

Einzelmoleküle wenn nicht hervorgerufen, do 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^[3], 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°) 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] C_4CoCuO_4 ($M_r = 234.521$), C2/c, $Z = 16$, $a = 1578.8(5)$, $b = 1097.0(2)$, $c = 1598(5)$ pm, $\beta = 101.86(6)$, $\rho_{ber} = 2.300$ g/cm 3 ; Mo κ ($\omega - 4/3\theta$)-Scan (Enraf-Nonius CAD4), $+h\pm k\pm l$, $2^\circ < \theta < 27^\circ$, 6110 Reflexe, 2951 unab- hängig, davon 2022 mit $|F| > 4\sigma(F)$, SHEXL, 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 Restelektronendichte $0.64\text{e}/10^3$ 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. Gädé, 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 Carbidoclusters $[\text{Co}_3\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{20}]^{3-}$ ¹ [1,2] gelang, konnten wir nun den chemisch verwandten heteronuclearen Dicarbidocluster $[\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ² herstellen und strukturell charakterisieren; im Dianion **2** ist erstmals der Hohlraum eines einfachen hexagonalen Metallgitters mit Carbido-C-Atomen vollständig besetzt.

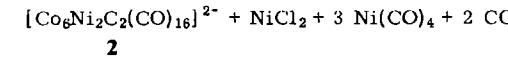
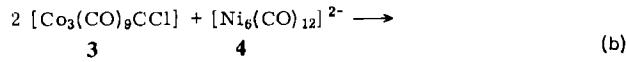
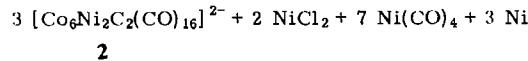
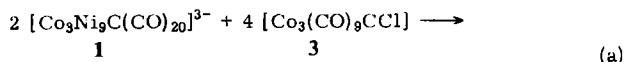
Der Dicarbidocluster **2** war zuerst IR-spektroskopisch als eines unter mehreren Produkten der Umsetzung von $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}]$ **3** mit $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ **4** (in einem größeren Molverhältnis als es zur Synthese von **1** notwendig ist^[1,2]) nachgewiesen worden.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

[*] 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-20133 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.

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

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_4N^+ -Salz wurde aus Aceton/Heptan kristallisiert^[3].



Die Röntgen-Strukturanalyse des Et_4N^+ -Salzes von 2 (Abb. 1)^[4] ergab, daß das Dianion eine kristallographische $\text{C}_1\text{-}\bar{1}$ - und eine idealisierte $\text{C}_{2h}\text{-}2/m$ -Symmetrie hat. Das Gerüst des Dianions besteht aus zwei flächenverknüpften trigonal-prismatischen Einheiten; eine Spiegelebene ist durch die Atome Co1, Co1', Ni3 und Ni3' definiert. Das Metallgerüst von 2 gleicht einem Ausschnitt aus einem einfachen hexagonalen Metallgitter, der dadurch stabilisiert wird.

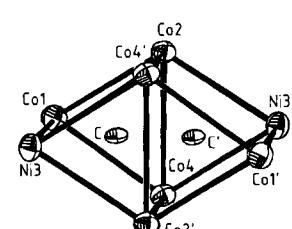
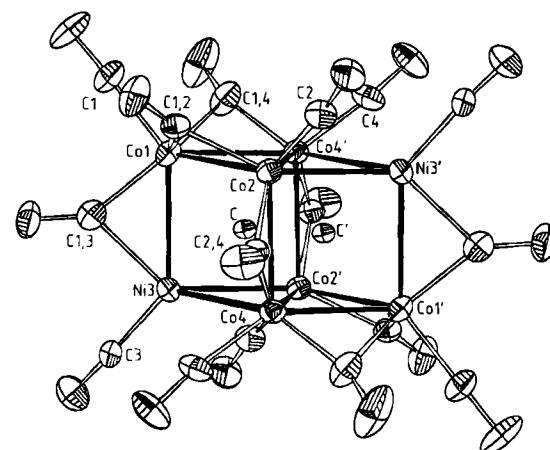


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2 im Kristall [4]. Komplettes Dianion (oben) und nacktes Metallgerüst mit den beiden interstitiellen C-Atomen (unten). Wichtigste Abstände [Å]: M–M: Co1–Co2 2.577(1), Co1–Co4 2.528(1), Co1–Ni3 2.548(1), Co2–Co4 2.775(1), Co2–Co4' 2.559(1), Co2–Ni3' 2.647(1), Ni3–Co4' 2.590(1). – M–C_{terminal}: 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_{terminal}: Co1–C1 1.755(8), Co2–C2 1.753(8), Co4–C4 1.739(8), Ni3–C3 1.774(8). – M–CO_{verbrückend}: 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–C4,1 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).

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

In Einklang mit analytischen Daten^[3] 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^[8,9]. Nur im neutralen Rh-Cluster $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}]$ und im Trianion $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$ ^[10,11], 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 $[\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{C}_2(\text{CO})_{15}]^{3-}$ gefunden^[11].

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^[11]. 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_{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^[12]. 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 Et_4N^+ -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 Überschichten der Acetonlösung mit *n*-Heptan (30 mL) und langsame Diffusion werden 0.31 g des Et_4N^+ -Salzes von 2 als schwarze Kristalle erhalten. – 2 ist als Et_4N^+ -Salz diamagnetisch; im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den Signalen des Kations keine weiteren enthalten (30 und -75°C). IR (THF): $\nu = 2040$ (vw), 2010 (vs), 1987 (sh), 1977 (s), 1931 (ms), 1829 (m) und 1797 (w) cm^{-1} . Elementaranalyse: Ber. Et_4N^+ 21.62, Co 29.38, Ni 9.76, CO 37.26; Et_4N^+ : Co : Ni = 1 : 3 : 1; Gef. Et₄N⁺ 21.3, Co 29.2, Ni 9.3, Et₄N⁺ : Co : Ni = 1 : 3.03 : 0.98.
- [4] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 9.015(4)$, $b = 20.215(5)$, $c = 13.120(3)$ Å, $\beta = 113.10(4)^\circ$, $V = 2199(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.818$ g cm⁻³ für $Z = 2$. Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, $2\theta = 3-48^\circ$; korrigiert (Lorenz-Polarisation und Absorption); Strukturlösung mit direkten Methoden; $R = 0.029$, 1578 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge

CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriften-titats 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^[1] synthetisierten wir Analoga ohne einen Alkylrest am Pyrrol-Stickstoff; unter bestimmten Bedingungen fanden wir dabei starke Pyrokoll-Bildung^[2]. 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^[2]. Wir berichten hier über ein schonendes und bequemes Verfahren, das 1-Boc-Pyrrole in guten Ausbeuten liefert.

Die beiden Boc-Derivate 2a^[3] und 2i^[4] waren schon früher durch Erzeugung des entsprechenden Anions mit einer starken Base und anschließende Umsetzung mit BocN₃ hergestellt worden. Vorversuche wiesen jedoch darauf hin, daß 1h mit BocN₃ oder Boc₂O in Benzol in Gegenwart von KOtBu/[18]Krone-6 unvollständig reagiert und Teer bildet. Schonendere Bedingungen, erfolgreich beim Schützen von Tryptophan^[5], ergaben ebenfalls entmutigende Resultate: So bildeten sich nur verfärbte Gemische aus 1h und 2h, wenn man 1h mit BocN₃ in CH₂Cl₂ 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 BocF/NEt₃ in wasserfreiem Ether behandelt wurde^[6].

Eine Methode zur 1-Acetylierung von Pyrrolen^[7] 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 Boc₂O in CH₂Cl₂ mit NEt₃ als Base in Gegenwart des starken Acylierungskatalysators 4-Dimethylaminopyridin (DMAP)^[8-11] umgesetzt wurde, entstand reines 2h in 89% Ausbeute. Die Reaktion verläuft auch ohne Base, da die Freisetzung von CO₂ das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Katalytische Mengen an DMAP sind jedoch essentiell, und Boc₂O kann nicht durch BocN₃ 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-75123 Uppsala (Schweden)

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