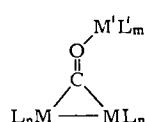


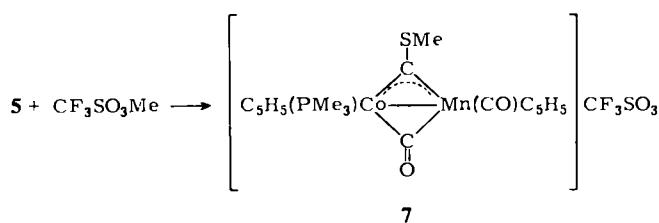
(PMe_3 ; d, $J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz); IR: $\nu(\text{CO}) = 1950, 1913, 1855, 1800 \text{ cm}^{-1}$ (in CS_2); $\nu(\text{CS}) = 1050 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol)] sowie auf dem Ergebnis der Reaktion mit PMe_3 (C_6H_6 , 60°C , 40 h), die ausschließlich zu 5 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ 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]

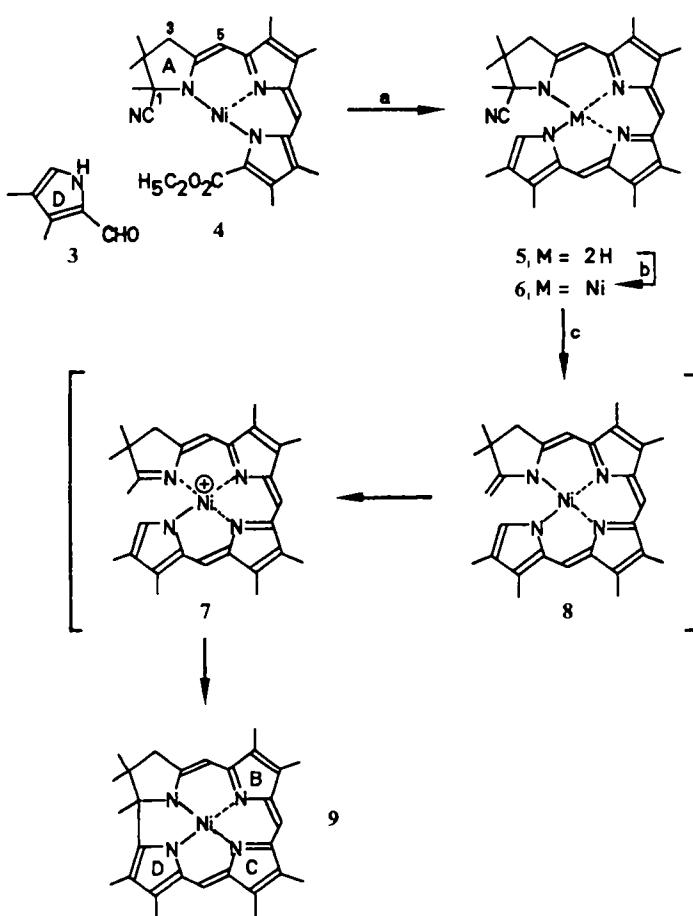
- [1] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1654.
- [2] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 211.
- [3] H. Werner, O. Kolb, *Angew. 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 KOtBu in $i\text{BuOH}$ (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.

komplexiert wird. Baseinduzierte Eliminierung der Cyangruppe zu **8** und anschließend höchstwahrscheinlich Protonierung^[2d, 9] der 1-Methylengruppe führen zu **7**, das cyclisiert und sich nach Deprotonierung in **9** umwandelt.

Eingegangen am 10. September 1981 [Z 9]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 499-505

- [1] A. Eschenmoser in B. Zagalak, W. Friedrich: *Vitamin B₁₂*, 3rd Eur. Symp., Zürich, de Gruyter, Berlin 1979, S. 89ff.
 - [2] c) C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 93* (1981) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 263; d) S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnert, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta 64* (1981) 1431.
 - [6] Bei der anaeroben Cyclisierung eines Secoporphyrinogens zu Nickel(II)-C,D-tetrahydrocorrinaten wird als Nebenprodukt (ca. 4%) ein B,C,D-Hexadehydrocorrinat beobachtet [2c].
 - [7] F. P. Montforts, *Angew. Chem. 93* (1981) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 778.
 - [8] G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones, *Aust. J. Chem. 17* (1964) 1022.
 - [9] V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 89* (1977) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 459.

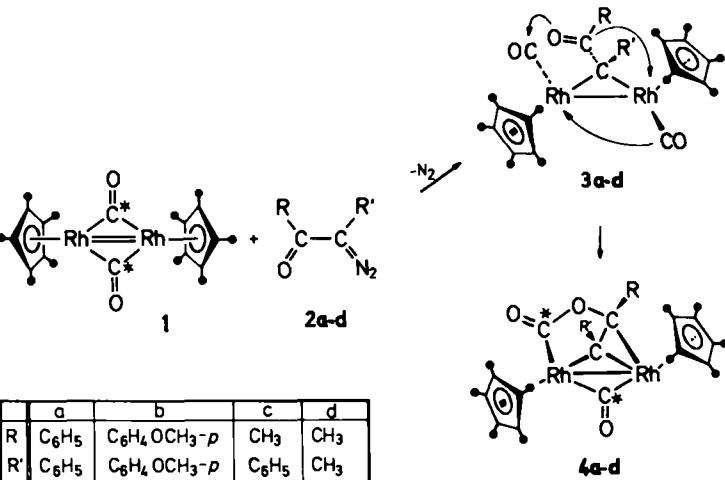
Die Cycloaddition Carbonyl-flankierter Methylen-Brücken – ein neues Syntheseverfahren für Metallacyclen**

*Von Christine Bauer, Ernst Guggolz,
Wolfgang A. Herrmann*, Gangolf Kriechbaum und
Manfred L. Ziegler*

Von Diazoalkanen ausgehende Carben-Additionen an Metall-Metall-Mehrfachbindungen führen in der Regel problemlos zu Dimetallacyclopropanen. Wir berichten über einen Ausnahmefall - die erste Cycloaddition von Ketocarbenen an eine koordinativ ungesättigte Carbonylmetall-Verbindung.

Nach früheren Befunden^[1, 5, 7, 10b] war zu erwarten, daß α -Diazoketone **2a-d** mit der Dirhodium-Verbindung **1** die Dimetallacyclopropane **3a-d** bilden. **1** und **2a-d** reagieren zwar bei -40 bis $+25^\circ\text{C}$ zügig unter quantitativer N_2 -Eliminierung, ergeben aber anstelle von **3a-d** ausschließlich deren neuartige Konstitutionsisomere **4a-d** (Reinausbeuten 80–95%). An **4a** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 2).

Fig. 2 zeigt, daß sich das von **2a** abgeleitete Ketocarbon über die herkömmliche μ,η^1 -Fixierung an die Rh=Rh-Bindung von **1** hinaus mit dem O-Atom an einen CO-Liganden addiert. Diese Bindung [C(1)—O(2)] vervollständigt einen fünfgliedrigen, nicht-planaren Metallacyclus. Zusätzlich wird das Keto-C-Atom C(3) an Rh(2) koordiniert, während die verbleibende CO-Gruppe die RhRh-Einfachbindung unsymmetrisch überbrückt. Trotz der praktisch gleichen, wie bei typischen μ -Methylen-dirhodium-Komplexen liegenden Abstände Rh(1)—C(4) (202.8(7) pm) und Rh(2)—C(4) (205.6(6) pm)^[5.7, 10b] erfüllt der Schnittwinkel θ (61.7°) zwischen dem Vektor Rh(1)—Rh(2) und der Ebene C(3), C(4), C(41) das Orthogonalitätskriterium dieser Verbindungsklasse nicht. Der Methylen-Charakter des von **2a** abgeleiteten Ketocarbens ist somit zugunsten der



Bildung einer π -olefinartigen Koordination von C(3) und C(4) an Rh(2) weitgehend verlorengegangen. – Durch ^{13}CO -Markierung ist sichergestellt, daß die Ketofunktionen von **2a-d** während der Synthese von **4a-d** ihre Identität bewahren.

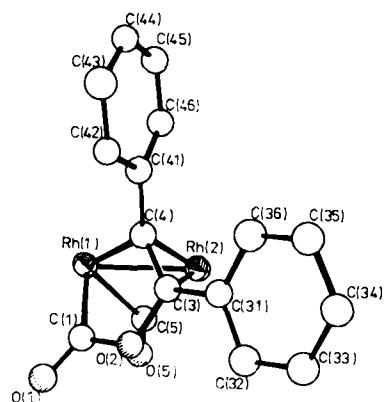
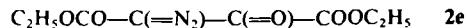


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **4a** (ohne die zentrisch gebundenen C₅Me₅-Liganden) im Kristall. - **4a:** IR (ν CO; cm⁻¹): 1813 vs, 1695 vs [THF]; 1815 vs, 1690 vs [KBr]. [¹³CO]-**4a** hat zusätzliche Banden bei 1773, 1655 [THF] bzw. 1770, 1645 [KBr]. - ¹H-NMR (90 MHz, 25°C, [D₆]THF, int. TMS): δ (CH₃) 1.52 (s, 30 H), δ (C₆H₅) 6.80–7.25 (m, 10 H). - ¹³C[¹H]-NMR (22.63 MHz, 30°C, CD₂Cl₂, ca. 45% ¹³CO-Anreicherung): δ (CH₃) 9.16, 8.51 (s); δ (C(CH₃)) 103.73, 109.83 (d; $J_{Rb,C} = 4.9$ Hz); δ (C₆H₅) 125.09, 126.41, 126.70, 127.85, 129.07, 137.5, 146.68; δ (C(4)) ≈ 169 (m); δ (C(1)) 190.82 (dt; $J_{Rb,C} = 52$ Hz); δ (C(5)) 227.17 (ABXY-System mit A=C(1), B=C(5), X, Y=Rh(I) bzw. Rh(2); $J_{Rb,C} = 58$ Hz). - FD-MS (aus Aceton): *m/z* 726 (Molekül-Ion). - Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von **4b** erscheinen auch die Signale der C(CH₃)₅- bzw. C₆H₅OCH₃-Protonen nichtäquivalent (δ 1.52, 1.53 bzw. 3.69, 3.87, Singulett).

Zum Aufbau der Metallacyclen **4a-d** über die μ -Methylen-Derivate **3a-d** müssen die folgenden Hürden überwunden werden: 1) Die Ketocarben-Gruppe von **2** und **3** darf nicht Teil eines starren Ringsystems sein, das keine Verdrillung der Ligandhälften um die Bindung C(3)—C(4) zuläßt. Ein Musterbeispiel ist **3** mit 1,3-Dioxoindan-2-yliden-Brücke, das selbst unter drastischen Bedingungen nicht intramolekular cyclisiert^[9]. - 2) Die Cyclisierung **3**→**4** erfordert Ketogruppen mit stark nucleophilen Sauerstoffatomen, wie ein Konkurrenzexperiment zeigt: Wirkt **2e** auf **1** ein, so addiert sich bei der Bildung von **4e** (Röntgen-



Strukturanalyse) ausschließlich das Keto-O-Atom, an den CO-Liganden, nicht aber ein Ester-O-Atom. Hiermit in Einklang bleiben Cycloadditionen der stabilen Komplexe $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Alkyl})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ aus.^[5, 7, 10b] Wie die

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann [+], Ch. Bauer, G. Kriechbaum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, E. Guggolz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[+] Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 25. Mitteilung der Reihe Übergangsmetall-Methylen-Komplexe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Chemischen Werken Hüls unterstützt. - 24. Mitteilung: [!].