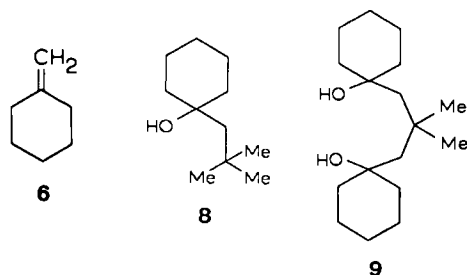


Versuche zur analogen Herstellung von **3a** und **4a** liefern nur indirekte Beweise für die Bildung der Metallacyclobutane in niedriger Ausbeute: Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Brom ergibt **2a** (<1 bis 5%) und größere Anteile 1,2,3-Tribrompropan, die auf die Anwesenheit einer durch  $\beta$ -Wasserstoff-Abspaltung entstandenen Allylmetallverbindung hinweisen.

In Übereinstimmung mit Berechnungen<sup>[9]</sup> nimmt die Stabilität der Metallacyclobutane von den Titan- zu den Hafnium-Verbindungen zu: Die Halbwertszeiten der 2,2-Dimethyl-derivate betragen ca. 1–2 h (**3b**), 3 h (**4b**) und 9 d (**5b**). Bemerkenswert ist, daß **4a**, **4b** und **5b** bisher nicht beschrieben wurden; vermutlich sind sie auf dem für Titanacyclobutane beschriebenen Weg<sup>[1]</sup> nicht zugänglich.



**3b**, **4b** und **5b** zeigen überraschende Unterschiede im chemischen Verhalten: Bei Umsetzung mit Cyclohexanon (Diethylether, 0 °C) entsteht aus **3b** nur **6**; aus **4b** werden neben Spuren von **6** als Hauptprodukte **8** und **9** im Verhältnis 45:55 gebildet, und aus **5b** wird nur **8** erhalten. Wir nehmen an, daß **3b** zu einem Metall-Carben-Komplex (und Isobuten) fragmentiert<sup>[18]</sup>, der mit Cyclohexanon nach Art der Wittig-Reaktion zu **6** reagiert. Bei **4b** und **5b** findet hingegen eine normale Addition der Metallalkylverbindung an die Carbonylgruppe statt; die Unterschiede im Reaktionsverhalten von **4b** und **5b** bedürfen noch weiterer Klärung.

Eingegangen am 25. Oktober,  
in veränderter Fassung am 2. Dezember 1982 [Z 185]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 234–242

- [1] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6876; J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *ibid.* 103 (1981) 7358.  
[9] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 297, 448, zit. Lit.  
[15] a) J. W. F. L. Seetz, F. A. Hartog, H. P. Böhm, C. Blomberg, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1497; b) J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6848.  
[18] R. H. Grubbs et al., zitiert in *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 16, S. 34.

### Synthese und Strukturbestimmung von [AsPh<sub>4</sub>][Ru<sub>6</sub>H(μ-O=CNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(CO)<sub>14</sub>]·Me<sub>2</sub>C=O; ein cyclisches Hydrido-Hexametall-Anion\*\*

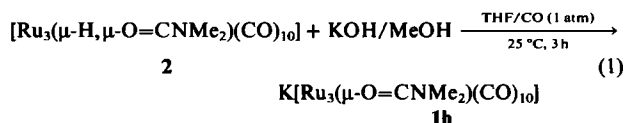
Von Neil M. Boag, Carolyn B. Knobler und  
Herbert D. Kaesz\*

Wir beabsichtigten, Einkristalle mit dem Triruthenium-Anion [Ru<sub>3</sub>(μ-O=CNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>]<sup>–</sup> zu untersuchen.

[\*] Prof. Dr. H. D. Kaesz, Dr. N. M. Boag, Dr. C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California  
Los Angeles, CA 90024 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation (H. D. K.) und durch eine NATO-SERC-Fellowship (N. M. B.) unterstützt.

Durch Umsetzung von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit C(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> erhielten wir zwar quantitativ das Hexamethylguanidiniumsalz **1a** dieses Anions<sup>[1]</sup>, doch eigneten sich die Kristalle nicht zur Röntgen-Strukturanalyse. Wir versuchten nun, das Kaliumsalz **1b** durch Deprotonierung des neutralen Vorläufers **2** zu gewinnen.



Das Salz **1b** ist ein bequemes Edukt für Metathese-Reaktionen. Bei seiner Synthese müssen jedoch die in Gl. (1) angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da die Zersetzung von **2** – höchstwahrscheinlich durch Angriff von OH<sup>–</sup> am C-Atom des koordinierten CO – mit der gewünschten Deprotonierung konkurriert. Bei schneller Zugabe der Base entsteht eine dunkle, mikrokristalline Verunreinigung, deren Tetraphenylarsoniumsalz sich als die Titelverbindung **3** erwies. Wir konnten **3** mit 45% Ausbeute einfach durch Zusatz der Base zu einer siedenden Lösung von **2** in Tetrahydrofuran (THF) bei Abwesenheit von CO und Zugabe von AsPh<sub>4</sub>Cl erhalten.

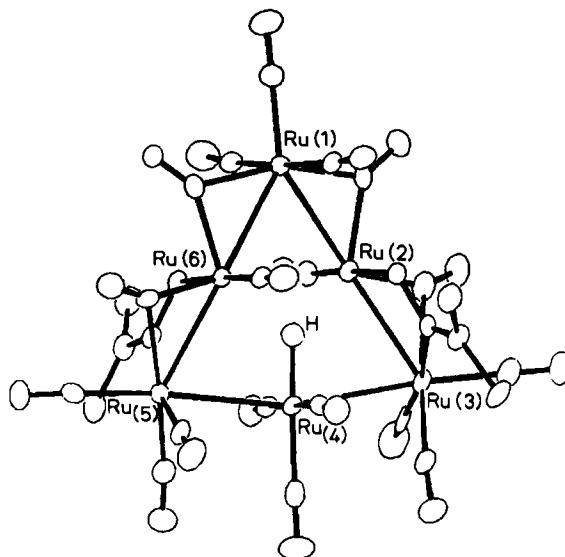


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des sechskernigen Anions der Titelverbindung **3** im Kristall.

Die Kristallstruktur von **3** (Fig. 1) wurde aus den bei –156 °C gesammelten Daten abgeleitet. Im sechsgliedrigen gefalteten Metallring gibt es zwei Ebenen, die einander schneiden: Ru<sub>2</sub>, Ru<sub>4</sub> und Ru<sub>6</sub> definieren die eine, Ru<sub>1</sub>, Ru<sub>3</sub> und Ru<sub>5</sub> die andere. Auf ihrer Schnittlinie (Ru<sub>1</sub>...Ru<sub>4</sub>) befindet sich ein H-Atom, und zwar innerhalb des Metallringes; der Abstand zu Ru<sub>4</sub> beträgt 1.50(11) Å und der mittlere Abstand zu Ru<sub>2</sub> sowie Ru<sub>6</sub> 2.07 Å.

Ein sechsgliedriger Metallring ohne transanuläre Bindungen erreicht mit 96 (6 × 16) Valenzelektronen eine abgeschlossene Schale. Ein vor kurzem beschriebener planarer Hexametallcluster, Os<sub>6</sub>(CO)<sub>17</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, enthält 90 Valenzelektronen; eine abgeschlossene Schale wird formal dadurch erreicht, daß sich im Sechsering ein Dreiering mit drei 2.834–2.848 Å langen Metall-Metall-Bindungen bildet. Das komplexe Anion der Titelverbindung enthält nun 92 Valenzelektronen, von denen sechs den beiden O=CNMe<sub>2</sub>-Brücken entstammen; hier sind somit zwei Me-

tall-Metall-Bindungen quer über den Ring erforderlich. Im „inneren Dreieck“ sind die Ru–H–Ru-Abstände etwa 0.3 Å länger als bei anderen Verbindungen dieser Art (Ru2–Ru6 3.242(2), Ru4–Ru2 3.226(2) und Ru4–Ru6 3.213(2) Å). Dies scheint ein Kompromiß zwischen dem Zwang zur Auffüllung der Valenzschale und den Kräften zu sein, die die enge Annäherung von je zwei Ecken des zentralen Dreiecks verhindern.

Eingegangen am 25. Oktober,  
in erweiterter Fassung am 16. Dezember 1982 [Z 86]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 198–209

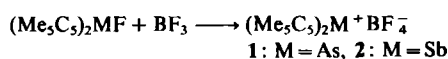
- [1] A. Mayr, Y. C. Lin, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1704.
- [2] R. J. Goudsmith, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640.

## Synthese und Struktur von Metallocen-Kationen der 5B-Elemente Arsen und Antimon

Von Peter Jutzi\*, Thomas Wippermann, Carl Krüger und  
Hans-Jürgen Kraus

Die Existenz kationischer, mit den 4B-Metallocenen  $(R_5C_5)_2M$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ ) isoelektronischer  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Komplexe  $(R_5C_5)_2M^+$  ( $M = 5B\text{-Element}$ ) ist durch NMR-spektroskopische Befunde<sup>[1]</sup> sowie durch theoretische Betrachtungen<sup>[1b]</sup> nahegelegt worden. Wir konnten nun erstmals solche „Metallocenium“-Ionen als Tetrafluoroborate isolieren und an einem Beispiel die Kristallstruktur bestimmen.

Bei der Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)fluorarsan bzw. -stiban<sup>(2)</sup> mit Bortrifluorid bzw. Bortrifluorid-Diethylether in Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird unter Fluorid-Abstraktion das entsprechende Bis(pentamethylcyclopentadienyl)element-Kation gebildet.



Die in Hexan schwerlöslichen Salze **1** bzw. **2** lösen sich gut in polaren, aprotischen Solventien und sind aus Dichlormethan als gelbe bzw. orange Kristalle erhältlich, deren Identität durch analytische und spektroskopische Daten gesichert ist.

Während die NMR-Spektren<sup>[3]</sup> von **1** und **2** in Lösung auf dynamische Strukturen hinweisen, zeigt die an **1** durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup>, daß im Kation die Cyclopentadienyl-Liganden an das Zentralatom nicht ideal *pentahapto*-gebunden sind; vielmehr wird eine Verzerrung in Richtung *di*- und *trihapto*-Koordination beobachtet (vgl. in Fig. 1 sowohl die entsprechenden Bindungslängen als auch die Abwinkelung von fünf Methylgruppen aus der Ringebene nach außen (C6: 12°, C7: 3.8°, C10: 3.2°; C17: 9.7°, C18: 10.3°). Eine derartige Abweichung von der idealen *pentahapto*-Struktur hatte sich beim Decamethylstannocen bereits angedeutet<sup>[5]</sup>. Die beiden Cyclopentadienylringe in **1** sind wie erwartet nicht coplanar, der Winkel zwischen ihnen beträgt 36.5°.

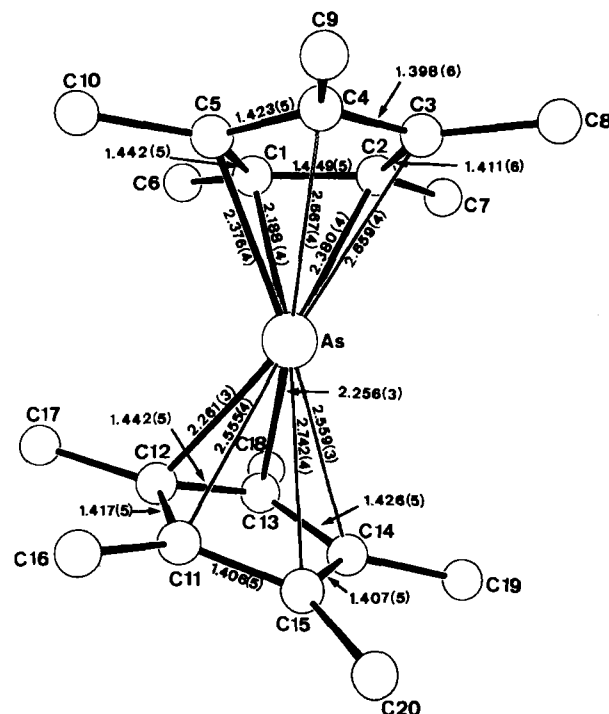


Fig. 1. Struktur des Kations von 1 im Kristall.

Für die Stabilität solcher Kationen ist die Wahl des Anions ausschlaggebend: Mit  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{BCl}_4^-$ ,  $\text{BBR}_4^-$  oder  $\text{SbCl}_6^-$  als Gegenion entziehen sie sich der Isolierung.

Eingegangen am 25. Oktober 1982 [Z 187]

- [1] a) P. Jutzi, F. Kohl, H. Saleske, A. Seufert, *IX. Int. Conf. Organomet. Chem.*, Dijon 1979, *Abstr. A* 38; b) S. G. Baxter, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5572; S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharum, C. A. Stewert, *ibid.* **104** (1982) 4064.
- [2] P. Jutzi, T. Wippermann, unveröffentlicht.
- [3] 1: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ(CH<sub>3</sub>) = 2.20 (s); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ(CH<sub>3</sub>) = 9.8 (s), δ(C-Ring) = 129.8 (s); <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O ext.): δ(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) = -0.6; <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int.): δ(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) = 9 (s). - 2: <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) = 2.22 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) = 10.5 (s), δ(C-Ring) = 127.4 (s); <sup>11</sup>B-NMR: δ(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) = -0.9 (s); <sup>19</sup>F-NMR: δ(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) = 12 (s).
- [4] Strukturformel: P<sub>2</sub>/n, a = 13.1946(7), b = 12.4792(6), c = 13.1980(9) Å, β = 104.349(4)°, V = 2105.4 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.363 g cm<sup>-3</sup>, Z = 4; Reflexe: 4314, davon beobachtet 3636 (I > 2σ(I)), verfeinerte Parameter: 235, R = 0.047, R<sub>w</sub> = 0.067. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50293, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* **113** (1980) 757.

## Einfache Herstellung und Stabilisierung von 2-trans-4,7 : 10,13-Diepoxy[15]annulenon

Von Haru Ogawa\*, Tadashi Inoue, Taiji Imoto,  
 Izumi Miyamoto, Hidefumi Kato und Yōichi Taniguchi

Das 2-*trans*-[15]Annulenon 4 mit zwei Sauerstoffbrücken ist zwar hergestellt worden<sup>(11)</sup>, konnte aber aufgrund seiner Zersetzlichkeit nicht untersucht werden. Wir berich-

**[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, T. Wippermann**  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
Dr. C. Krüger, Dr. H.-J. Kraus  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[\*] Prof. Dr. H. Ogawa, T. Inoue, Prof. Dr. T. Imoto  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University 62  
Maidashi, Fukuoka 812 (Japan)  
I. Miyamoto, Dr. H. Kato, Prof. Dr. Y. Taniguchi  
Department of General Chemistry, National Kurume Technical College  
Komorino, Kurume 830 (Japan)