

z. B. mit Zinntetrachlorid Tetrabutylzinn (83%) oder aus Diocetyl magnesium mit $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Nonansäure (78%) gewonnen werden. Aus reinem isolierten Diocetyl magnesium ließ sich mit Phosphortrichlorid Triocetylphosphan (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 Komplexliganden: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -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 ($\eta^3:\eta^1$ -Allylcarbonyl)- oder (η^4 -Vinylketen) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen^[1,2].

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

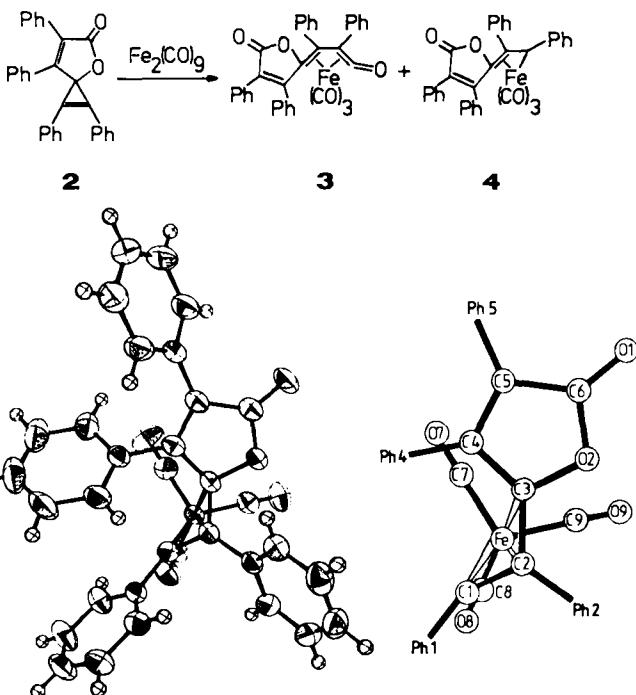
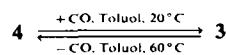


Fig. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

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^[7] und als Modellsystem für einen Teilschritt der Fischer-Tropsch-Synthese (Carben-Komplex → Keten-Komplex → Aldehyd/Alkohol)^[9] vorgeschlagen.

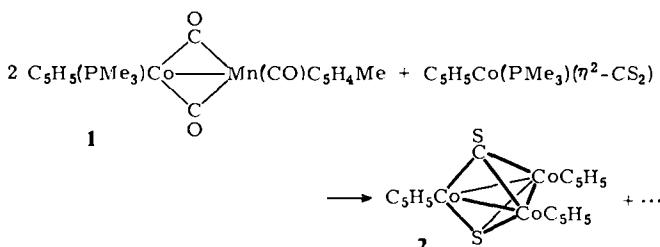
Eingegangen am 20. November 1981 [Z 7]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 477–482

- [1] G. Dettlaß, 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 μ_3 -CS-Brücke haben wir aus **1** und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)$ erhalten^[1a] und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert^[1b].

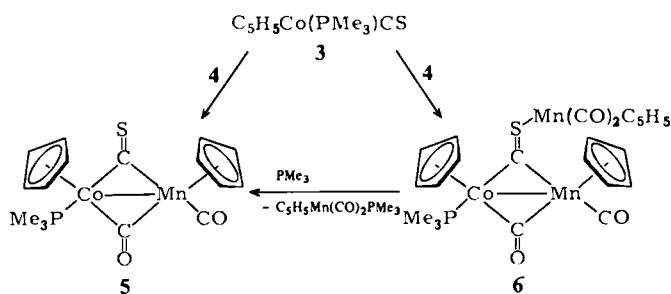


Die (Co—Mn)-Verbindung **1**, die als Synthesebaustein für **2** diente, ist vorteilhaft aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ und $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ herstellbar^[2]. Bei der analogen Umsetzung des Thiocarbonyl-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CS}$ **3**^[3] 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 [¹H-NMR in C_6D_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 (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 [¹H-NMR in C_6H_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

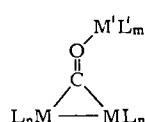
[*] Prof. Dr. H. Werner, O. Kolb
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Komplexe mit Kohlenstoffdisulfiden 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.



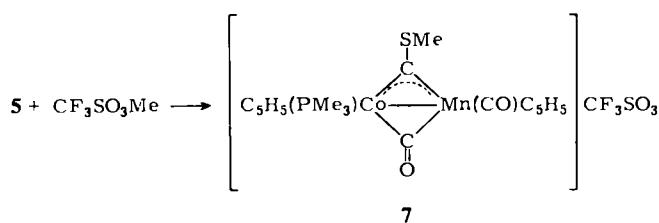
(PMe_3 ; d, $J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz); IR: $\nu(\text{CO}) = 1950, 1913, 1855, 1800 \text{ cm}^{-1}$ (in CS_2); $\nu(\text{CS}) = 1050 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol)] sowie auf dem Ergebnis der Reaktion mit PMe_3 (C_6H_6 , 60°C , 40 h), die ausschließlich zu 5 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ führt. Eine Spaltung der $\mu_2\text{-CX}$ -Brücken ($X = \text{O}, \text{S}$) in 5 findet unter diesen Bedingungen nicht statt.

Eine dreifach verbrückende Funktion ($\mu_2\text{-C},\eta^1\text{-S}$), wie sie der Thiocarbonylligand in 6 gegenüber drei Übergangsmetallatomen ausübt, ist für die CO-Gruppe nicht bekannt. Shriver et al.^[4] fanden, daß sich starke Lewis-Säuren wie BF_3 oder AlEt_3 an die Sauerstoffatome der $\mu_2\text{-CO}$ -Brücken in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) addieren können; die Elektrophilie entsprechender Übergangsmetall-Spezies wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5$ scheint für eine solche zusätzliche Koordination an einer $\mu_2\text{-CO}$ -Gruppe gemäß



jedoch nicht auszureichen. Bei der Umsetzung des mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ vergleichbaren $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CS}$ mit HgCl_2 bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{THF})]^+$ wurden entsprechende 1:1-Addukte isoliert, die vermutlich eine zu 6 analoge Struktur besitzen^[5].

Die hohe Nucleophilie des Schwefelatoms des Thiocarbonylbrücke in 5 zeigt sich nicht nur in der Addition von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$, sondern auch in der sehr rasch und quantitativ verlaufenden Methylierung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (C_6H_6 , 25°C , 5 min). Die spektroskopischen Daten des Komplexes 7, der einen verbrückenden Methylthiocarbin-Liganden enthält, sind mit unserem Strukturvorschlag in Einklang [¹H-NMR in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: $\delta = 5.52$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$; d, $J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz), 5.43 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$; s), 3.50 (SMe ; d, $J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz), 1.37 (PMe_3 ; d, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz); IR: $\nu(\text{CO}) = 1968, 1833 \text{ cm}^{-1}$ (in KBr)].



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

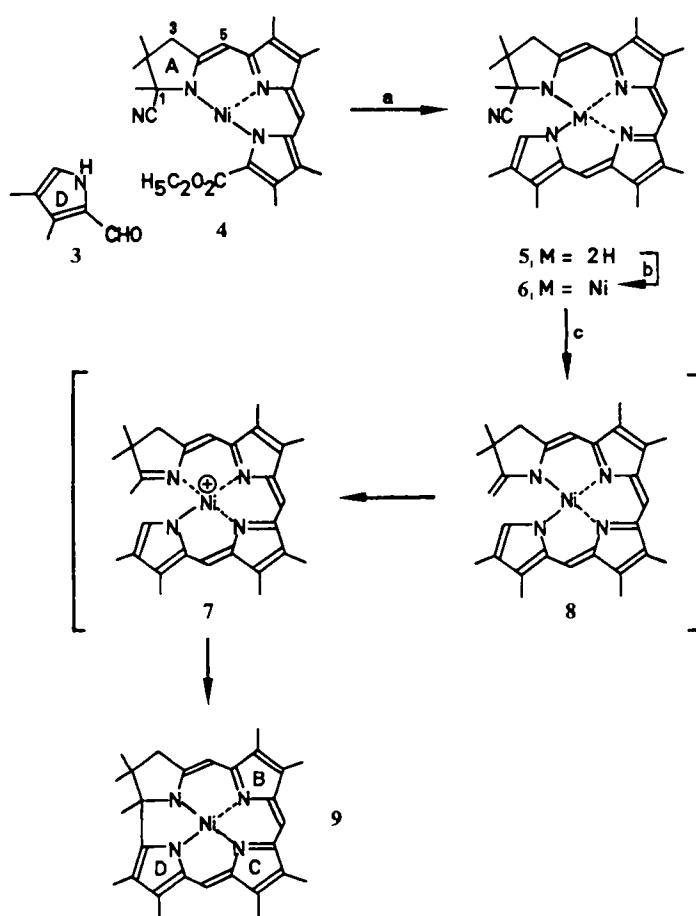
- [1] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1654.
- [2] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 211.
- [3] H. Werner, O. Kolb, *Angew. Chem.* 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 865.
- [4] A. Alich, N. J. Nelson, D. Strope, 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.

(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^[1]. Das Spektrum der Ringschlußreaktionen reicht von der photochemischen A→D-Cycloisomerisierung, einem Schlüsselschritt der Vitamin-B₁₂-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^[6]. Wir berichten über die Synthese eines entsprechenden geschützten Secocorrons 6 und dessen bequeme Cyclisierung zu 9 (Schema 1).



Schema 1. Reaktionsbedingungen: a: 1) 4 in Tetrahydrofuran (THF) + 100 eq KOH in $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (9:1), Rückfluß, unter Argon (Verseifung des Ethylesters), roh weiterverarbeitet; 2) + 2.5 eq 3 + 9 eq *p*-Toluolsulfinsäure in CHCl_3 , Rückfluß, unter Argon (50% kristallin). b: 4 eq $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 28.5 eq Natriumacetat in CH_3OH -THF (2:1), Raumtemperatur (69% kristallin). c: 1) 100 eq $\text{KO}t\text{Bu}$ in $t\text{-BuOH}$ (ent gast), 70°C , unter Argon; 2) KH_2PO_4 , H_2O , CH_2Cl_2 , Ausschütteln (73% kristallin). Ausgewählte UV/VIS-Daten: 6 (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.60$), 726 (4.35); 9 (CHCl_3) $\lambda = 405 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.56$), 765 (4.21).

Der Nickelkomplex 4^[7] bildet nach Hydrolyse unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Pyrrolcarbaldehyd 3^[8] 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.