

z. B. mit Zinntetrachlorid Tetrabutylzinn (83%) oder aus Diocylmagnesium mit  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  Nonansäure (78%) gewonnen werden. Aus reinem isolierten Diocylmagnesium ließ sich mit Phosphortrichlorid Trioctylphosphan (84%) und mit Zinntetrachlorid Tetraoctylzinn (95%) herstellen.

Eingegangen am 11. September 1981 [Z 11]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 457–460

[9] B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818.

[12] Zu bestimmten Zeitpunkten werden jeweils 4.0 mL der Suspension entnommen und zentrifugiert. Sodann wird der Mg-Gehalt der klaren Lösung acidimetrisch bestimmt.

## Cyclopropene als Komplexligenanden: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -induzierte Ringöffnung eines Spirocyclopropens und reversible CO-Addition an den Vinylcarben-Liganden

Von Jörg Klimes und Erwin Weiss\*

Cyclopropene reagieren bereits bei Raumtemperatur mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Ringöffnung, CO-Insertion und Bildung von  $(\eta^3:\eta^1\text{-Allylcarbyl})\text{-}$  oder  $(\eta^4\text{-Vinylketen})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen<sup>[1,2]</sup>.

Das spirocyclische Lacton **2** setzt sich – wie erwartet – mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Toluol (20°C, 16 h) zum  $\eta^4$ -Vinylketen-Komplex **3** (10%) um; daneben entsteht ein neuartiger  $\eta^3$ -Vinylcarben-Komplex **4** (30%), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (Fig. 1).

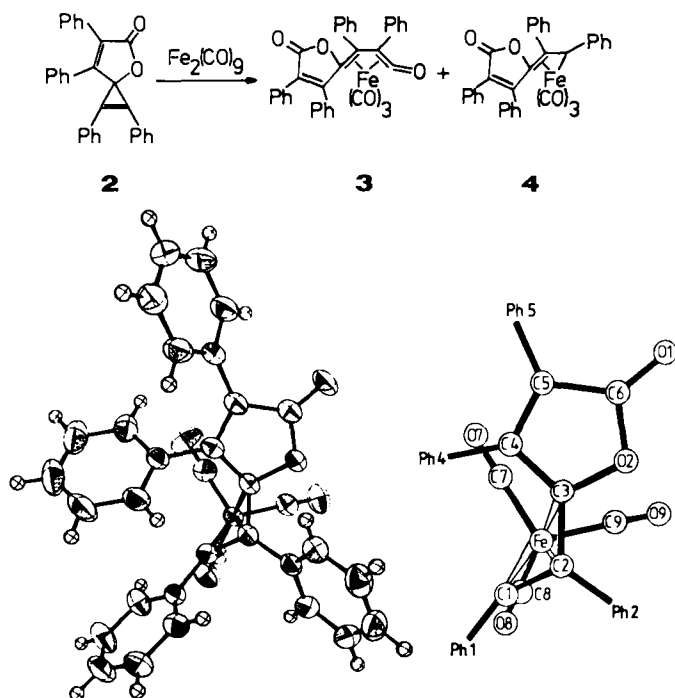
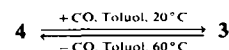


Fig. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

**4** gehört zu den wenigen Carben(carbonyl)eisen-Verbindungen ohne stabilisierendes Heteroatom (O, N, S) am Carben-C-Atom. Gegenüber Luftsauerstoff ist der Komplex **4** erstaunlich beständig; er zersetzt sich nicht in siedendem Benzol. **4** addiert rasch CO (Toluol, Raumtemperatur, Normaldruck), wobei sich **3** bildet; bei 60°C läuft die Rückreaktion ab.

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. J. Klimes  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13



Die Carbonylierung eines Mangan-koordinierten Carbens zum entsprechenden Keten-Komplex wurde bereits früher – allerdings bei hohen Drücken – beobachtet<sup>[7]</sup> und als Modellsystem für einen Teilschritt der Fischer-Tropsch-Synthese (Carben-Komplex  $\rightarrow$  Keten-Komplex  $\rightarrow$  Aldehyd/Alkohol)<sup>[9]</sup> vorgeschlagen.

Eingegangen am 20. November 1981 [Z 7]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 477–482

[1] G. Dettlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3019.

[2] R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 642.

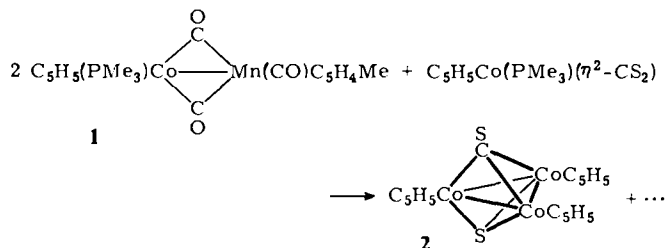
[7] W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525.

[9] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 88 (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 136.

## $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{CoMn}_2(\text{CO})_4(\text{CS})\text{PMe}_3$ – ein Hetero-Dreikernkomplex mit einer $\mu_2\text{-C}, \eta^1\text{-S}$ -gebundenen Thiocarbonylgruppe\*\*

Von Oswald Kolb und Helmut Werner\*

Den ersten Komplex mit einer  $\mu_3\text{-CS}$ -Brücke haben wir aus **1** und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)$  erhalten<sup>[1a]</sup> und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert<sup>[1b]</sup>.



Die (Co—Mn)-Verbindung **1**, die als Synthesebaustein für **2** diente, ist vorteilhaft aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$  und  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  herstellbar<sup>[2]</sup>. Bei der analogen Umsetzung des Thiocarbonyl-Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CS}$  **3**<sup>[3]</sup> mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  **4** in Tetrahydrofuran (25°C, 24 h) entsteht der Hetero-Zweikernkomplex **5**, in dem die beiden Metallatome durch eine CO- und eine CS-Gruppe verbrückt sind [<sup>1</sup>H-NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta$ =4.60 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ ; d;  $J_{\text{PH}}$ =0.8 Hz), 4.56 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$ ; s), 0.80 ( $\text{PMe}_3$ ; d,  $J_{\text{PH}}$ =10.0 Hz); IR:  $\nu(\text{CO})$ =1912, 1777  $\text{cm}^{-1}$  (in THF);  $\nu(\text{CS})$ =1106  $\text{cm}^{-1}$  (in Nujol)]. Neben **5** bildet sich beim Molverhältnis 1:1 der Edukte **3** und **4** zu geringem Teil (ca. 5%) ein Dreikernkomplex **6**, der nach Elementaranalyse und Massenspektrum [Molekülion bei  $m/z$  596; daneben Bruchstücke wie  $5^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CS}^+$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$ ] ein Cobalt- und zwei Manganatome enthält; die Ausbeute dieses Produkts wird bei der Umsetzung von **3** und **4** im Molverhältnis 1:2 nahezu quantitativ.

Der Strukturvorschlag für **6** basiert auf den NMR- und IR-Spektren [<sup>1</sup>H-NMR in  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\delta$ =4.80 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnS}$ ; s), 4.55 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$ ; s), 4.40 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ ; d,  $J_{\text{PH}}$ =0.7 Hz), 0.65

[\*] Prof. Dr. H. Werner, O. Kolb  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

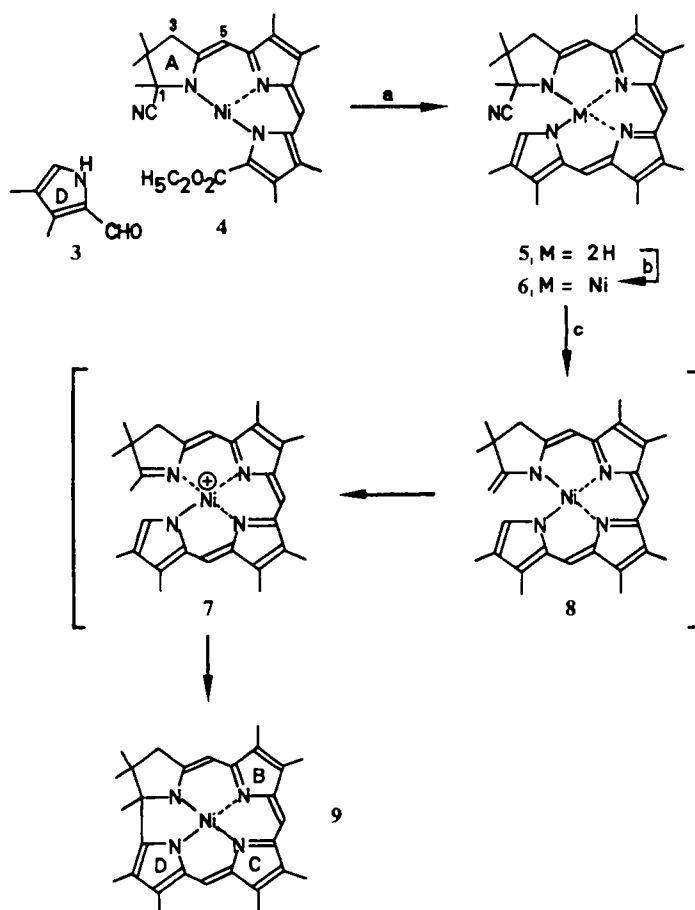
[\*\*] Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalien-spenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Degussa, Hanau, unterstützt. – 7. Mitteilung: W. Bertleff, H. Werner, *Chem. Ber.*, im Druck.

## (A→D)-Ringschluß zum Nickel(II)-B,C,D-hexadehydrocorrinat\*\*

Von Franz-Peter Montforts\*

Die direkte Verknüpfung der Ringe A und D ist ein wesentliches Strukturelement der Corrine. Die Mannigfaltigkeit ihrer Bildungsmöglichkeiten durch Cyclisierung ist bedeutend für die Frage nach dem Ursprung der Corrinstruktur<sup>[1]</sup>. Das Spektrum der Ringschlußreaktionen reicht von der photochemischen A→D-Cycloisomerisierung, einem Schlüsselschritt der Vitamin-B<sub>12</sub>-Synthese, bis zu den säurekatalysierten Dehydrobilin-Cyclisierungen, die Corrole und Octadehydrocorrine ergeben.

In der Familie der Corrine fehlte bisher der B,C,D-Hexadehydrocorrin-Typ 9<sup>[6]</sup>. Wir berichten über die Synthese eines entsprechenden geschützten Secocorrins 6 und dessen bequeme Cyclisierung zu 9 (Schema 1).



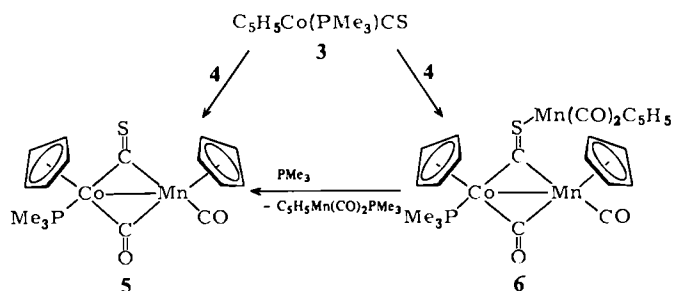
Schema 1. Reaktionsbedingungen: a: 1) 4 in Tetrahydrofuran (THF) + 100 eq KOH in CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O (9:1), Rückfluß, unter Argon (Verseifung des Ethylesters), roh weiterverarbeitet; 2) + 2.5 eq 3 + 9 eq *p*-Toluolsulfonsäure in CHCl<sub>3</sub>, Rückfluß, unter Argon (50% kristallin). b: 4 eq Ni(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O + 28.5 eq Natriumacetat in CH<sub>3</sub>OH-THF (2:1), Raumtemperatur (69% kristallin). c: 1) 100 eq KOtBu in *t*BuOH (entgast), 70°C, unter Argon; 2) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ausschütteln (73% kristallin). Ausgewählte UV/VIS-Daten: 6 (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> = 405 nm (lg ε = 4.60), 726 (4.35); 9 (CHCl<sub>3</sub>) λ = 405 nm (lg ε = 4.56), 765 (4.21).

Der Nickelkomplex 4<sup>[7]</sup> bildet nach Hydrolyse unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Pyrrolcarbaldehyd 3<sup>[8]</sup> den Liganden 5, der mit Nickelacetat zu 6 re-

[\*] Dr. F.-P. Montforts

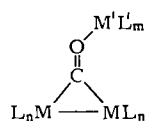
Institut für Organische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt. Prof. A. Eschenmoser danke ich für Anregungen und Diskussionen.



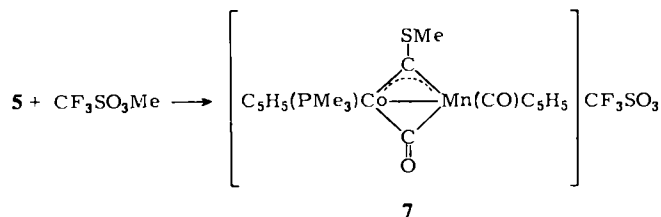
(PMe<sub>3</sub>; d, J<sub>PH</sub> = 10.2 Hz); IR: ν(CO) = 1950, 1913, 1855, 1800 cm<sup>-1</sup> (in CS<sub>2</sub>); ν(CS) = 1050 cm<sup>-1</sup> (in Nujol)] sowie auf dem Ergebnis der Reaktion mit PMe<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 60°C, 40 h), die ausschließlich zu 5 und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub> führt. Eine Spaltung der μ<sub>2</sub>-CX-Brücken (X = O, S) in 5 findet unter diesen Bedingungen nicht statt.

Eine dreifach verbrückende Funktion (μ<sub>2</sub>-C, η<sup>1</sup>-S), wie sie der Thiocarbonylligand in 6 gegenüber drei Übergangsmetallatomen ausübt, ist für die CO-Gruppe nicht bekannt. Shriver et al.<sup>[4]</sup> fanden, daß sich starke Lewis-Säuren wie BF<sub>3</sub> oder AlEt<sub>3</sub> an die Sauerstoffatome der μ<sub>2</sub>-CO-Brücken in (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (M = Fe, Ru) addieren können; die Elektrophilie entsprechender Übergangsmetall-Spezies wie C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub> oder Cr(CO)<sub>5</sub> scheint für eine solche zusätzliche Koordination an einer μ<sub>2</sub>-CO-Gruppe gemäß



jedoch nicht auszureichen. Bei der Umsetzung des mit (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> vergleichbaren (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>CS mit HgCl<sub>2</sub> bzw. [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>(THF)]<sup>+</sup> wurden entsprechende 1:1-Addukte isoliert, die vermutlich eine zu 6 analoge Struktur besitzen<sup>[5]</sup>.

Die hohe Nucleophilie des Schwefelatoms der Thiocarbonylbrücke in 5 zeigt sich nicht nur in der Addition von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>, sondern auch in der sehr rasch und quantitativ verlaufenden Methylierung mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 25°C, 5 min). Die spektroskopischen Daten des Komplexes 7, der einen verbrückenden Methylthiocarbin-Liganden enthält, sind mit unserem Strukturvorschlag in Einklang [<sup>1</sup>H-NMR in [D<sub>6</sub>]Aceton: δ = 5.52 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co; d, J<sub>PH</sub> = 0.8 Hz), 5.43 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn; s), 3.50 (SMe; d, J<sub>PH</sub> = 0.5 Hz), 1.37 (PMe<sub>3</sub>; d, J<sub>PH</sub> = 11.1 Hz); IR: ν(CO) = 1968, 1833 cm<sup>-1</sup> (in KBr)].



Eingegangen am 10. August 1981,  
in geänderter Fassung am 26. Januar 1982 [Z 18]

[1] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1654.

[2] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 211.

[3] H. Werner, O. Kolb, *Angew. Chem.* 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 865.

[4] A. Alich, N. J. Nelson, D. Strobe, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2976; J. S. Kristoff, D. F. Shriver, *ibid.* 13 (1974) 499.

[5] M. H. Quick, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 231; R. J. Angelici, persönliche Mitteilung.