

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\*\*

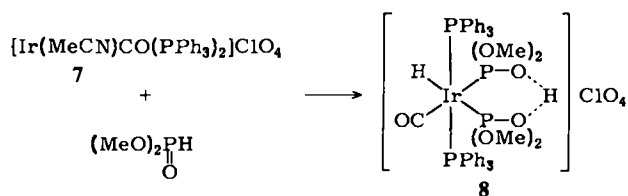
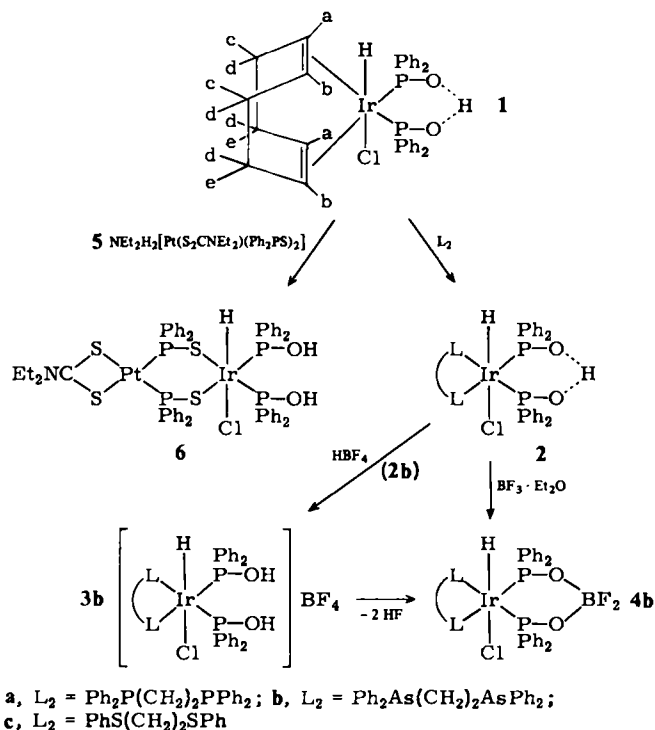
Von J. Andrew S. Duncan, David Hedden,  
D. Max Roundhill, T. Anthony Stephenson\*  
und Malcolm D. Walkinshaw

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

Die Umsetzung von  $[IrCl(cod)]_2$  ( $cod = 1,5$ -Cyclooctadien) mit  $Ph_2PCl$  im Überschuß führt in wäßrigem Methanol (1 : 7, v/v) bei Raumtemperatur (d. h. Umsetzung mit  $Ph_2P(O)H + HCl$ ) zum neutralen, monomeren Iridium(III)-Komplex **1**<sup>[3]</sup>. In Lösung spaltet **1** schnell das Dien ab und bildet in Gegenwart zweizähliger 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  $BF_3 \cdot Et_2O$  erhalten werden. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß **1** mit der Platin-Spezies **5** den ungewöhnlichen Komplex **6**<sup>[4]</sup> mit zwei verschiedenen Metallen ergibt. Auf diesem Weg sollten weitere derartige Verbindungen zugänglich sein.

Ähnlich setzte sich der Iridium-Komplex **7** mit  $(MeO)_2P(O)H$  fast quantitativ zum kationischen Komplex **8** um, dessen Konfiguration  $^1H$ -NMR-spektroskopisch ermittelt wurde.

Verwandte (dien)-Rhodium(I)-Verbindungen bilden dagegen mit  $R_2P(O)H$ -Liganden unter leichtem Dien-Austausch andersartige Produkte. Darüber hinaus hängt die Art des Produkts z. B. der Reaktion von  $[RhCl(cod)]_2$  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  $[Rh(Ph_2POMe)_4]^+$  und  $[RhH(Cl)(Ph_2POMe)_4]^+$ ,



die als  $PF_6$ -Salze isoliert wurden<sup>[5]</sup>. 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  $[M[Rh_2Cl_3\{(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}_2\}]]$  ( $M = AsPh_4, Ph_3(PhCH_2)_3P, Cs$ ) mit drei Chloro-Brücken in hohen Ausbeuten. Im  $AsPh_4$ -Salz (Fig. 1) sind die  $O \cdots O$ -Abstände von 2.4 Å in Einklang mit denen in anderen Komplexen mit symmetrischen H-Brücken<sup>[1]</sup>.

Bei Umsetzungen von Salzen des Typs  $[Rh(\text{dien})L_2]ClO_4$  mit  $H_2$  und danach mit  $(MeO)_2P(O)H$  (Molverhältnis 1 : 2) ließen sich mehrere luftbeständige kationische Rhodium(I)-Komplexe  $[RhL_2(P(OMe)_2OH)_2]ClO_4$  ( $L_2 = 2 PPh_3, 2 PMePh_2, Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ ) isolieren, in denen die trikoor-

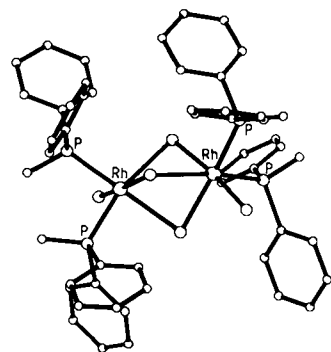


Fig. 1. Struktur des Anions von  $AsPh_4[Rh_2Cl_3\{[(Ph_2PO)_2H]_2\}]$  im Kristall.  $P1$ :  $a = 12.157(4)$ ,  $b = 16.191(5)$ ,  $c = 20.523(8)$  Å,  $\alpha = 96.02(3)^\circ$ ,  $\beta = 99.88(2)^\circ$ ,  $\gamma = 96.10(2)^\circ$ ,  $U = 3926$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Verfeinerung bis  $R = 0.084$ , 4400 unabhängige Reflexe ( $MoK\alpha$ ) 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  $IrCl_3$ .

dierte Form des Dimethylphosphit-Liganden stabilisiert ist.

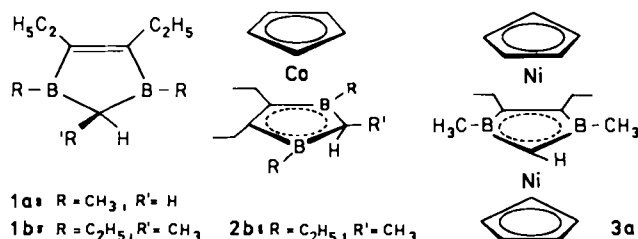
Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 122]

- [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]  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 301 K):  $\delta = 48.2$  (s);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 301 K):  $\delta = 10.3$  (br,  $\text{Ph}_2\text{POHOPPh}_2$ ); 7.00–8.00 (m, Ph), 4.95 (br,  $\text{H}_a$ ), 3.77 (br,  $\text{H}_b$ ), 2.65 (m,  $\text{H}_d$ ), 2.50 (d,  $\text{H}_c$ ); 2.10 (d,  $\text{H}_e$ ), –15.2 (t, IrH;  $^2J_{\text{PH}} = 12.0$  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\*\*

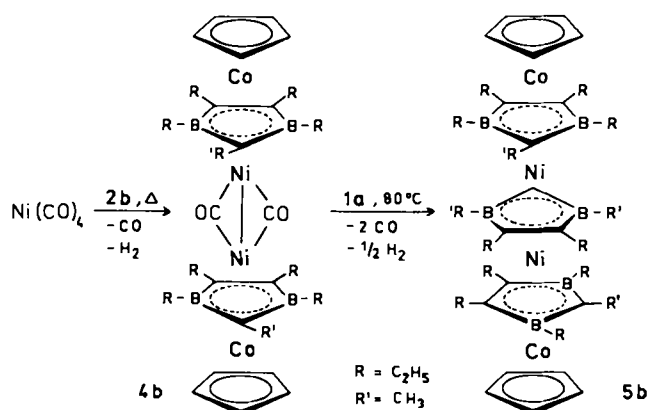
Von Mark W. Whiteley, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert\*

Aus  $\Delta^4$ -1,3-Diborolenen **1** und  $\eta^5$ -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt entstehen die Komplexe **2**<sup>[1]</sup> mit einem pentakkoordinierten Kohlenstoff- und einem axialen Wasserstoffatom. Dieser neuartige Sandwichtyp eignet sich zur Synthese von Mehrkernkomplexen<sup>[1,2]</sup>, da das in **2** formal vorliegende Dianion **1**<sup>2-</sup> analog zum isoelektronischen Cyclopentadien mit Carbonylmittelkomplexen 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 rotviolett, diamagnetisches **4b**<sup>[3]</sup> [ $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 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);  $\delta^1\text{B}$ : 14.8; MS (FD):  $m/z$  798 ( $M^+$ , 100% rel. Int.); IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1852 \text{ cm}^{-1}$  (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 Einschub zweier 12VE-Fragmente 1,3-Diborolenylcobalt in die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ni-Bindungen zu **4b** gelangt.

Ebenso wie **1a** mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$  zum 33VE-Tripel-decker **3a** reagiert<sup>[4]</sup>, eliminiert **1a** die CO-Brücken in **4b** unter Bildung von **5b**. Dieses erste Beispiel der Pentadecker-Sandwichkomplexe ist mit 57 VE paramagnetisch [ $\delta^1\text{H}(\text{D}_8\text{-THF})$ : 30.8, 14.6, 7.7, 6.6, 5.7, 3.8, 3.1, 2.4, –3.5, –4.6,



–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-Tripel-decker-Sandwichkomplex  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b})\text{Ni}(\text{1a})]$ , 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5b** und **5b**<sup>+</sup> (erzeugt durch Reduktion von **5b** mit Kalium in  $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) und von Gemischen beider Spezies verhalten sich völlig analog wie die des Tripel-deckerkomplex-Paares **3a/3a**<sup>+</sup><sup>[4]</sup>, 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  $P2_1/c$ ,  $a = 18.411(3)$ ,  $b = 14.411(2)$ ,  $c = 18.860(2)$  Å,  $\beta = 116.93(9)^\circ$ ,  $V = 4461.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; 4553 Reflexe ( $I \geq 2\sigma_I$ ), Syntax R3 ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\theta$ -Scan),  $R = 0.052$  (ohne H-Atome, anisotrope Temperaturfaktoren)] bestätigt die Pentadecker-Struktur. Zwei benachbarte 1,3-Diborolenyl-Liganden sind wie in analogen Tetradeckern<sup>[2]</sup> zueinander *trans*-angeordnet, der dritte ist um ca. 70° gedreht. Die Abstände der besten Ringebenen zu den Metallzentren betragen 1.69, 1.69  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$ , 1.61, 1.63  $[(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{Co}]$ , 1.73, 1.73, 1.75, 1.73  $[(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{Ni}]$ ; 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  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)$  [4]  $(\text{1b} \rightleftharpoons \text{1b}$  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-methyltricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undec-9-en und Sesquiterpenen vom Zizaen-Typ\*\*

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

Zizaen **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 1 B, 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**.

[\*] 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. dankt der Royal Chemical Society, London, für ein Stipendium.