

des Kations und des Anions verschiedene Konformationen einnehmen können.

Eingegangen am 24. Februar 1982 [Z 119]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1100-1107

- [1] S. Harkema, G. J. van Hummel, K. Daasvatn, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 368.
- [2] Komplexe von Harnstoff mit linearen Polyethern: W. Rasshofer, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* 1978, 309; G. Oepen, F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 512; U. Heimann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3034; F. Vögtle, G. Oepen, W. Rasshofer, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1577.
- [5] Neutronenstreuung: J. E. Worsham, W. R. Busing, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 572; Röntgenbeugung: S. Harkema, D. Feil, *ibid.* B 25 (1969) 589.
- [11] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, G. J. van Hummel, J. Geevers, D. N. Reinhoudt, *Acta Crystallogr. B*, im Druck.
- [16] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, J. Geevers, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 200.

Synthese neuartiger Iridium- und Rhodiumkomplexe mit Diphenylphosphinito- und Dimethylphosphito-Liganden**

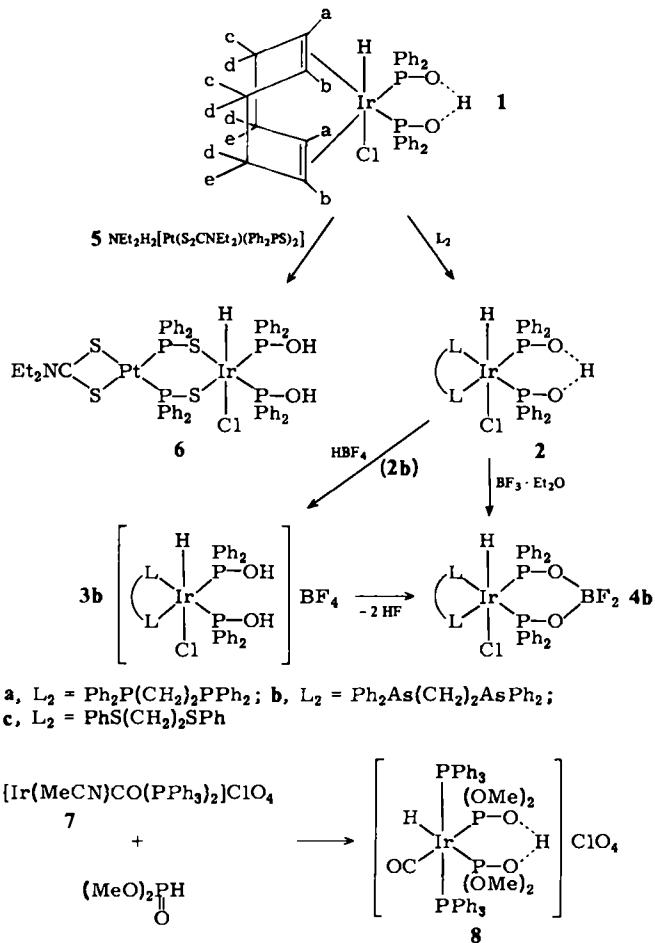
Von J. Andrew S. Duncan, David Hedden,
D. Max Roundhill, T. Anthony Stephenson*
und Malcolm D. Walkinshaw

Man kennt bereits einige Übergangsmetallverbindungen mit Liganden $R_2POHOPR_2$ ($R = Ph$, OMe, OEt), die H-Brücken enthalten^[1]; meist wurden Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe untersucht. Wir berichten nun über verwandte Iridium- und Rhodium-Verbindungen^[2].

Die Umsetzung von $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit Ph_2PCl im Überschuß führt in wäßrigem Methanol (1:7, v/v) bei Raumtemperatur (d. h. Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H} + \text{HCl}$) zum neutralen, monomeren Iridium(III)-Komplex **1**^[3]. In Lösung spaltet **1** schnell das Dien ab und bildet in Gegenwart zweizähniger Liganden L_2 mit hohen Ausbeuten Verbindungen **2a-c**, die nicht zu weiterer Abgabe von Liganden neigen. **2b** setzt sich mit HBF_4 zum kationischen Komplex **3b** um, der sich beim Wiederauflösen in CHCl_3 unter HF-Abspaltung schnell zu **4b** umlagert. **4b** kann auch aus **2b** und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erhalten werden. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß **1** mit der Platin-Spezies **5** den ungewöhnlichen Komplex **6**^[4] mit zwei verschiedenen Metallen ergibt. Auf diesem Weg sollten weitere derartige Verbindungen zugänglich sein.

Ähnlich setzte sich der Iridium-Komplex **7** mit $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ fast quantitativ zum kationischen Komplex **8** um, dessen Konfiguration $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurde.

Verwandte (dien)-Rhodium(I)-Verbindungen bilden dagegen mit $R_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ -Liganden unter leichtem Dien-Austausch andersartige Produkte. Darüber hinaus hängt die Art des Produkts z. B. der Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ mit Ph_2PCl im Überschuß in wäßrigem Methanol kritisch vom Verhältnis der Solventien ab. Bei niedrigem Wasser: Methanol-Gehalt (1:15, v/v) entstanden nur die wohlbekannten Kationen $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{POMe})_4]^+$ und $[\text{RhH}(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{POMe})_4]^+$,



die als PF_6 -Salze isoliert wurden^[5]. Bei höherem Wasser: Methanol-Gehalt (1:7, v/v), kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Zugabe von Salzen mit großen Kationen bilden sich die neuartigen zweikernigen anionischen Komplexe $M[\text{Rh}_2\text{Cl}_3(\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H})_2]$ ($M = \text{AsPh}_4$, $\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2)\text{P}$, Cs) mit drei Chloro-Brücken in hohen Ausbeuten. Im AsPh_4 -Salz (Fig. 1) sind die $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände von 2.4 Å in Einklang mit denen in anderen Komplexen mit symmetrischen H-Brücken^[1].

Bei Umsetzungen von Salzen des Typs $[\text{Rh}(\text{dien})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ mit H_2 und danach mit $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (Molverhältnis 1:2) ließen sich mehrere luftbeständige kationische Rhodium(I)-Komplexe $[\text{RhL}_2(\text{P}(\text{OMe})_2\text{OH})_2]\text{ClO}_4$ ($\text{L}_2 = 2 \text{ PPh}_3$, 2 PMePh_2 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) isolieren, in denen die *trikordinaten*

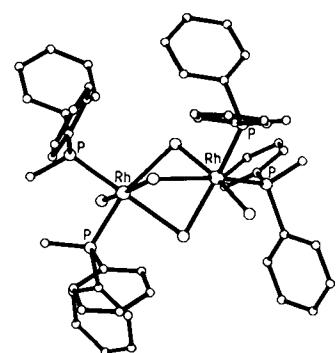


Fig. 1. Struktur des Anions von $\text{AsPh}_4[\text{Rh}_2\text{Cl}_3(\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H})_2]$ im Kristall. $\text{P} \bar{=} a = 12.157(4)$, $b = 16.191(5)$, $c = 20.523(8)$ Å, $\alpha = 96.02(3)$, $\beta = 99.88(2)$, $\gamma = 96.10(2)$, $U = 3926$ Å 3 , $Z = 2$. Verfeinerung bis $R = 0.084$, 4400 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$) mit $I > 2.5 \sigma(I)$, Rh-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, idealisierte Phenylringe; fehlgeordnete Solvensmoleküle (CH_2Cl_2) noch nicht vollständig verfeinert.

[*] Dr. T. A. Stephenson, Dr. M. D. Walkinshaw, J. A. S. Duncan
Department of Chemistry, University of Edinburgh
Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

Prof. D. M. Roundhill, D. Hedden
Department of Chemistry, Washington State University
Pullman, Washington (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Stipendium für J. A. S. D.), dem Petroleum Research Fund (Grant No. 11633AC3) und der NATO (Grant No. 1725) unterstützt. Wir danken Johnson-Matthey Ltd. (T. A. S.) und Engelhard (D. M. R.) für Leihgaben von RhCl_3 und IrCl_3 .

dinierte Form des Dimethylphosphit-Liganden stabilisiert ist.

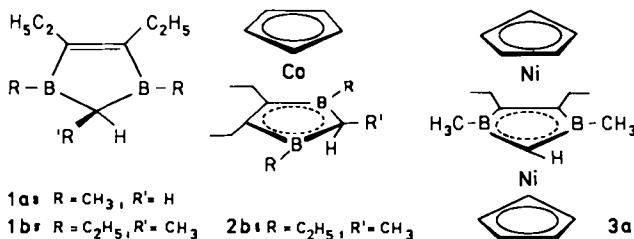
Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 122]

- [1] Siehe D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 263, zit. Lit.
 [2] Ältere Literatur: M. A. Bennett, T. R. B. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) C30; H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 301.
 [3] 1, ^{31}P [^1H]-NMR (CDCl₃, 301 K): δ = 48.2 (s); ^1H -NMR (CDCl₃, 301 K): δ = 10.3 (br, Ph₂POHOPPh₂); 7.00–8.00 (m, Ph), 4.95 (br, H_a), 3.77 (br, H_a), 2.65 (m, H_a), 2.50 (d, H_a), 2.10 (d, H_a), –15.2 (t, IrH); $^{2}\text{J}_{\text{PH}}$ = 12.0 Hz.
 [4] D. M. Anderson, E. A. V. Ebsworth, T. A. Stephenson, M. D. Walkinshaw, *Angew. Chem.* 93 (1981) 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 290.
 [5] L. M. Haines, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1685, 1693.

Synthese eines Pentadecker-Sandwichkomplexes**

Von Mark W. Whiteley, Hans Pritzkow,
 Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Aus Δ^4 -1,3-Diborolenen 1 und η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt entstehen die Komplexe 2^[1] mit einem pentakoordinierten Kohlenstoff- und einem axialen Wasserstoffatom. Dieser neuartige Sandwichtyp eignet sich zur Synthese von Mehrkernkomplexen^[1,2], da das in 2 formal vorliegende Dianion 1²⁻ analog zum isoelektronischen Cyclopentadien mit Carbonylmetallkomplexen unter H-Eliminierung reagiert. Wir berichten hier über den gezielten Aufbau des CO-verbrückten Vierkernkomplexes 4b und dessen Umsetzung mit 1a zum Pentadeckerkomplex 5b.

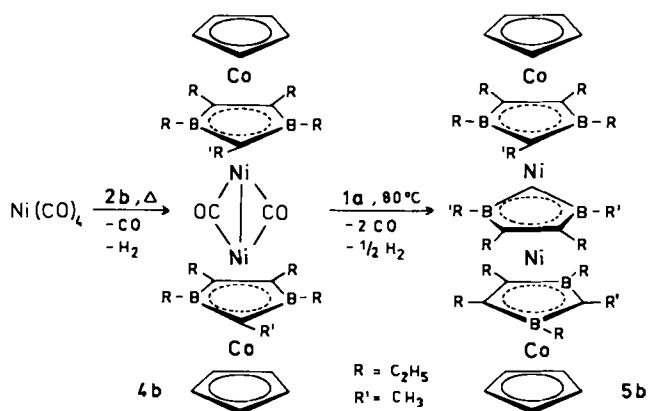


Beim Erhitzen von 2b und Tetracarbonylnickel in Toluol auf 80°C bildet sich rotviolettes, diamagnetisches 4b^[3] [δ ^{1H(C₆D₆)]: 4.07 (s, 5), 2.2 (m, 2), 2.1 (m, 2), 1.78 (s, 3), 1.5 (m, 4), 1.4 (m, 6), 1.20 (t, 6); δ ^{11B: 14.8; MS (FD): m/z 798 (M^+ , 100% rel. Int.); IR: ν_{CO} = 1852 cm⁻¹ (in Petrolether); Ausbeute 88%; Fp = 256–258°C]. Mit 58 Valenzelektronen (VE) ist 4b das elektronische und chemische Analogon zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$, von dem man formal durch Einschiebung zweier 12VE-Fragmente 1,3-Diborolenylcobalt in die C₅H₅–Ni-Bindungen zu 4b gelangt.}}

Ebenso wie 1a mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ zum 33VE-Tripeldecker 3a reagiert^[4], eliminiert 1a die CO-Brücken in 4b unter Bildung von 5b. Dieses erste Beispiel der Pentadecker-Sandwichkomplexe ist mit 57 VE paramagnetisch [δ ^{1H(D₈-THF): 30.8, 14.6, 7.7, 6.6, 5.7, 3.8, 3.1, 2.4, –3.5, –4.6,}

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. M. W. Whiteley, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 1. Mitteilung über Oligodecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt. Wir danken Dr. S. Berger und Dr. K. Steinbach, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, sowie Dr. P. Kunzelmann und G. Rissmann, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, für NMR- und Massenspektren. M. W. W. dankt der Royal Chemical Society, London, für ein Stipendium.



–58.9, –60.6; MS (FD): m/z 889 (M^+ , 100% rel. Int.); Ausbeute 45%; Fp = 182–185°C].

Als Nebenprodukt entsteht dabei auch der unsymmetrische 30VE-Tripeldecker-Sandwichkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b}\cdot)\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, in dem 1a· bzw. 1b· die Liganden 1a bzw. 1b nach H-Eliminierung bedeuten [MS (FD): m/z 518 (M^+ , 100% rel. Int.); Ausbeute 7%; Fp = 89–91°C].

Die Konstitution von 5b geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor. Die ^1H -NMR-Spektren von 5b und 5b^o (erzeugt durch Reduktion von 5b mit Kalium in [D₈]-Tetrahydrofuran) und von Gemischen beider Spezies verhalten sich völlig analog wie die des Tripeldeckerkomplex-Paars 3a/3a^o^[4], jedoch bleiben die äußeren Cyclopentadienylliganden in 5b fast unbeeinflusst vom Paramagnetismus. Es gilt also die gleiche Analogie zwischen 3a und 5b wie zwischen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ und 4b.

Die Röntgen-Strukturanalyse [Kristalldaten von 5b: Raumgruppe P2₁/c, a = 18.411(3), b = 14.411(2), c = 18.860(2) Å, β = 116.93(9)°, V = 4461.3 Å³, Z = 4; 4553 Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$), Syntex R3 (Mo_{Kα}-Strahlung, θ -Scan), R = 0.052 (ohne H-Atome, anisotrope Temperaturfaktoren)] bestätigt die Pentadecker-Struktur. Zwei benachbarte 1,3-Diborolenyl-Liganden sind wie in analogen Tetradekern^[2] zueinander *trans*-angeordnet, der dritte ist um ca. 70° gedreht. Die Abstände der besten Ringebenen zu den Metallzentren betragen 1.69, 1.69 [(C_5H_5) –Co], 1.61, 1.63 [$(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ –Co], 1.73, 1.73, 1.75, 1.73 [$(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ –Ni]; Ni · · · Ni 3.48 Å.

Eingegangen am 22. Januar 1982 [Z 126]

- [1] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 148.
 [2] W. Siebert, J. Edwin, H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 149.
 [3] Erstmals aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b}\cdot)\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)$ [4] ($\text{1b}\cdot \triangleq \text{1b}$ nach H-Eliminierung) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Mesitylen, 150°C) in Spuren erhalten: J. Edwin, W. Siebert, unveröffentlicht.
 [4] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301; F. H. Köhler, U. Zenneck, J. Edwin, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 137.

Einfacher Syntheseweg zu 7,7-Dimethyl-6-methylentricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undec-9-en und Sesquiterpenen vom Zizäen-Typ**

Von H. M. R. Hoffmann, Rolf Henning und
 Olgierd R. Lalko*

Zizäen 5b und seine Derivate 5c–e sind wichtige Riechstoffe aus Vetiveröl sowie auch als Insektenabwehrstoffe

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, R. Henning, Dr. O. R. Lalko
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. G. Ohloff für eine Probe Zizansäure 5d.