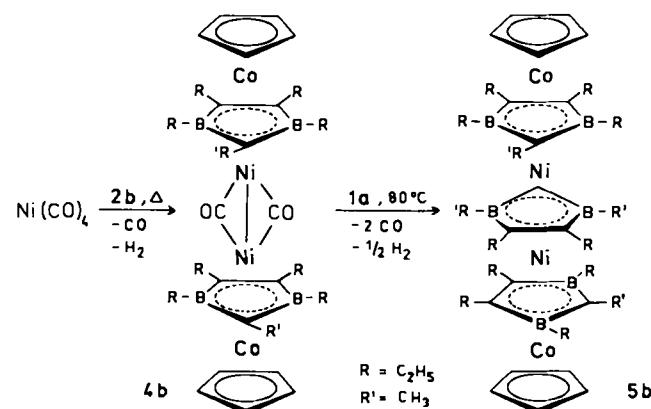


dinierte Form des Dimethylphosphit-Liganden stabilisiert ist.

Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 122]

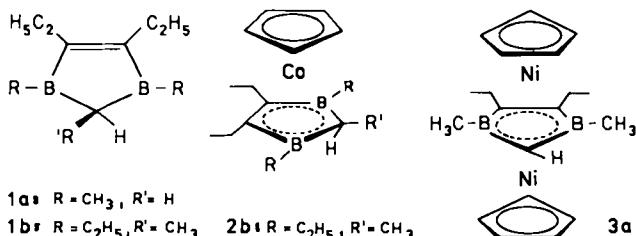
- [1] Siehe D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 263, zit. Lit.
- [2] Ältere Literatur: M. A. Bennett, T. R. B. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) C30; H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 301.
- [3] 1, ^{31}P - ^1H -NMR (CDCl_3 , 301 K): $\delta = 48.2$ (s); ^1H -NMR (CDCl_3 , 301 K): $\delta = 10.3$ (br, $\text{Ph}_2\text{POHOPPh}_2$); 7.00–8.00 (m, Ph), 4.95 (br, H_d), 3.77 (br, H_d), 2.65 (m, H_d), 2.50 (d, H_d), 2.10 (d, H_d), –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 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 2^{2-} analog zum isoelektronischen Cyclopentadien mit Carbonylmakomplexen 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] [$\delta^1\text{H}$ (C_6D_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); $\delta^{11}\text{B}$: 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 Einschiebung zweier 12VE-Fragmente 1,3-Diborolenylcobalt in die C_5H_5 -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 [$\delta^1\text{H}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$): 30.8, 14.6, 7.7, 6.6, 5.7, 3.8, 3.1, 2.4, –3.5, –4.6,

[*] 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 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b-})\text{Ni}(\text{1a-})]$, 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 ^1H -NMR-Spektren von 5b und 5b^o (erzeugt durch Reduktion von 5b mit Kalium in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) und von Gemischen beider Spezies verhalten sich völlig analog wie die des Tripeldeckerkomplex-Paares 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 $P2_1/c$, $a = 18.411(3)$, $b = 14.411(2)$, $c = 18.860(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116.93(9)^\circ$, $V = 4461.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; 4553 Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$), Syntex R3 (Mo $\text{K}\alpha$ -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 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{1b-})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)$ [4] ($\text{1b-} \triangleq \text{1b}$ 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 Zizänen-Typ**

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

Zizänen 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.