klassischen Bindungstyps (1) aufzufassen ist.

Im Gegensatz zur Photolyse des Halbsandwich-Komplexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub>, die zur zweikernigen Spezies ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub> führt<sup>[8]</sup>, erhält man bei Einwirkung von Sonnenlicht auf *n*-Hexan-Lösungen der homologen Niob-Verbindung (4) unter CO-Eliminierung in hohen Ausbeuten unmittelbar ein kristallines, nicht sublimierbares, kurzzeitig luftbeständiges und thermisch bis ca. 100 °C stabiles Produkt (5), das anhand der vollständigen Elementaranalyse und des FD-Massenspektrums (*m/e* = 670; aus Aceton) als Dreikern-cluster ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub> identifiziert wurde.



Da die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- sowie IR-Daten<sup>[9]</sup> keine eindeutige Strukturzuordnung ermöglichten, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>, wonach die Geometrie von (5) folgende Charakteristika aufweist (vgl. Tabelle 1):

1. Das grundlegende Strukturmerkmal ist ein nahezu gleichseitiges Nb<sub>3</sub>-Dreieck, das durch Aggregation der photochemisch erzeugten ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Nb(CO)<sub>x</sub>-Fragmente (*x* = 2, 3) zustandekommt. Bezogen auf die Cluster-Dreiecksfläche sind die zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Ringe nach der Seite der quasiverbrückenden Gruppe C(33)–O(33) gekippt. Die sechs ausschließlich endständigen CO-Liganden sind in gewohnter Weise koordiniert.

2. Überraschend hingegen ist die Strukturchemie der siebenten CO-Gruppe: Sie ist zwar an das Metallzentrum Nb(3) terminal gebunden und repräsentiert somit eine nahezu lineare Carbonylmetailfunktion [Nb(3)–C(33)–O(33):

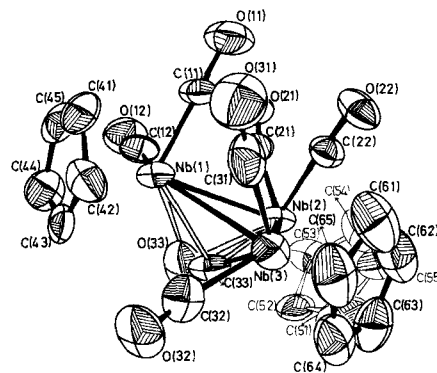


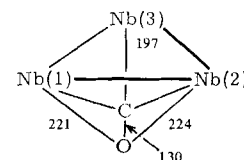
Abb. 1. ORTEP-Darstellung von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub> (5). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

170°]. Ihr Kontakt zu den beiden Metallatomen Nb(1) und Nb(2) ist jedoch so eng, daß ohne Zweifel eine bindende Wechselwirkung besteht! Die zugehörigen Abstände Nb(1)–O(33), Nb(2)–O(33), Nb(1)–C(33) sowie Nb(2)–C(33) sind zwar um 24–30 pm größer als der für die im klassischen Sinn terminale Koordination verantwortliche Nb(3)–C(33)-Abstand von 197 pm, überschreiten aber die Summen der Kovalenzradien nach Pauling nur geringfügig. Für „semibridging“-Systeme des Typs (2b) und (3b) hat man bisher M···CO-Abstände von 230–250 pm gefunden (M = V, Mo, Rh, etc.), während die M–CO-Abstände Werte um 190 pm haben<sup>[3, 5, 7]</sup>.

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von (5).

Bindungslängen [pm]			Winkel [°]		
Nb(1)–Nb(2)	304.4(2)		Nb(1)–Nb(2)–Nb(3)	64.43(5)	
Nb(1)–Nb(3)	332.0(2)		Nb(2)–Nb(1)–Nb(3)	59.79(5)	
Nb(2)–Nb(3)	318.1(2)		Nb(1)–Nb(3)–Nb(2)	55.79(4)	
Nb(1)–C(11)	203.6(19)		Nb(1)–C(33)–Nb(2)	85.04(48)	
Nb(2)–C(22)	205.6(15)		Nb(1)–O(33)–Nb(2)	86.32(31)	
Nb(3)–C(32)	211.7(23)		Nb(3)–C(33)–O(33)	169.6(1.1)	
Nb(3)–C(33)	196.6(12)				
Nb(1)–C(33)	227.8(14)				
Nb(2)–C(33)	222.6(18)				
Nb(1)–O(33)	221.2(10)				
Nb(2)–O(33)	223.8(10)				
C(11)–O(11)	116.9(23)				
C(22)–O(22)	114.2(20)				
C(32)–O(32)	108.2(29)				
C(33)–O(33)	130.3(14)				

3. Als Konsequenz dieser zusätzlichen, zweifachen Brückenfunktion übertrifft die C(33)–O(33)-Distanz (130 pm) die Abstände in den übrigen CO-Gruppen um 13–22 pm. Damit geht eine drastische Erniedrigung der Carbonyl-Bindungsordnung einher: Eine scharfe, extrem langwellig verschobene Bande bei 1330 cm<sup>–1</sup> in den IR-Festkörperspektren ist nach <sup>13</sup>CO- und <sup>18</sup>O-Markierung (30 bzw. 10% Anreicherung) der entsprechenden  $\nu$ CO-Frequenz zuzuordnen. Mit den Erfordernissen des synergetischen Bindungsmechanismus für CO-Liganden in Einklang, findet man die Nb(3)–C(33)-Bindungslänge im Vergleich zu den „normalen“ Niob–Carbonyl-Abständen signifikant verkürzt.



Diese ungewöhnliche Molekülstruktur wird verständlich, wenn man die Elektronenbilanz der ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Nb(CO)<sub>x</sub>-

Bausteine ( $x = 2, 3$ ) unter Berücksichtigung der Metall – Metall-Bindungen betrachtet: Während Nb(3) eine 18-Elektronenkonfiguration besitzt und somit keines weiteren Koordinationspartners bedarf, sind die beiden  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_2$ -Fragmente [Nb(1) bzw. Nb(2)] als 16-Elektronen-Spezies koordinativ ungesättigt. Hier bietet sich nun die sterisch verfügbare Nb(3) – CO-Gruppe an und verhilft als zweifache Donor-Brücke diesen Elektronenmangelzentren zur Absättigung. In dieser Funktion sehen wir die molekulare Ursache der Ligand-Verbrückung in (5). Der Befund, daß die Winkel Nb(1) – C(33) – Nb(2) sowie Nb(1) – O(33) – Nb(2) ca.  $90^\circ$  betragen, ist kein Zufall und ein Hinweis darauf, daß der CO-Ligand über seine beiden orthogonalen  $\pi$ -Systeme mit Nb(1) und Nb(2) in gleichstarke Wechselwirkung tritt, insgesamt also formal als 6-Elektronendonator fungiert.

#### Arbeitsvorschrift<sup>[11]</sup>:

Eine Lösung von 2.70 g (10 mmol) (4)<sup>[1]</sup> in 250 ml *n*-Hexan wird in einem thermostatisierbaren Schlenk-Rohr (DURAN; Hg-Überdruckventil) bei  $+18^\circ\text{C}$  mit Sonnenlicht bestrahlt (Kühlsole  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HAAKE KT 33) – je nach Lichtintensität zwischen 15 und 80 h. Unter langsamer CO-Entwicklung scheiden sich tiefschwarze, metallisch glänzende Nadeln ab, die gelegentlich von der Gefäßwand entfernt werden müssen. (Bei der Photolyse in herkömmlichen Tauchlampenapparaturen unter Verwendung einer Hg-Hochdrucklampe – z. B. TQ 150, Original Hanau – haben wir keine kristallinen Produkte erhalten.) Die Kristalle werden mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.45–1.83 g (65–82%); Zers.  $> \text{ca. } 100^\circ\text{C}$  unter teilweiser Bildung von (4); mäßig löslich in Diethylether, sehr gut löslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran (braune, luftempfindliche Lösungen).

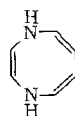
Eingegangen am 19. Juli,

in geänderter Fassung am 1. August 1979 [Z 354]

## 1,4-Dihydro-1,4-diazocin und *N,N'*-Disubstitutionsprodukte – eine rationelle Synthese

Von Hans-Josef Altenbach, Hartmut Stegelmeier, Monika Wilhelm, Burkhard Voss, Johann Lex und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

1,4-Dihydro-1,4-diazocin (1) und die 1,4-Diheterocine (2) und (3) – mit dem Cyclooctatetraen-Dianion isoelektronische achtgliedrige Heterocyclen – interessieren als potentielle  $10\pi$ -Aromaten unter theoretischen<sup>[1]</sup> sowie synthetischen Aspekten. Zur Herstellung von (1)–(3) und Derivaten bietet sich die intramolekulare Retro-Diels-Alder-Reaktion von *syn*-Benzoldiimin<sup>[2]</sup>, -dioxiden<sup>[3]</sup> bzw. -bisepisulfiden<sup>[4]</sup> an. Tatsächlich konnten auf diesem Wege das 1,4-Dioxocin (2), das sich als eine olefinische Verbindung erwies<sup>[3a, b]</sup>, sowie einige *N,N'*-Derivate von (1), darunter die als Aromat formulierte Dimethylverbindung (12)<sup>[2]</sup>, erhalten werden.



(1)



(2)



(3)

Eine rationelle Synthese der Stammverbindung (1), ihres Dikaliumsalzes (10) sowie einiger ihrer *N,N'*-Derivate mit dem Bismethansulfonat (8) von *syn*-Benzoldiimin als Zwischenstufe wird hier beschrieben<sup>[5]</sup>.

*syn*-Benzoldioxid (4)<sup>[3b, c]</sup> erfährt bei der Umsetzung mit Natriumazid in Methanol in Gegenwart von Magnesiumchlorid die erwartete regioselektive Öffnung der beiden Oxiranringe unter Bildung des Diazids (5) [Fp =  $59\text{--}60^\circ\text{C}$  (Ether/Pentan), Ausb. 79%]<sup>[6]</sup>. Die Umwandlung von (5) in (6), die mit üblichen Reduktionsmitteln nicht gelang, konnte mit Triphenylphosphan in ammoniakalischem Methanol/Pyridin<sup>[7]</sup> bewirkt werden. Das in organischen Solventien schwerlösliche (6) wurde als Rohprodukt mit Methansulfonylchlorid in Pyridin weiter zum Tetrakis-methansulfonat (7) umgesetzt. Durch Chromatographie an Silicagel (Aceton) isoliertes (7) [Fp =  $218\text{--}219^\circ\text{C}$  (Zers.) (Methanol), Ausb. 40% bezogen auf (5)] reagiert mit 5proz. methanolischem Kaliumhydroxid unter zweifachem Aziridin-Ringschluß zu (8) [Fp =  $157^\circ\text{C}$  (Dichlormethan/Ether), Ausb. 83%], das sich beim Erhitzen in Aceton (2 h) vollständig in das valenzisomere Bismethansulfonat (9) umlagert [Fp =  $157^\circ\text{C}$  (Dichlormethan), Ausb. 94%]. Die Reaktion von (9) mit Kalium in flüssigem Ammoniak führte unter reduktiver Eliminierung der Mesylgruppen zu einem schwerlöslichen, salzartigen Produkt, bei dem es sich nach den NMR-Spektren um das Dikaliumsalz (10) von (1) handelt<sup>[8]</sup>. (10) lieferte mit Methanol in 74% Ausbeute [bezogen auf (9)] die Stammverbindung (1) [mit Kalium in flüssigem Ammoniak wieder in (10) rückwandelbar], während es mit Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan, Methyljodid und Chlorameisensäuremethylester ebenfalls glatt die entsprechenden *N,N'*-disubstituierten 1,4-Dihydro-1,4-diazocine ergab [(11): Fp =  $113^\circ\text{C}$  (Pentan), Ausb. 70%; (12)<sup>[2]</sup>: farblose Flüssigkeit, Kurzwegdestillation bei  $60^\circ\text{C}/1$  Torr, Ausb. 75%; (13)<sup>[2]</sup>: Fp =  $80^\circ\text{C}$  (Ethanol), Ausb. 73%].

(1) ist in Lösung sehr sauerstoffempfindlich und wird deshalb am besten durch Sublimation ( $60^\circ\text{C}/1$  Torr) gereinigt: farblose Kristalle, Fp =  $196\text{--}198^\circ\text{C}$  (in evakuierter Kapillare; Erhitzen an der Luft führt zur Zersetzung in weitem Temperaturbereich). Interessanterweise zeigt (1) weder säure- noch

- [1] Metallocarbonyl-Synthesen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. A. Herrmann, H. Biersack, Chem. Ber., im Druck.
- [2] A. A. Hock, O. S. Mills, Acta Crystallogr. 14, 139 (1961).
- [3] F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 21, 1 (1976) und zit. Lit.; F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczyński, J. Am. Chem. Soc. 95, 951 (1973); F. A. Cotton, J. M. Troup, ibid. 96, 1233 (1974); F. A. Cotton, L. Kruczyński, B. A. Frenz, J. Organometal. Chem. 160, 93 (1978).
- [4] R. J. Klingler, W. M. Bulter, M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 100, 5034 (1978) und zit. Lit.; K. S. Wong, W. R. Scheidt, J. A. Labinger, Inorg. Chem. 18, 1709 (1979); M. P. Brown, A. N. Keith, L. J. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, Inorg. Chim. Acta 34, L223 (1979).
- [5] W. D. Jones, M. A. White, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 100, 6770 (1978).
- [6] E. L. Muetterties, Science 196, 839 (1977); Pure Appl. Chem. 50, 941 (1978).
- [7] L. N. Lewis, K. G. Caulton, Inorg. Chem., im Druck; J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, ibid., im Druck, zit. Lit.
- [8] W. A. Herrmann, J. Plank, Chem. Ber. 112, 392 (1979).
- [9] <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Aceton,  $+33^\circ\text{C}$ , TMS int.):  $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 4.34, 4.48$ , Int. 1:2. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $+32^\circ\text{C}$ , TMS int., 20% <sup>13</sup>CO-Anreicherung):  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5} = 95.26, 94.40$ ;  $\delta_{\text{CO}} \approx 247$  (breit). – IR: 1993 w, 1973 vs, 1952 w, 1934 m, 1907 s [ $\nu_{\text{CO}}$ ; Cyclohexan]; 1982 s-vs, 1961 vs, 1947 vs, 1915 vs, 1885 s, 1850 s-vs, 1838 s, 1330 w-m [ $\nu_{\text{CO}}$ ; KBr].
- [10] Verbindung (5) kristallisiert bei der Synthese aus *n*-Hexan in der Raumgruppe  $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{c}$  mit  $a = 1717.0(8)$ ,  $b = 775.2(4)$ ,  $c = 1876.0(8)$  pm,  $\beta = 117.57(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ . 3253 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) gemessen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $4.36^\circ \leq 2\theta \leq 57.94^\circ$ ) und in der üblichen Weise korrigiert.  $R_F = 8.4\%$ . – Präparative, spektroskopische und röntgenographische Details: M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, H. Biersack, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [11] N<sub>2</sub>-Schutz und wasserfreie Lösungsmittel.

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach, Dipl.-Chem. H. Stegelmeier, Dipl.-Chem. M. Wilhelm, cand. chem. B. Voss, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41