

dierte Form des Dimethylphosphit-Liganden stabilisiert ist.

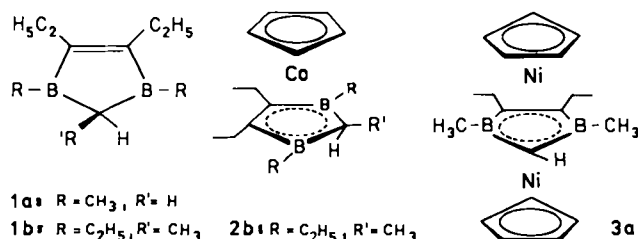
Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 122]

- [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] $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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_a), 3.77 (br, H_b), 2.65 (m, H_d), 2.50 (d, H_c); 2.10 (d, H_e), –15.2 (t, ^1H); $^2J_{\text{PH}} = 12.0$ 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**

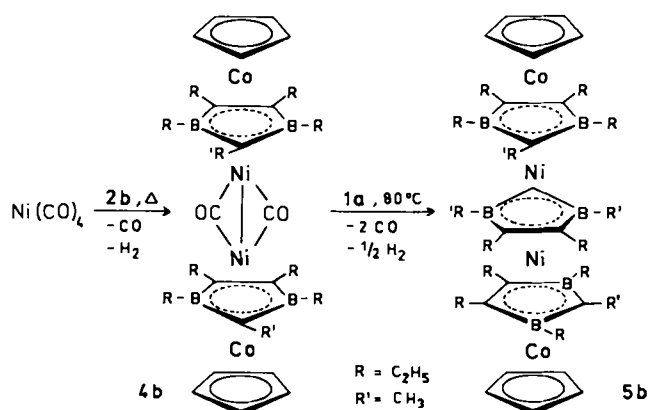
Von Mark W. Whiteley, Hans Pritzkow,
Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Aus Δ^4 -1,3-Diborolenen **1** und η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt entstehen die Komplexe **2**^[1] mit einem pentakkoordinierten Kohlenstoff- und einem axialen Wasserstoffatom. Dieser neuartige Sandwichtyp eignet sich zur Synthese von Mehrkernkomplexen^[1,2], da das in **2** formal vorliegende Dianion **1**^{2–} 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**^[3] [$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 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 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-Tripel-decker **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,



–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 ^1H -NMR-Spektren von **5b** und **5b**⁺ (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**⁺^[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 $P2_1/c$, $a = 18.411(3)$, $b = 14.411(2)$, $c = 18.860(2)$ Å, $\beta = 116.93(9)^\circ$, $V = 4461.3$ Å³, $Z = 4$; 4553 Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$), Syntax R3 (MoK_α -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 Tetradeckern^[2] 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^{1,5}]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.