

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. Quallich, 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)

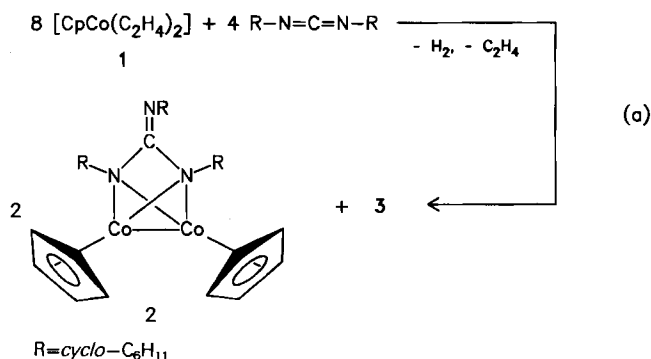
Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
 Istituto di Strutturistica Chimica
 Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
 Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)

[†] 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,

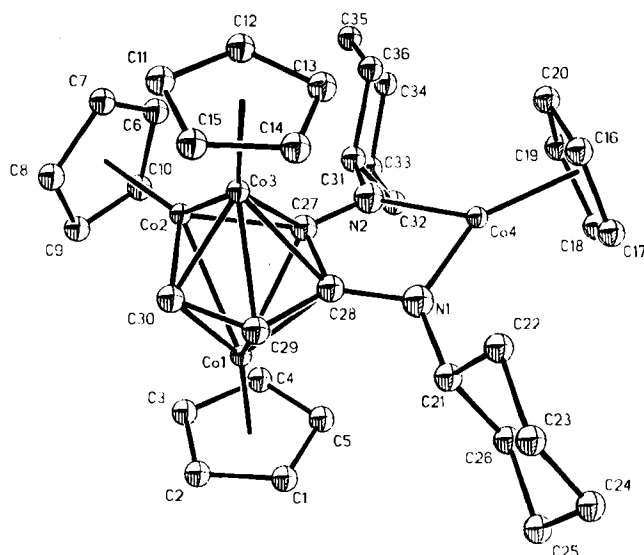
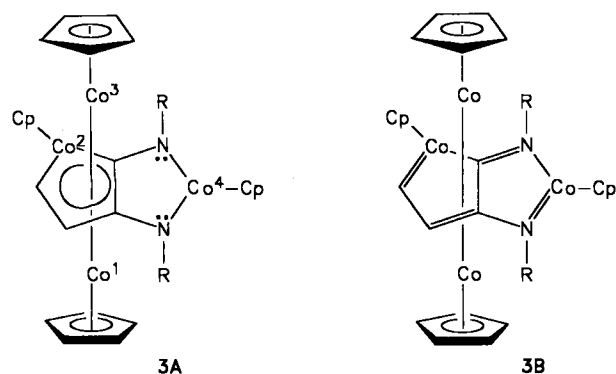
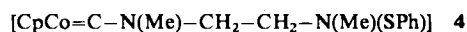


Abb. 1. Struktur des Komplexes **3** im Kristall. Wichtige Abstände [Å]: Co2-C27 1.963(6), Co2-C30 1.914(7), C29-C30 1.457(8), C28-C29 1.438(9), C27-C28 1.502(8), C28-N1 1.358(8), C27-N2 1.316(9), Co4-N1 1.913(6), Co4-N2 1.946(5), Co1-Cp1 1.704(6), Co2-Cp2 1.749(6), Co3-Cp3 1.704(8), Co4-Cp4 1.736(7), 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.

N1 und N2 entfernt. Die Strukturdaten sind sowohl mit delokalisierten (**3A**) als auch mit lokalisierten Doppelbindungen (**3B**) in Einklang.



Zwischen den beiden Co2-C- und den beiden Co4-N-Bindungen gibt es jeweils deutliche Unterschiede (siehe Abb. 1). Für die Co-C-Doppelbindung im Carbenkomplex **4** wurde kürzlich eine Länge von 1.902(3) Å angegeben^[7].



Die Planarität des Ringsystems ermöglicht jedoch ein gewisses Maß an Elektronendelokalisation über die beiden Ringe. Die Cp-Ringe an Co1 und Co3 sind fast parallel zum gemeinsamen fünfgliedrigen Ring angeordnet; die Diederwinkel betragen 4.9(2) bzw. 3.5(2)°. Die Abstände von Co1 und Co3 zur Ebene dieses Rings sind den Abständen zu den Cp-Ringen sehr ähnlich; die Bindungen Co2-Cp und Co4-Cp sind dagegen deutlich länger. Die Struktur **3A** (delokalisiert) kann als Tripeldecker mit 32 Valenzelektronen beschrieben werden, während die Struktur **3B** (lokalisiert) für den Tripeldecker 33 Valenzelektronen erfordert; Co4 hat dabei 19 Valenzelektronen. Die 32e-Konfiguration, in der Co4 16 Valenzelektronen hat, ist zwar wahrscheinlicher, da CpCo und RB isolobal sind, doch muß die Spinverteilung bekannt sein, ehe eine der Hypothesen ausgeschlossen werden kann. **3** ist paramagnetisch (zwei ungepaarte Elektronen); dies ist bei beiden Konfigurationen zu erwarten ($\mu = 2.69$ BM bei 292 K)^[8].

Das Diazadimetallapentalen-Fragment entsteht formal durch Cooligomerisation von Ethylen mit zwei Isocyanidmolekülen, die durch die reduktive Dimerisierung von Dicyclohexylcarbodiimid bei Reaktion (a) freiwerden. Um die Frage zu beantworten, ob **3** aus Cyclohexylisocyanid und **1** gebildet wird, führten wir Reaktion (b) aus^[9].

Der resultierende vierkernige Komplex **5** enthält nur [CpCo]- und Cyclohexylisocyanid-Einheiten, aber kein Ethylen. Abbildung 2 zeigt die Struktur^[10]. Der $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{RNC})_3$ -Kern kann als sechsgliedriger Ring in Ses-

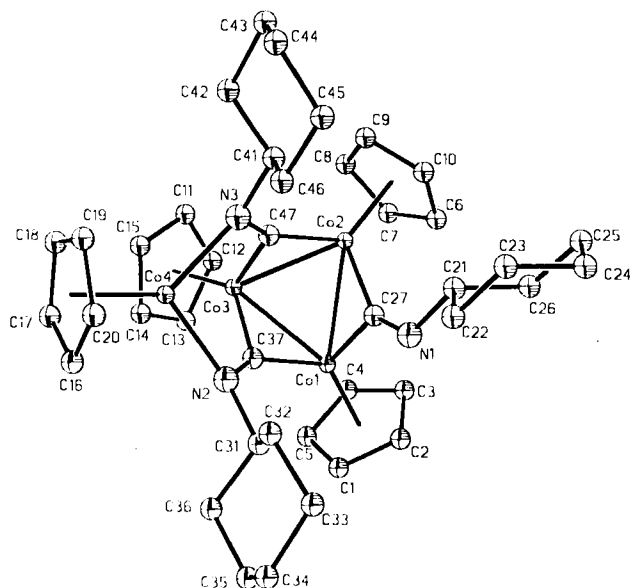
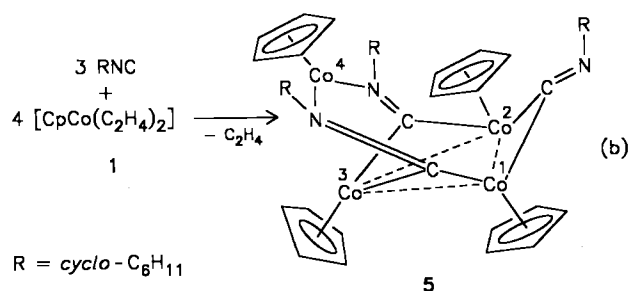


Abb. 2. Struktur des Komplexes **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å]: Co1-C27 1.91(1), Co1-C37 1.85(1), Co1-Cp1 1.77(1), Co2-C27 1.90(1), Co2-C47 1.83(1), Co2-Cp2 1.76(1), Co3-C37 1.84(1), Co3-C47 1.87(1), Co3-Cp3 1.76(1), Co4-N2 2.038(9), Co4-N3 2.022(9), Co4-Cp4 1.91(2), C27-N1 1.21(1), C37-N2 1.30(1), C47-N3 1.32(2), Co1-Co2 2.513(2), Co1-Co3 2.457(2), Co2-Co3 2.483(2).

selform angesehen werden, bei dem zwei Stickstoffatome das vierte [CpCo]-Fragment binden. Die Co...Co-Abstände entsprechen denen in [CpCo]_n-Clustern wie [Cp₃Co₃(CO)₃]^[11a], [Cp₄Co₄(CO)₂]^[11b] und [Cp₃Co₃(CO-TiCp₂)₂]^[11c]. Die Co-C-Abstände, die alle verschieden sind, variieren innerhalb des Längenbereichs von Co-C(μ-CO)-Bindungen in den genannten [CpCo]_n-Clustern^[11]. Die C-N-Abstände einschließlich des Abstands zu Co4 sind signifikant länger als C27-N1. Die enge Nachbarschaft von C37 und C47 [2.42(1) Å] läßt vermuten, daß sich das Diazadimetallapentalengerüst über eine solche Struktur bilden kann. Dieses Resultat scheint jedoch auszuschließen, daß die Reaktion zwischen **1** und Carbodiimiden lediglich zur Erzeugung von Isocyaniden dient. Die Reaktion muß viel komplizierter sein.

Eingegangen am 5. August,
veränderte Fassung am 16. Oktober 1986 [Z 1892]

- [1] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; *ibid.* 90 (1978) 517 bzw. 17 (1978) 505; H. Werner, *ibid.* 95 (1983) 932 bzw. 22 (1983) 927; K. Jonas, *ibid.* 97 (1985) 292 bzw. 24 (1985) 295; K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1; *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539; B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y. H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5670; B. Eaton, J. M. O'Connor, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 394.
- [2] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [3] N. J. Bremer, A. B. Cutcliffe, M. F. Farona, W. G. Kofron, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3264; D. M. Duggan, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 903; J. D. Cotton, S. D. Zornig, *Inorg. Chim. Acta* 25 (1977) L133; M. Pasquali, S. Gambartotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 165.
- [4] Dicyclohexyl- und Di-*p*-tolylcarbodiimid führten zum gleichen Resultat. Details werden nur für Reaktionen mit Dicyclohexylcarbodiimid angegeben.
- [5] *Arbeitsvorschrift* für **2**: 1.03 g (5.7 mmol) **1** wurden zu 1.45 g (7.0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 50 mL Hexan gegeben. Die erhaltene dunkle Lösung wurde 10 min auf 50°C erhitzt, auf 30 mL eingengt und ca. 12 h stehengelassen. Danach ließ sich eine Mischung aus grünen (**2**) und roten (**3**) Kristallen abfiltrieren. Aus der Mutterlauge kristallisierten bei Raumtemperatur innerhalb von 2 d 0.65 g (41%) **2**. IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1638 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.72$ (s, 10H), 2.7–1.1 (m, 33H). MS: m/z 551. – *Arbeitsvorschrift* für **3**: 2.38 g (13.3

mmol) **1** wurden zu 2.74 g (13.3 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 50 mL Hexan gegeben. Die Lösung wurde ca. 12 h auf -20°C gehalten und danach filtriert. Das Filtrat ergab nach 2 d bei Raumtemperatur eine Mischung von kristallinem **1** und **2**, die abfiltriert wurden. Aus der Mutterlauge konnten nach ca. 12 h rote Kristalle von **3** isoliert werden (0.40 g, 32%). MS: m/z 740. Die Resultate waren vom Molverhältnis Co/Carbodiimid unabhängig. – **2** und **3**, R = *p*-Tolyl statt Cyclohexyl, kristallisierten gleichzeitig und ließen sich nur mechanisch unter dem Mikroskop trennen. In welcher Form Wasserstoff eliminiert wird, wie es die Stöchiometrie erfordert, wurde nicht geprüft.

[6] **3** ist triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.118(3)$, $b = 14.696(5)$, $c = 9.804(3)$ Å; $\alpha = 97.78(3)$, $\beta = 98.93(3)$, $\gamma = 93.65(2)^{\circ}$; $V = 1562.0(8)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.574$ g cm⁻³; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21.1$ cm⁻¹; Kristallgröße $0.32 \times 0.48 \times 0.66$ mm³. 4882 Reflexe mit $3^{\circ} < \theta < 24^{\circ}$ wurden bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer gemessen (MoK α -Strahlung). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop (Vollmatrix, kleinste Quadrate) verfeinert; SHELX-76-Programm, 3591 beobachtete unabhängige Reflexe mit $(I) > 3\sigma(I)$, $R = 0.052$ [12].

[7] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* **4** (1985) 1485.

[8] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2582; W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943.

[9] *Arbeitsvorschrift für 5*: 1.12 g (6.25 mmol) **1** in Hexan wurden mit 1.36 g (12.5 mmol) Cyclohexylisocyanid umgesetzt. Das erhaltene Öl weist zwei CN-Banden bei $\tilde{\nu} = 2090$ und 1775 cm⁻¹ (Hexan) auf. Bei Zusatz von 1 g (5.60 mmol) **1** entstand eine braune Lösung, aus der in 2 d 1.1 g (60%) **5** auskristallisierten. IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N}) = 1765, 1710$ cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.84$ (s, 20H), 2.1–1.3 (m, 33H). MS: m/z 824.

[10] **5** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.620(3)$, $b = 13.533(3)$, $c = 20.567(6)$ Å; $\beta = 93.03(3)^{\circ}$; $V = 3786(2)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.445$ g cm⁻³; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.5$ cm⁻¹; Kristallgröße $0.25 \times 0.45 \times 0.59$ mm³. Datensammlung und Strukturlösung wie bei **3**. 7028 Reflexe mit $6^{\circ} < 2\theta < 47^{\circ}$ bei Raumtemperatur gemessen, davon 2407 unabhängige Reflexe mit $(I) > 3\sigma(I)$; $R = 0.052$ [12].

[11] a) W. I. Bailey, F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3131; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) C6; c) S. Gambarotta, S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* **98** (1986) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 254.

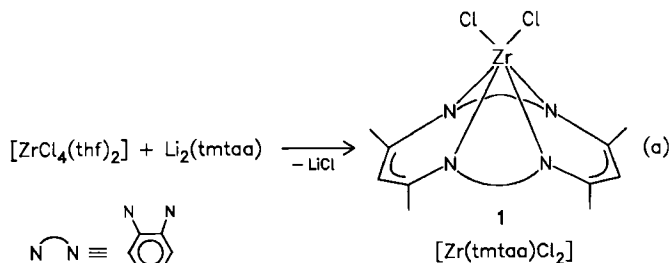
[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Eine neue Klasse von Organozirkonium(IV)-Verbindungen: Alkylderivate von Tetramethyltetraaza- dibenzo[14]annulenzirkonium(IV)**

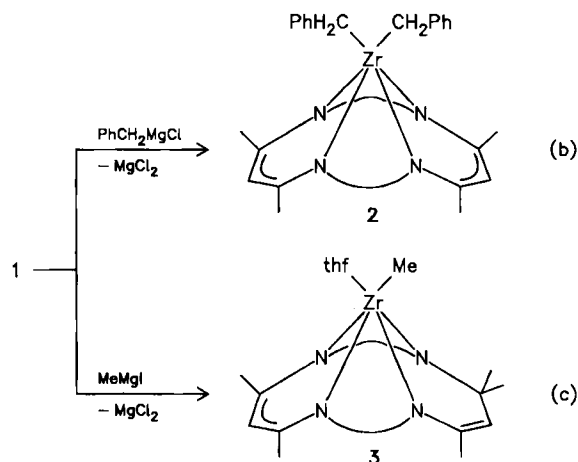
Von Carlo Floriani*, Stefano Ciurli,
Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Zirkonium-Kohlenstoff-Funktionen sind Prototypen für das Studium grundlegender Organometall-Reaktionen^[1]. Solche Funktionen werden durch Hilfsliganden stabilisiert, normalerweise durch Cyclopentadienyl- und substituierte Cyclopentadienyl-^[1,2], aber auch durch einige Alkoxy- und Amidoliganden^[3,4]. Makrocyclische und vielzählige Liganden für quadratisch-planare Koordination sind in der Eisen- und Cobaltchemie als Stabilisatoren für Me-

tall-Kohlenstoff-Funktionen wohlbekannt^[5]. In der Chemie der frühen Übergangsmetalle ist über einen solchen Effekt von Makrocyclen bis auf eine Ausnahme nichts mitgeteilt worden^[6]. Wir berichten nun über leicht zugängliche Zirkoniumverbindungen, die zur Gewinnung elektronenreicher Komplexe und Organozirkoniumderivate dienen können. Wir verwendeten dazu den Liganden Tetramethyltetraazadibenzo[14]annulen (H₂TMTAA)^[7].



Der Komplex **1** wurde nach Reaktion (a) in Tetrahydrofuran (THF) hergestellt^[8]. **1** kristallisiert mit zwei Molekülen THF. Der Ligand hat die übliche Sattelkonformation, in der das Metallatom um 1.070(2) Å über die N₄-Ebene herausragt und die Chloratome *cis* zueinander angeordnet sind [Cl-Zr-Cl 85.6(1)[°]]. Eine ähnliche Struktur wurde für den analogen Titankomplex mitgeteilt^[9]. **1** konnte mit Grignard-Verbindungen alkyliert werden^[10,11].



Der nach Reaktion (b) erhaltene Komplex **2** ist ein stabiler Feststoff, der sich in Lösung in noch unbekannter Weise umlagert. Dabei könnte eine Alkylverschiebung zum Liganden wie bei der Synthese von **3** eine Rolle spielen. Obwohl Reaktion (c) bei tiefer Temperatur ausgeführt wurde, ließ sich nur **3** identifizieren^[11], das sich selbst in siedendem THF nicht weiter umsetzt.

Die Strukturen von **2**^[12] und **3**^[13] sind in Abbildung 1 bzw. 2 gezeigt. **2** hat C_m-Symmetrie mit dem TMTAA-Liganden in einer Sattelkonformation. Das Zirkoniumatom ist 1.019(2) Å von der N₄-Ebene entfernt. Die Zr-N-Bindungen sind etwa so lang wie in **1**. Die Zr-C-Bindungslänge [2.371(12) Å] liegt – wie üblich bei sterisch anspruchsvollen Substituenten – im oberen Bereich der Zr-C-Bindungslängen^[14]. Die beiden Benzylgruppen sind *cis* zueinander angeordnet und bilden einen Winkel von 80.1(4)[°] miteinander, der dem in der (C₅H₅)₂ZrR₂-Reihe entspricht^[14]. Die Strukturdaten des TMTAA-Liganden^[15] sind nicht ungewöhnlich bis auf kleine Änderungen der

[*] Prof. Dr. C. Floriani [*], S. Ciurli
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 von der National Science Foundation (Grant CHE-8512660, Columbia University) und vom Italienischen CNR (Università di Parma) gefördert.