

Einzelmoleküle wenn nicht hervorgerufen, so doch zumindest stabilisiert wird. Ein größerer Einfluß der Kristall- auf die Molekülstruktur wird für die dichter gepackte Kristallstruktur von **2** ( $V/Z$  [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]: 169.3 bei **1**, 168.6 bei **2**) diskutiert. So wird vermutet<sup>[3]</sup>, daß auffällige Molekülparameter in der Umgebung der axialen CO-Gruppen, nämlich starke Aufweitung der  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Tetraeder ( $\angle \text{C}_{\text{ax}}-\text{Co}-\text{C}'_{\text{ax}} = 146.1^\circ$ ) und ungewöhnliche Abweichung des Winkels  $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$  von der Linearität ( $171.4^\circ$ ) nicht als Hinweis auf halbverbrückende Carbonylgruppen zu bewerten seien, sondern als Packungseffekte nur im Kristall auftreten sollten. Die jetzt vorliegenden Parameter von **1**, das mit dem kleineren Cu-Atom diesen Bautyp nicht zu bilden vermag, bestätigen die Vermutung ( $\angle \text{C}_{\text{ax}}-\text{Co}-\text{C}'_{\text{ax}} = 136.7^\circ$ ,  $\angle \text{Co}-(\text{C}-\text{O})_{\text{ax}} = 174.1^\circ$ ).

Eingegangen am 7. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 26. Januar 1984 [Z 650]

- [1] E = Zn: B. Lee, J. Burlitch, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6362; Hg: G. M. Sheldrick, R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1005; In: W. R. Robinson, D. P. Schussler, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 848; Bi: G. Etzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574; P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 74.
- [2] P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* 162 (1983) 138; *ibid.*, im Druck.
- [3] P. Klüfers, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [4]  $\text{Ca}_2\text{CoCuO}_4$  ( $M_r = 234.521$ ),  $\text{C2/c}$ ,  $Z = 16$ ,  $a = 1578.8(5)$ ,  $b = 1097.0(2)$ ,  $c = 1598(5)$  pm,  $\beta = 101.86(6)^\circ$ ,  $\rho_{\text{het}} = 2.300$  g/cm<sup>3</sup>;  $\text{MoK}\alpha$  ( $\omega - 4/3.9$ )-Scan, (Enraf-Nonius CAD4),  $+h \pm k \pm l$ ,  $2^\circ < \theta < 27^\circ$ , 6110 Reflexe, 2951 unabhängig, davon 2022 mit  $|F| > 4\sigma(F)$ , SHELX, mit 183 verfeinerten Parametern für alle Reflexe  $R = 0.071$ ,  $R_w = 0.055$ , nur beobachtete Reflexe  $R = 0.040$ ,  $R_w = 0.051$ . Maximale Restelektrodenrichte  $0.64\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50745, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Cd: R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2091; Hg: W. Gäde, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
- [6] Vgl. z. B. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 724.

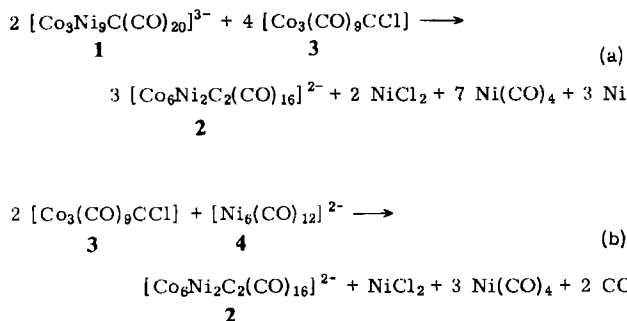
## Synthese und Kristallstruktur des Dicarbido-Bimetallclusters $[\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$ \*\*

Von Aurora Arrigoni, Alessandro Ceriotti,  
Roberto Della Pergola, Giuliano Longoni\*,  
Mario Manassero\*, Norberto Masciocchi und Mirella Sansoni

Nachdem uns kürzlich die Synthese und die Aufklärung der Struktur des Carbido-clusters  $[\text{Co}_3\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{20}]^{3-}$  **1**<sup>[1,2]</sup> gelang, konnten wir nun den chemisch verwandten heteronuclearen Dicarbido-cluster  $[\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$  **2** herstellen und strukturell charakterisieren; im Dianion **2** ist erstmals der Hohlraum eines einfachen hexagonalen Metallgitters mit Carbido-C-Atomen vollständig besetzt.

Der Dicarbidocluster **2** war zuerst IR-spektroskopisch als eines unter mehreren Produkten der Umsetzung von  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}]$  **3** mit  $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  **4** (in einem größeren Molverhältnis als es zur Synthese von **1** notwendig ist<sup>(1,2)</sup>) nachgewiesen worden. Gezielt ließ sich **2** nach Gl. (a) aus **1** und **3** oder nach Gl. (b) durch langsame Zugabe von **4**

zu **3** in Tetrahydrofuran (THF) im Molverhältnis 1 : 2 herstellen. Das Dianion **2** wurde in über 70% Ausbeute als Salz mit verschiedenen tetrasubstituierten Ammonium- oder Phosphonium-Gegenionen isoliert; das Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Salz wurde aus Aceton/Heptan kristallisiert<sup>[3]</sup>.



Die Röntgen-Strukturanalyse des  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Salzes von **2** (Abb. 1)<sup>[4]</sup> ergab, daß das Dianion eine kristallographische  $\text{C}_{2h}$ - und eine idealisierte  $\text{C}_{2h}/2/m$ -Symmetrie hat. Das Gerüst des Dianions besteht aus zwei flächenverknüpften trigonal-prismatischen Einheiten; eine Spiegelebene ist durch die Atome  $\text{Co1}$ ,  $\text{Co1}'$ ,  $\text{Ni3}$  und  $\text{Ni3}'$  definiert. Das Metallgerüst von **2** gleicht einem Ausschnitt aus einem einfachen hexagonalen Metallgitter, der dadurch stabili-

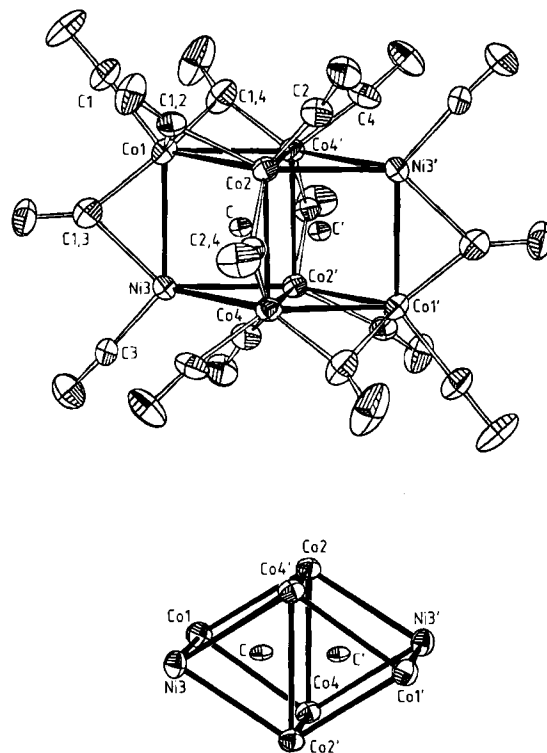


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2 im Kristall [4]. Komplettes Dianion (oben) und nacktes Metallgerüst mit den beiden interstitiellen C-Atomen (unten). Wichtigste Abstände [Å]: M-M: Co1-Co2 2.577(1), Co1-Co4 2.528(1), Co1-Ni3 2.548(1), Co2-Co4 2.775(1), Co2-Co4' 2.559(1), Co2-Ni3' 2.647(1), Ni3-Co4' 2.590(1). - M-C<sub>carbid</sub>: Co1-C 1.953(5), Co2-C 2.048(6), Ni3-C 1.885(5), Co4-C 2.031(5), Co2-C' 2.017(6), Co4'-C 2.023(6). - M-CO<sub>terminal</sub>: Co1-C1 1.755(8), Co2-C2 1.753(8), Co4-C4 1.739(8), Ni3-C3 1.774(8). - M-CO<sub>verbündend</sub>: Co1-C1,3 1.845(8), Co1-C1,2 2.371(8), Co1-C1,4 2.034(7), Co2-C1,2 1.797(8), Co2-C2,4 1.956(7), Ni3-C1,3 1.967(7), Co4-C1,4 1.866(7), Co4-C2,4 1.929(7). - C-O: C1-O1 1.131(8), C2-O2 1.160(8), C3-O3 1.117(8), C4-O4 1.149(8), C1,3-O1,3 1.142(8), C1,2-O1,2 1.169(8), C1,4-O1,4 1.163(8), C2,4-O2,4 1.157(8). - C-C': 1.494(11).

[\*] Prof. Dr. G. Longoni, A. Arrigoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola  
Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica  
Università di Milano  
Via G. Venezian 21, I-20 133 Milano (Italien)  
M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni  
Laboratorio di Strutturistica della Facoltà di Scienze  
Università di Milano  
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom MPI und dem CNR unterstützt.

siert ist, daß die beiden trigonal-prismatischen Hälften mit je einem Carbido-C-Atom auf einem Zwischengitterplatz besetzt sind<sup>[5]</sup>. Cluster, die derartige trigonal-prismatische Gerüstbausteine enthalten, sind  $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ <sup>[6]</sup> und die pseudo-eindimensionalen Oligomere  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n=2-5$ )<sup>[7]</sup>.

In Einklang mit analytischen Daten<sup>[3]</sup> sind an zwei Metallatome von **2** weniger CO-Liganden gebunden als an die anderen; wir nehmen an, daß es sich dabei um die beiden Ni-Atome handelt. Der Abstand zwischen den beiden Carbido-C-Atomen beträgt 1.49 Å, und er ist damit kürzer als eine normale CC-Einfachbindung (1.54 Å) und als die meisten C...C-Abstände in anderen Dicarbidoclustern<sup>[8,9]</sup>. Nur im neutralen Rh-Cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}]$  und im Trianion  $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$ <sup>[10,11]</sup>, deren Metallgerüst durch Verknüpfung quadratisch-antiprismatischer bzw. trigonal-prismatischer Bausteine zustande kommt, sind die CC-Abstände ähnlich groß (1.48 bzw. 1.62 Å); ein noch kürzerer Abstand (1.41 Å) wurde im Trianion  $[\text{Co}_3\text{Ni}_7\text{C}_2(\text{CO})_{15}]^{3-}$  gefunden<sup>[1]</sup>.

Sowohl in  $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}]$  als auch in  $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$  ist der Abstand zwischen den Zentren der beiden idealisierten Hohlräume (deren Kanten so lang sind wie durchschnittliche MM-Einfachbindungen) länger (1.98 bzw. 1.80 Å) als der experimentell bestimmte CC-Abstand<sup>[11]</sup>. In **2** sind hingegen diese beiden Abstände (1.49 Å) gleich. Dieser Wert wäre in Einklang mit einer lokalisierten bindenden Wechselwirkung zwischen den beiden C-Atomen. Dagegen spricht jedoch Folgendes: Die Zahl der Cluster-Valenzelektronen ( $n_{\text{CVE}}$ ) der bekannten Carbonylcluster von Übergangsmetallen der ersten Reihe ist durch die Beziehung  $n_{\text{CVE}} \geq 18N - 2n_{\text{M-M}}$  ( $N$  und  $n_{\text{M-M}}$  sind die Zahl der Metallatome bzw. M-M-Bindungen im Cluster) gegeben. Extended-Hückel-MO-Berechnungen für einen nackten Cluster mit der idealisierten Struktur der Titelverbindung ergaben 58 Cluster-Valenz-MOs<sup>[12]</sup>. **2** muß also mindestens 116 Cluster-Valenzelektronen enthalten; dies ist nur möglich, wenn die interstitiellen C-Atome jeweils ihre vier Valenzelektronen beisteuern. Dazu paßt, daß die thermischen Schwingungsellipsoide der beiden Carbido-C-Atome in CC-Richtung gestreckt sind; dies spricht gegen eine lokalisierte C-C-Bindung in **2** und für eine delokalisierte CC-Wechselwirkung, unterstützt durch die Metallatome des Clustergerüsts.

Eingegangen am 21. Dezember 1983,  
ergänzt am 6. Februar 1984 [Z 659]

[1] G. Longoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola, M. Manassero, M. Perego, G. Piro, M. Sansoni, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 308 (1982) 47.

[2] A. Ceriotti, R. Della Pergola, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

[3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 0.42 g des  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Salzes von **1** in 20 mL Aceton wird unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 0.24 g **3** in 9 mL Aceton gegeben. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingedampft, um  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu entfernen; der Rückstand wird mit 20 mL Aceton extrahiert. Durch Übersichten der Acetonlösung mit *n*-Heptan (30 mL) und langsame Diffusion werden 0.31 g des  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Salzes von **2** als schwarze Kristalle erhalten. - **2** ist als  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Salz diamagnetisch; im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen des Kations keine weiteren enthalten (30 und  $-75^\circ\text{C}$ ). IR (THF):  $\nu = 2040$  (vw), 2010 (vs), 1987 (sh), 1977 (s), 1931 (ms), 1829 (m) und 1797 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse: Ber.  $\text{Et}_4\text{N}^+$  21.62, Co 29.38, Ni 9.76, CO 37.26;  $\text{Et}_4\text{N}^+:\text{Co}:\text{Ni} = 1:3:1$ ; Gef.  $\text{Et}_4\text{N}^+$  21.3, Co 29.2, Ni 9.3,  $\text{Et}_4\text{N}^+:\text{Co}:\text{Ni} = 1:3.03:0.98$ .

[4] Monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ ;  $a = 9.015(4)$ ,  $b = 20.215(5)$ ,  $c = 13.120(3)$  Å,  $\beta = 113.10(4)^\circ$ ,  $V = 2199(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.818$  g  $\text{cm}^{-3}$  für  $Z = 2$ . Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius),  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $2\theta = 3-48^\circ$ ; korrigiert (Lorenz-Polarisation und Absorption); Strukturlösung mit direkten Methoden;  $R = 0.029$ , 1578 unabhängige Reflexe ( $I \geq 3\sigma(I)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge

CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl. Clarendon Press, Oxford 1975, S. 119.

[6] V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 651.

[7] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2614.

[8] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203.

[9] V. G. Albano, S. Martinengo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 654.

[10] V. G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni, D. Strumolo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 459.

[11] V. G. Albano, D. Braga, G. Ciani, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 293.

[12] G. Ciani, A. Sironi, persönliche Mitteilung.

## Eine bequeme Methode zur Herstellung von 1-(*tert*-Butoxycarbonyl)pyrrolen\*\*

Von Leif Grehn und Ulf Ragnarsson\*

In Verbindung mit Struktur-Aktivitäts-Studien an dem antiviral wirksamen Antibiotikum Distamycin A<sup>[1]</sup> synthetisierten wir Analoga ohne einen Alkylrest am Pyrrol-Stickstoff; unter bestimmten Bedingungen fanden wir dabei starke Pyrokoll-Bildung<sup>[2]</sup>. Wir nahmen an, daß der *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Rest als Schutzgruppe für den Pyrrol-Stickstoff dienen könnte, da seine Abspaltung mit Trifluoressigsäure (TFA) mit unserem Syntheseplan vereinbar war<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über ein schonendes und bequemes Verfahren, das 1-Boc-Pyrrole in guten Ausbeuten liefert.

Die beiden Boc-Derivate **2a**<sup>[3]</sup> und **2i**<sup>[4]</sup> waren schon früher durch Erzeugung des entsprechenden Anions mit einer starken Base und anschließende Umsetzung mit  $\text{BocN}_3$  hergestellt worden. Vorversuche wiesen jedoch darauf hin, daß **1h** mit  $\text{BocN}_3$  oder  $\text{Boc}_2\text{O}$  in Benzol in Gegenwart von  $\text{KOtBu}/[18]\text{Krone-6}$  unvollständig reagiert und Teer bildet. Schonendere Bedingungen, erfolgreich beim Schützen von Tryptophan<sup>[5]</sup>, ergaben ebenfalls entmutigende Resultate: So bildeten sich nur verfärbte Gemische aus **1h** und **2h**, wenn man **1h** mit  $\text{BocN}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Gegenwart von festem NaOH (Überschuß) und Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat umsetzte. Selbst nach längeren Reaktionszeiten konnte keine Spur von **2h** nachgewiesen werden, wenn **1h** mit  $\text{BocF}/\text{NEt}_3$  in wasserfreiem Ether behandelt wurde<sup>[6]</sup>.

Eine Methode zur 1-Acetylierung von Pyrrolen<sup>[7]</sup> erwies sich nach geringfügiger Abänderung bei der Umwandlung einer Reihe von Pyrrolen in die 1-Boc-Derivate als erfolgreich (Schema 1, Tabelle 1). Wenn z. B. **1h** mit  $\text{Boc}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NEt}_3$  als Base in Gegenwart des starken Acylierungskatalysators 4-Dimethylaminopyridin (DMAP)<sup>[8-11]</sup> umgesetzt wurde, entstand reines **2h** in 89% Ausbeute. Die Reaktion verläuft auch ohne Base, da die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Katalytische Mengen an DMAP sind jedoch essentiell, und  $\text{Boc}_2\text{O}$  kann nicht durch  $\text{BocN}_3$  ersetzt werden.

**1b**, **1c** und **1f-1j** reagieren unter diesen Bedingungen glatt in befriedigenden Ausbeuten zu **2b**, **2c** bzw. **2f-2j**. **1a**, **1d** und besonders **1e** reagieren jedoch langsamer, und Ethyl-5-nitropyrrol-2-carboxylat ist unter diesen Bedin-

\*] Dr. U. Ragnarsson, Dr. L. Grehn  
Institute of Biochemistry, BMC, University of Uppsala  
Box 576, S-751 23 Uppsala (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom National Swedish Board for Technical Development und vom Swedish Natural Science Research Council unterstützt.