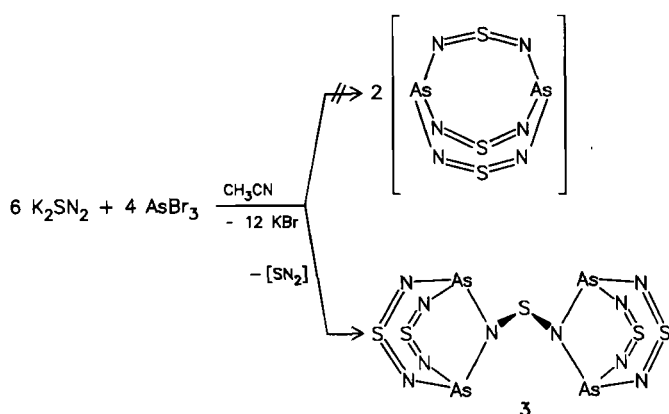


konfiguriert^[2]; der achtegliedrige Ring in **2** (R = *t*Bu) hat die Form einer Wanne (Diederkonformation)^[2]. Verbindungen des Typs **1** wurden erstmals 1984 beschrieben^[1]; Achtringe des Typs **2** mit R = Me^[3], Ph^[4] und Mes^[4] waren bereits bekannt.

Überraschenderweise führt die entsprechende Reaktion von K₂SN₂ mit Arsenhalogeniden AsX₃ (X = Cl, Br, I) nicht zum erwarteten Käfig As(NSN)₃As, obwohl die analoge Siliciumverbindung MeSi(NSN)₃SiMe^[5] bekannt ist. Stattdessen wird in einer Redoxreaktion bevorzugt **3** gebildet. Ausgehend von AsBr₃ entsteht **3** in etwa 40% Ausbeute in Form roter, mäßig luftbeständiger Kristalle, die sich in Kohlenwasserstoffen und Diethylether schlecht, in Acetonitril mäßig und in Dichlormethan gut lösen. Im Massenspektrum sind die Peaks für das Molekülion As₄S₅N₁₀⁶⁺ (*m/z* 600) und für As₂SN₃³⁺ (*m/z* 224) sehr intensiv. Im IR-Spektrum gehören vermutlich die Doppelbande bei 1143/1119 (vs) zu den ν_{as}(NSN)-Schwingungen und die Banden bei 1069/1039 (s) zu den ν_s(NSN)-Schwingungen der Schwefeldiimid-Einheiten.



Die Struktur von **3** (Abb. 1) konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von 3 · 0.5 CH₂Cl₂^[7] bestimmt werden. Es liegt ein Diaminosulfan-Derivat vor, in dem ein Schwefelatom zwei bicyclische [As₂S₂N₅]-Einheiten verknüpft. Sowohl im Gesamtmolekül als auch in den beiden Käfigen ist die maximal mögliche *mm*2-Symmetrie nach 2 gebrochen. Diese Symmetrie gilt aber auch nicht streng. Die Struktur der As(NSN)₂As-Achtringe ist mit der in Verbindungen des

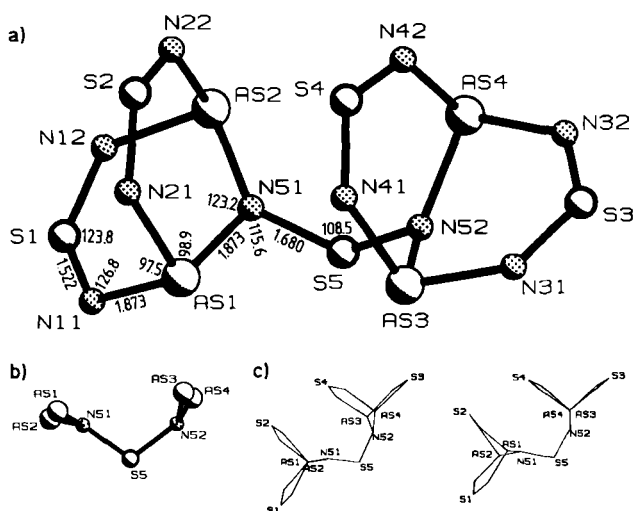


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. a) Bindungslängen[Å] und -winkel[°] gemittelt über *mm*2-Symmetrie. b) Diaminosulfan-Teilstruktur projiziert auf N-S-N. c) Projektionen in Richtung As1-As2 bzw. As3-As4.

Typs **2**^[2,4] und in [Os₃(CO)₁₀{μ-(*t*Bu)As(NSN)₂As(*t*Bu)}]^[8] vergleichbar. Die N=S=N-Gruppen haben die charakteristische Geometrie der Schwefeldiimide^[9] (S=N-Bindungen: 1.522 Å) und sind mit den direkt gebundenen As-Atomen annähernd koplanar. Der As...As-Abstand (3.295 Å) in **3** ist deutlich kleiner als in den Vergleichsverbindungen und noch kürzer als in **1** (R = Ph) (3.379 Å)^[2]. Korreliert mit dem kürzeren As...As-Abstand ist eine Verkleinerung der As=N=S-, N-As-N- und N=S=N-Winkel in den Achtringen. Die Diaminosulfan-Teilstruktur As₂N-S-NAs₂ hat die für diese Gruppierung typische Geometrie^[10,11] mit den freien Elektronenpaaren der N-Atome in der N-S-N-Ebene; die N-Atome befinden sich 0.16(2) Å (N51) bzw. 0.32(3) Å (N52) außerhalb der Ebene ihrer drei Bindungspartner („transoide Elektronenpaaranordnung“^[10]), und die S-N-Bindungen (1.680 Å) sind etwas kürzer als eine S-N-Einfachbindung.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 0.58 g (4.2 mmol) K₂SN₂ **[6]** in 100 mL Acetonitril wird bei -40°C in 30 min mit einer Lösung von 0.88 g (2.8 mmol) AsBr₃ in 20 mL Ether versetzt. Nach dem Auftauen wird das orangebraune Gemisch 2 h gerührt, über Na₂SO₄ (wasserfrei) filtriert, auf die Hälfte eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Dabei entsteht das Rohprodukt **3** als orangefarbenes Pulver (0.17 g, 40%), das aus CH₂Cl₂ oder Ether/CH₂Cl₂ (5 : 1) umkristallisiert wird. Rote Kristalle (3 · 0.5 CH₂Cl₂), Zers. ab 138°C. IR (Nujol): ν̄ [cm⁻¹] = 1143 (vs), 1119 (vs), 1069 (s), 1039 (s), 1027 (vs), 966 (w), 912 (w), 805 (w), 722 (w), 662 (s), 632 (m), 590 (s), 495 (vs), 470 (sh), 457 (s), 410 (s), 391 (w).

Eingegangen am 12. September,
veränderte Fassung am 21. Oktober 1986 [Z 1927]

- [1] M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1999.
- [2] A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold, K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513** (1984) 160.
- [3] O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* **83** (1971) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 812.
- [4] N. W. Alcock, E. M. Holt, J. Kuyper, J. J. Mayerle, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2235.
- [5] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, G. Henkel, H.-J. Korte, *Chem. Ber.* **114** (1981) 201.
- [6] M. Herberhold, W. Ehrenreich, *Angew. Chem.* **94** (1982) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1346.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von 3 · 0.5 CH₂Cl₂: Monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 16.523(4), *b* = 16.790(3), *c* = 11.458(3) Å, β = 97.03(2)°, *Z* = 8, ρ_{calc} = 2.528 g cm⁻³, ρ_{meas} = 2.525 g cm⁻³. CAD4, MoKα, Graphitmonochromator, 2761 unabhängige Reflexe beobachtet (*I* > 2σ(*I*), 1.5° ≤ θ ≤ 28°), Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen. *R* = 0.038 (*R*_w = 0.041; *w* = k/(σ²(*I*_{hkl}) + 0.0003 |*I*_{hkl}|²)). CH₂Cl₂ in spezieller Lage auf 2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52091, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner, G. Süß-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [9] A. Gieren, B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467** (1980) 68.
- [10] V. Lamm, M. Rabben, A. Gieren, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507** (1983) 100.
- [11] H. W. Roesky, W. Clegg, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Witt, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2117.

Totalsynthese des Pseudoguaianolids (+)-Confertin**

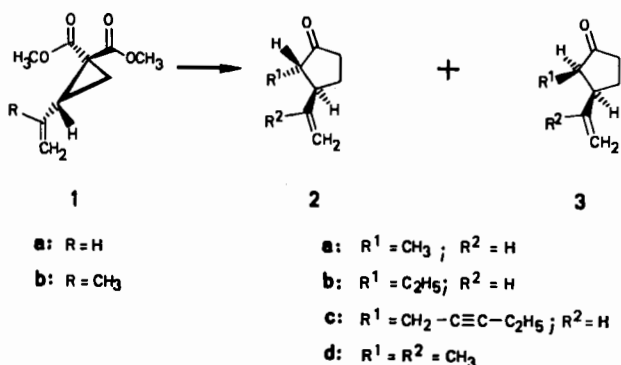
Von Gerhard Quinkert*, Hans-Günther Schmalz, Egon Walzer, Teresa Kowalczyk-Przewloka, Gerd Dürner und Jan W. Bats

Die Dreiringverbindungen **1a** (Herstellung:^[1a] absolute Konfiguration:^[1b]) oder *ent*-**1a** (Herstellung:^[1b,2]) fungier-

* Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. E. Walzer, Dr. T. Kowalczyk-Przewloka, Dr. G. Dürner, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt 15/2), vom Bundesminister für Wirtschaft (Projekt AIF Nr. 5811), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert.

ten bei der Synthese von (+)-Östron^[1a], (–)-Norgestrel^[3] oder (–)-Methyljasmonat^[1b,2] als enantiomerenreine Synthesebausteine. Sie sind durch Chiralität induzierende Cyclopropanierung zugänglich und gehen durch stereospezifische Ringerweiterung in die 2-alkyl-3-vinyl-substituierten Cyclopentanonderivate **2a/3a**, **2b/3b** oder *ent*-**2c**/*ent*-**3c** über^[4] (siehe Schema 1).



Schema 1. Stereospezifische Ringerweiterung enantiomerenreiner Dreiringbausteine vom Typ 1 (Herstellung: [1a, 5]).

Wir haben nun die aus (*R*)-2-Isopropenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester **1b** (Herstellung und absolute Konfiguration: ^[5]) gewonnenen enantiomerenreinen Diastereomere **2d/3d** zur Synthese des Sesquiterpenlactons (+)-Confertin **14** verwendet (siehe Schema 2).

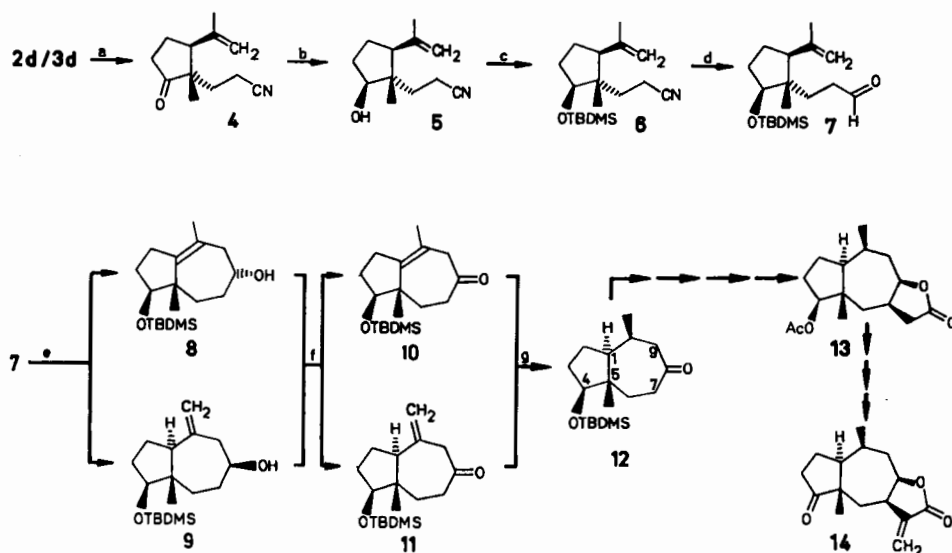
Zum Aufbau des Hydroazulensystems verhelfen eine intermolekulare Michael-Addition des thermodynamisch stabileren Enolat-Ions von **2d/3d** an Acrylnitril, bei welcher ausschließlich das *trans*-Addukt **4** entsteht, und eine durch Lewis-Säure katalysierte intramolekulare Hetero-En-Reaktion von **7** zu einem Gemisch der Isomere **8** und **9**, das sich ungetrennt via Konstitutionsisomere **10/11** in **12** überführen läßt.

Das Keton **12**, dessen Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] gesichert worden ist, reagiert unter

Tabelle 1. Physikalische Daten charakteristischer Syntheseglieder.

1b: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3080 (w), 1725 (s), 1650 (w), 890 cm ⁻¹ (m); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.47 (dd, 1 H), 1.80 (s, 3 H), 1.87 (dd, 1 H), 2.49 (t, 1 H), 3.68 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 4.71 (s, 1 H), 4.87 (s, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = +128.0° (c = 1.113 in CHCl ₃); $\theta(\lambda)$: -4870 (227 nm) (CH ₃ OH)
2d: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3080 (w), 1740 (s), 1645 (m), 890 cm ⁻¹ (m); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.03 (d, 3 H), 1.61–1.79 (m, 1 H), 1.76 (s, 3 H), 2.01–2.46 (m, 5 H), 4.81 (m, 1 H), 4.86 (m, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = +137.6° (c = 0.864 in CHCl ₃); $\theta(\lambda)$: +12450 (295), +12010 (303 nm) (Dioxan)
4: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3080 (w), 2240 (m), 1735 (s), 1645 (m), 895 cm ⁻¹ (m); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0.87 (s, 3 H), 1.77–2.64 (m, 12 H), 4.81 (s, 1 H), 5.01 (s, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = +81.5° (c = 0.8899 in CHCl ₃); $\theta(\lambda)$: +5360 (300), +5630 (308 nm) (Dioxan)
8: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3630–3100 (m), 1255 (s), 1115 (s), 830 (s), 770 cm ⁻¹ (s); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0.02 (s, 3 H), 0.03 (s, 3 H), 0.87 (s, 9 H), 0.88 (s, 3 H), 1.44–1.95 (m, 10 H), 2.01–2.32 (m, 3 H), 2.62 (d, 1 H), 3.61 (dd, 1 H), 4.03 (m, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = +51.4° (c = 1.068 in CHCl ₃)
9: IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3590–3020 (m), 3080 (w), 1630 (m), 1250 (s), 1120 (s), 880 (s), 830 (s), 770 cm ⁻¹ (s); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0.00 (s, 3 H), 0.01 (s, 3 H), 0.63 (s, 3 H), 0.87 (s, 9 H), 1.08–1.26 (m, 1 H), 1.36–1.51 (m, 2 H), 1.54–1.91 (m, 6 H), 2.11 (t, 1 H), 2.41–2.54 (m, 1 H), 2.81 (d, 1 H), 3.58 (t, 1 H), 3.77–3.87 (m, 1 H), 4.75 (s, 1 H), 4.92 (s, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = -5.5° (c = 0.728 in CHCl ₃)
12: Fp = 48–49°C (Hexan); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1695 (s), 1255 (s), 1240 (s), 1115 (s), 870 (s), 830 (s), 770 cm ⁻¹ (s); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0.02 (s, 3 H), 0.03 (s, 3 H), 0.69 (s, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.95 (d, 3 H), 1.39–1.55 (m, 3 H), 1.64–1.98 (m, 4 H), 2.04–2.14 (m, 1 H), 2.40–2.58 (m, 3 H), 2.79 (dd, 1 H), 3.54 (t, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = -34.6° (c = 0.521 in CHCl ₃); $\theta(\lambda)$: -3960 (288 nm) (Dioxan)
13: Fp = 116–117°C (Ether/Pentan); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960 (m), 2875 (m), 1765 (s), 1730 (s), 1245 (s), 1170 cm ⁻¹ (s); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.00 (s, 3 H), 1.03 (d, 3 H), 1.36–1.59 (m, 4 H), 1.61–1.87 (m, 3 H), 1.99 (m, 1 H), 2.07 (s, 3 H), 2.08–2.23 (m, 3 H), 2.70 (m, 1 H), 2.90 (dd, 1 H), 4.63 (t, 1 H), 4.72 (ddd, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = +52.7° (c = 0.621 in CHCl ₃)
14: Fp = 144–145°C (Aceton/Hexan); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3090 (w), 1760 (s), 1730 (s), 1660 (m), 1270 (s), 1140 (s), 1005 (s), 985 cm ⁻¹ (s); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.02 (s, 3 H), 1.13 (d, 3 H), 1.64 (dd, 1 H), 1.78 (dd, 1 H), 1.80–2.01 (m, 3 H), 2.10–2.28 (m, 3 H), 2.43 (dd, 1 H), 2.48–2.59 (m, 1 H), 3.05 (m, 1 H), 4.69 (ddd, 1 H), 5.67 (d, 1 H), 6.29 (d, 1 H); $[\alpha]_D^{20}$ = +176.0° (c = 0.374 in CHCl ₃); $\theta(\lambda)$: -2940 (257), +5290 (298, sh), +5810 (303), +4135 (312 nm, sh) (Dioxan)

kinetisch kontrollierten Bedingungen regioselektiv an C7 und stereoselektiv von der α -Seite her mit α -Bromessigsäure-ethylester (93%)^[7]. Das resultierende Alkylierungsprodukt wird analog zur Synthese von (±)-Confertin *rac*-**14**^[8] nach Schlessinger et al.^[9a] oder Heathcock et al.^[9b] via **13** in (+)-Confertin **14** umgewandelt. Damit ist erstmalig ein



Schema 2. Synthese von (+)-Confertin **14** aus **2d/3d**: a) Acrylnitril, NaOMe, Ether, Raumtemperatur (RT), 2 h, Kugelrohrdestillation (67%); b) NaBH₄, MeOH, 0°C, 1.5 h (97%), Produkt enthält 5% des OH-Epimers; c) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMSCl), Imidazol, Dimethylformamid (DMF), 60 h, RT, Kugelrohrdestillation (93%); d) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH), Hexan, -60°C bis 10°C, 4 h; dann HCl, H₂O/Et₂O, 30 min, Filtration durch SiO₂; e) Me₂AlCl, CH₂Cl₂, 0°C, 15 min, Chromatographie an SiO₂, Produkt enthält **8** und **9** im Verhältnis 1.7 : 1 (62% bez. auf **6**); f) CrO₃·2 py, CH₂Cl₂, RT, 2 h, Filtration durch SiO₂; g) H₂, Rh (5% auf Al₂O₃), Essigester/AcOH = 98 + 2, 4.5 bar, RT, 16 h; dann CrO₃·2 py, CH₂Cl₂, RT, 2 h (60% bez. auf Gemisch von **8** und **9**).

Pseudoguaianolid durch Totalsynthese enantiomerenrein hergestellt und eine weitere cyclopentanoide Zielverbindung aus einem chiralen Cyclopropanderivat zugänglich gemacht worden. Physikalische Daten charakteristischer Syntheseglieder findet man in Tabelle 1.

Eingegangen am 10. September 1986 [Z 1926]

- [1] a) G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W. D. Weber, F. Adam, H. Baier, G. Frank, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1999; b) G. Quinkert, H.-G. Schmalz, E. M. Dzierzynski, G. Dürner, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 992.
- [2] G. Quinkert, F. Adam, G. Dürner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 856; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1777.
- [3] H. Baier, G. Dürner, G. Quinkert, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1054.
- [4] a) G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* 95 (1983) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 637; b) G. Quinkert in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [5] G. Quinkert, H.-G. Schmalz, E. Walzer, S. Groß, G. Dürner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 732.
- [6] *rac-12*: $\rho_{\text{het}} = 1.047 \text{ g/cm}^3$; triklin, Raumgruppe $P1$; $a = 7.0418(7)$, $b = 11.829(2)$, $c = 12.783(1) \text{ Å}$, $\alpha = 71.00(1)$, $\beta = 78.21(1)$, $\gamma = 85.35(1)^\circ$; $V = 985.4(3) \text{ Å}^3$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; Halbkugel bis $2\theta = 120^\circ$, 2838 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$; Strukturbestimmung mit direkten Methoden: $R(F) = 0.053$, $wR(F) = 0.047$; SDP-Programmsystem. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51895, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Von den vier zur Ketogruppe benachbarten C-H-Bindungen wird Ha-C7 aus stereoelektronischen Gründen bevorzugt heterolytisch gelöst; das resultierende Enolat-Ion wird sowohl aus stereoelektronischen als auch aus sterischen Gründen bevorzugt von der α -Seite aus angegriffen.
- [8] Zu Synthesen von *rac-14* siehe [9].
- [9] a) J. A. Marshall, R. H. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4312; b) M. F. Semmelhack, A. Yamashita, J. C. Tomesch, K. Hirotsu, *ibid.* 100 (1978) 5565; c) P. A. Wender, M. A. Eisenstat, M. P. Filosa, *ibid.* 101 (1979) 2196; d) G. J. Qualllich, R. M. Schlessinger, *ibid.* 101 (1979) 7627; e) F. E. Ziegler, J.-M. Fang, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 825; f) C. H. Heathcock, E. G. DelMar, S. L. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1907; g) A. G. Schultz, L. A. Motyka, M. Plummer, *ibid.* 108 (1986) 1056; h) H.-G. Schmalz, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1985.

Ein Komplex mit Tripeldecker-Struktur durch Reaktion von Cyclopentadienylbis(ethylen)cobalt mit Carbodiimiden: Ein ungewöhnliches Cyclopentadienylcobalt-Oligomer**

Von Sergio Stella, Carlo Floriani*,
Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Durch metallunterstützte organisch-chemische Reaktionen wie Insertion, Cycloaddition, reduktive Kupplung, C-H-Bindungsspaltung können C-C-Bindungen geknüpft werden. Diese Reaktionen werden üblicherweise mit potentiell koordinativ ungesättigten Spezies durchgeführt;

[*] Prof. Dr. C. Floriani [†], S. Stella
Chemistry Department, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

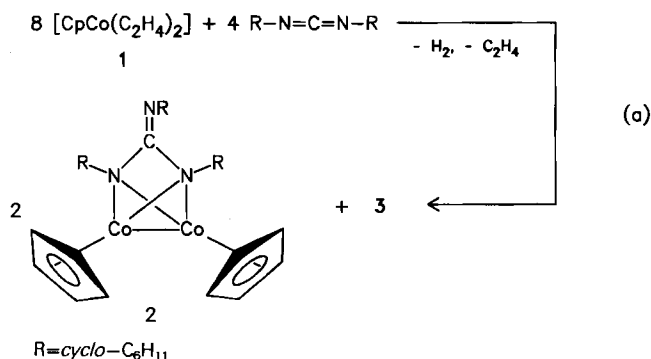
Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica
Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
Università di Parma, I-43 100 Parma (Italien)

[†] Neue Adresse:
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
3 Place du Château, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. S. Office of Naval Research (Columbia University Grant No. N-00014-86-K-0380) und vom Italienischen CNR (Università di Parma) gefördert.

ein Prototyp ist das Fragment $[\text{CpCo}]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), das vielfältige Derivate vom Typ CpCoL_2 bildet^[1]. Bei der Reaktivität der $[\text{CpCo}]$ -Einheit sind zwei allgemeine Aspekte von Bedeutung: Das Metall kann Reaktionen zwischen funktionellen Gruppen fördern, und es kann mit einer vorhandenen Organometall-Spezies reagieren. Bei der letztgenannten Umsetzung erhält man meistens nicht vorhersehbare Polymetall-Strukturen. Wir berichten nun über die Reaktion von Cyclopentadienylbis(ethylen)cobalt 1^[2] mit Carbodiimiden, bei der sich beide genannten Aspekte auswirken.

Carbodiimide werden durch 1 unter reduktiver Disproportionierung^[3] in Alkylisocyanid und das Dianion N,N',N'' -Trialkylguanidindiid zerlegt; 1 reagiert anschließend mit dem Isocyanidfragment^[4].



Zwei kristalline Feststoffe, 2 und 3, entstehen nach Reaktion (a)^[5]. Der Komplex 2^[5] ist ein diamagnetischer, durch Röntgen-Strukturanalyse gesicherter Zweikernkomplex. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Komplexes 3^[6]. Das Molekül kann als Tripeldecker angesehen werden, in welchem Co1 und Co3 ein ungewöhnliches Organometall-Fragment teilen. Es besteht aus zwei anellierten fünfgliedrigen Ringen, von denen jeder ein Cobaltatom enthält. Das Fragment ist fast planar; Co2 und Co4 sind nur 0.094(1) bzw. 0.329(1) Å von der Ebene durch C27, C28, C29, C30,

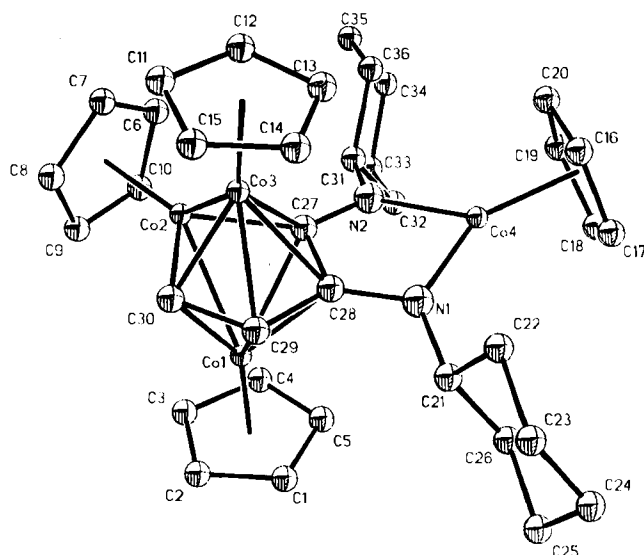


Abb. 1. Struktur des Komplexes 3 im Kristall. Wichtige Abstände [Å]: Co2-C27 1.963(6), Co2-C30 1.914(7), C29-C30 1.457(8), C28-C29 1.438(9), C27-C28 1.502(8), C28-N1 1.358(8), C27-N2 1.316(9), Co4-N1 1.913(6), Co4-N2 1.946(5), Co1-Cp1 1.704(6), Co2-Cp2 1.749(6), Co3-Cp3 1.704(8), Co4-Cp4 1.736(7), Co1-Z 1.686(2), Co3-Z 1.700(2). Cp1, Cp2, Cp3, Cp4 bedeuten die Mittelpunkte der Ringe C1...C5; C6...C10; C11...C15; C16...C20. Z bedeutet den Mittelpunkt des Rings C27, C28, C29, C30, Co2.