

- [11] Z. Dauter, L. K. Hansen, R. J. Mawby, E. J. Probits, C. D. Reynolds, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 850.
 [12] H. Dürr, F. Werdorff, *Angew. Chem.* 86 (1974) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 483.
 [13] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5457.
 [14] Vergleichswerte für $\nu(\text{CO})$: 1923 cm^{-1} in $[\text{CpCo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$; A. Spencer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 219; 1915 cm^{-1} in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$; H. Werner, B. Heiser, B. Klingert, R. Döfler, *ibid.* 240 (1982) 179; 1915 cm^{-1} in $[\text{CpCo}(\text{CO})(1,3\text{-dimethylimidazolidin-2-yliden})]$; [15].
 [15] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* 4 (1985) 1485.

Azulen als ungewöhnlicher η^6 -Ligand in Mo-Komplexen und als $\eta^6:\eta^4$ -Brücke in heteronuclearen Zweikernkomplexen**

Von Susanne Töfke und Ulrich Behrens*

Untersuchungen der Struktur von Übergangsmetall-Azulen-Komplexen zeigen eine bevorzugte Koordination des Metallatoms an den fünfgliedrigen Ring unter Bildung eines π -Cyclopentadienyl-Systems. Außerdem ist eine Tendenz zu zweikernigen Komplexen zu erkennen^[1,2].

Wir fanden jetzt in dem einkernigen Komplex $[(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mo}]$ **1** (Abb. 1) eine neuartige η^6 -Koordination von Azulen^[3]. Das Azulenmolekül ist über das in ihm formal enthaltene Fulven-System an das $[(\text{Benzol})\text{Mo}]$ -Fragment koordiniert. Die „exocyclische“ Doppelbindung ist ähnlich wie bei η^6 -koordinierten, einkernigen Fulven-Komplexen^[4] gegenüber der Fünfringebene stark abge-

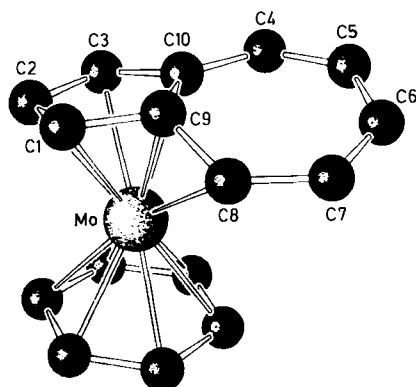


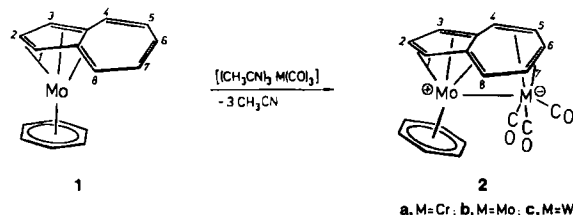
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [4]. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mo-Zentrum des Fünfrings 1.898(1), Mo-Zentrum des Benzolrings 1.758(1), Mo-C1 2.231(6), Mo-C2 2.342(6), Mo-C3 2.346(5), Mo-C9 2.125(5), Mo-C10 2.257(5), Mo-C8 2.447(6), C1-C2 1.380(9), C2-C3 1.405(8), C3-C10 1.416(7), C10-C4 1.442(7), C4-C5 1.349(8), C5-C6 1.410(9), C6-C7 1.342(9), C7-C8 1.457(10), C8-C9 1.422(8), C9-C10 1.454(7), C1-C9 1.443(8).

knickt (33°). Im Azulen-Liganden sind die Bindungen sehr unterschiedlich lang; sie nähern sich einem System alternierender Doppel- und Einfachbindungen. In nicht koordiniertem Azulen^[5] und in den η^5 -gebundenen, einkernigen $[(\text{Azulen})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexen^[2] dagegen tritt keine Bindungslängenalternanz auf. Anders als bei **1** ist dort der Azulen-Ligand planar.

[*] Prof. Dr. U. Behrens, Dr. S. Töfke
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 29. Mitteilung: F. Edelmann, O. Koch, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 111.

Metall-Ligand-Fragmente des Typs $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich an **1** unter Bildung von zweikernigen Komplexen **2** addieren. In ihnen ist Azulen überraschenderweise $\eta^6:\eta^4$ -koordiniert – eine bisher für Azulen unbekannte Koordinationsform^[6]. Bei den zu **2** isoelektronischen, zweikernigen Komplexen vom Typ $[(\mu\text{-Azulen})\text{M}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) dagegen sind die Metallatome $\eta^5:\eta^5$ -koordiniert^[7].



In Lösung zeigen alle Azulen-Komplexe fluktuierendes Verhalten: Die C-Atome 4 und 8 wechseln die Art der Koordination schnell. Man beobachtet daher in den ^1H -NMR-Spektren^[8] für die acht Azulen-Protonen nur fünf Signale. Entsprechendes gilt für die ^{13}C -NMR-Spektren^[8]. Der Bereich des langsamen Austauschs konnte bei allen Komplexen durch Abkühlen bis 193 K nicht erreicht werden.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter N_2 durchgeführt.

1: Eine Suspension aus 1.64 g (6.5 mmol) Dibenzolmolybdän und 0.92 g (7.2 mmol) Azulen in 60 mL Toluol wird 5 d bei 95°C gerührt. Die blaue Lösung färbt sich langsam rotviolett. Man filtriert und engt zur Trockene ein. Mit 10 mL kaltem Pentan wird überschüssiges Azulen herausgewaschen; der Rückstand wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Bei -78°C bilden sich rotviolette Kristalle. Ausbeute 1.22 g (62%); $\text{Fp} = 250^\circ\text{C}$ (Zers.); korrekte Elementaranalyse.

2: 310 mg (1.0 mmol) **1** werden mit 1 mmol $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 30 mL THF 5 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert und engt zur Trockene ein. Der rote Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst, mit dem gleichen Volumen Hexan überschichtet und bei -30°C aufbewahrt. Nach einigen Tagen kristallisieren die Komplexe **2** aus. Ausbeuten, Fp (Zers.), $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : **2a**: 220 mg (50%) dunkelrote Nadeln; 210°C ; 1921, 1853, 1820 cm^{-1} . – **2b**: 410 mg (85%) dunkelbraune Kristalle; 185°C ; 1935, 1859, 1824 cm^{-1} . – **2c**: 100 mg (18%) rotes Kristallpulver; 175°C ; 1931, 1853, 1815 cm^{-1} .

Eingegangen am 25. September,
 ergänzte Fassung am 31. Oktober 1986 [Z 1936]

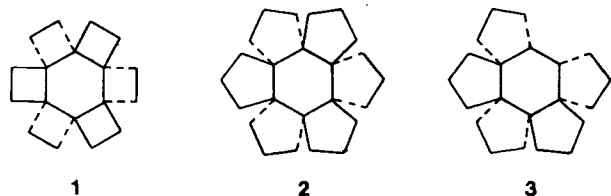
- [1] M. R. Churchill, *Prog. Inorg. Chem.* 11 (1970) 54; M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 265, zit. Lit.; O. M. Valderama, P. Cifuentes, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 67.
 [2] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 167; F. Edelmann, U. Behrens, *ibid.* 232 (1982) C24.
 [3] Syntex-AED, $\text{MoK}\alpha$: orthorhombisch $Pbca$, $Z = 8$, $a = 7.913(2)$, $b = 13.319(6)$, $c = 22.928(6)$ Å, $V = 2416(1)$ Å³, $5 < 2\theta < 60^\circ$, 3550 unabhängige Reflexe, 1962 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.048$, $R_w = 0.046$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52157, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [4] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2037; F. Edelmann, S. Töfke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 87, zit. Lit.
 [5] H. N. C. Wong, K. P. So, T. C. W. Mak, *Z. Kristallogr.* 169 (1984) 117.
 [6] Eine Röntgen-Strukturanalyse wurde von **2a** durchgeführt: Länge der Mo–Cr-Bindung 3.178(1) Å.
 [7] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1545; F. Edelmann, S. Töfke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 27.
 [8] ^1H -NMR-Daten (360 MHz, 20°C): **1** (CDCl_3): $\delta = 4.26$ (s; C_6H_6), 4.88 (d, $J = 2.8$ Hz; H 1/3), 5.56 (t, $J = 2.8$ Hz; H2), 5.69 (d, $J = 9.3$ Hz; H 4/8),

6.15 (t, $J=9.3$ Hz; H5/7), 5.70 (t, $J=9.3$ Hz; H6). – **2a** (CD₂Cl₂): $\delta=5.36$ (s; C₆H₆), 4.31 (d, $J=2.9$ Hz; H1/3), 5.30 (t, $J=2.9$ Hz; H2), 3.65 (d, $J=7.6$ Hz; H4/8), 4.63–4.76 (m; H5/6/7). – **2b** (CD₂Cl₂): $\delta=5.36$ (s; C₆H₆), 4.31 (d, $J=3.1$ Hz; H1/3), 5.23 (t, $J=3.1$ Hz; H2), 3.75 (d, $J=7.5$ Hz; H4/8), 4.66 (t, $J=7.5$ Hz; H5/7), 4.88 (t, $J=7.5$ Hz; H6). – **2c** (CD₂Cl₂): 5.38 (s; C₆H₆), 4.34 (d, $J=3.1$ Hz; H1/3), 5.21 (t, $J=3.1$ Hz; H2), 3.76 (d, $J=7.6$ Hz; H4/8), 4.59 (t, $J=7.6$ Hz; H5/7), 4.82 (t, $J=7.6$ Hz; H6). – ¹³C{¹H}-NMR-Daten (20.15 MHz, 25°C): **1** (C₆D₆): $\delta=74.4$ (C₆H₆), 84.3 (C1/3), 90.5 (C2), 101.2 (C4/8), 124.8 (C5/7), 118.6 (C6), 96.5 (C9/10). – **2b** (CDCl₃): 227.6 (CO), 81.3 (C₆H₆), 62.7 (C1/3), 85.9 (C2), 79.9 (C4/8), 73.8 (C5/7), 87.4 (C6), 87.8 (C9/10).

Heptacyclo[19.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}.0^{13,17}.0^{17,21}]tetracosan (6.5]Coronan)**

Von Detlef Wehle und Lutz Fitjer*

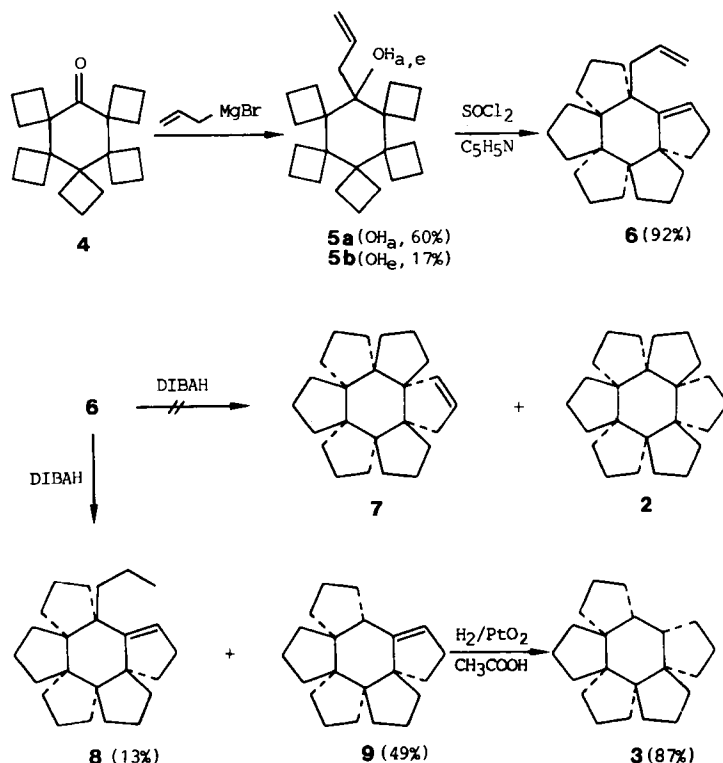
Polycyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen ein Zentralring der Kantenzahl m ($m=4, 6, 8 \dots$) mit m peripheren Ringen der Kantenzahl n ($n=3, 4, 5 \dots$) so verknüpft ist, daß jede Kante des Zentralringes zugleich Kante eines peripheren Ringes ist ([$m.n$]Coronane^[1]) waren bisher nicht bekannt. Sie haben eine ungewöhnliche Topologie und lassen interessante chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften erwarten. Beispiele sind das [6.4]Coronan **1** und das [6.5]Coronan **2**, deren Synthese über Umlagerungskaskaden an Pentaspiranen möglich erschien^[2,3]. Wir berichten hier über die Verwendung einer derartigen Kaskade zur Darstellung des Coronans **2** sowie seines unvollständigen Analogons **3**.



Zur Synthese von **2** haben wir zwei Möglichkeiten geprüft. Erstens: Addition von Allylmagnesiumbromid an **4**^[3], Umlagerung des zu erwartenden Homoallylalkohols **5a** (OH_{axial}) zu **6** und Cyclisierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH)^[4] zu **2** und/oder **7** (siehe Schema 1). Zweitens: Hydrozirconierung^[5] und anschließende Bromierung^[5] von **6** zu **10** und Cyclisierung mit Tri-*n*-butylzinnhydrid^[6] zu **2** (siehe Schema 2). Dies führte nicht nur zur Synthese von **2** und **3**, sondern auch zu einigen überraschenden Befunden.

So lieferte bereits die Addition von Allylmagnesiumbromid an **4**^[3] nicht nur den Homoallylalkohol **5a** (Fp=145°C), sondern auch dessen Konformationsisomer **5b** (Fp=154–156°C) mit äquatorialer OH-Gruppe. Beide Alkohole zeichnen sich durch so hohe Inversionsbarrieren aus [$\Delta G_{413}^\ddagger=134.9$ kJ/mol (**5a**) und 136.9 kJ/mol (**5b**)^[7]], daß sie getrennt manipuliert werden können. Zur Umlagerung haben wir wegen der für 1,2-Verschiebungen günstigen antiperiplanaren Stellung der Hydroxygruppe und der

axialen Bindungen der benachbarten Cyclobutanringe den Homoallylalkohol **5a** eingesetzt. Reaktion mit Thionylchlorid in Pyridin lieferte das erwartete^[3] hexacyclische Dien **6** (Fp=189–196°C)^[8a], dessen Cyclisierung mit DIBALH versucht wurde. Erst bei 160°C und unter Einsatz von sechs Moläquivalenten DIBALH ging die Reaktion über eine bereits bei 80°C beobachtete bloße Addition des Hydrids an die Vinylgruppe und damit eine Bildung von **8** (glasartiger Feststoff)^[8a] hinaus, aber auch dann lieferten GC/MS-Analysen keinerlei Hinweise auf eine Cyclisierung unter Bildung von **2** und/oder **7**. Vielmehr bestand das Reaktionsgemisch nach 72 h bei 160°C aus 49% **8** und 26% **9** (Fp=24–27°C)^[8a], und nach 11 d bei 160°C aus 13% **8** und sogar 49% **9**. Der Mechanismus der Fragmentierung bedarf noch der Klärung.



Schema 1.

9 wurde gaschromatographisch abgetrennt und über Platindioxid in Eisessig zu **3** (glasartiger Feststoff)^[8a] hydriert. Dieses unvollständige [6.5]Coronan haben wir im Hinblick auf die für **2** zu erwartenden Eigenschaften untersucht. Sein ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz, CHCl₃)^[9] zeigt selbst bei –78°C lediglich elf Linien [$\delta=21.50, 21.81, 23.21, 30.23, 37.14, 38.29, 39.55, 45.42$ (C_{sek.}), 48.57 (C_{tert.}), 53.27, 55.98 (C_{quart.})], die nur mit einer schnell invertierenden Spezies in all-*cis*-Konfiguration (effektive Symmetrie: C_s) zu vereinbaren sind. Bei –130°C finden sich dann 21 Linien [$\delta=20.35, 20.84, 21.81, 22.20, 25.52, 28.94, 31.60, 35.46, 36.60, 37.37, 37.63, 39.26, 40.49, 45.45, 45.82, 47.58, 50.49, 52.21, 53.26, 55.51, 55.83$], die auf eine fixierte Konformation in C₁-Symmetrie zurückzuführen sind. Um welche von fünf denkbaren Konformationen (eine Sessel-, zwei Twistboot- sowie zwei Wannenkonformationen) es sich hier handelt, muß offenbleiben, wenngleich Kraftfeldrechnungen^[10] auf eine abgeflachte Sesselkonformation ($\Sigma|\omega|_{\text{Zentralring}}=245^\circ$) deuten. Zur Abschätzung der Inversionsbarriere haben wir die Koaleszenz der Resonanzlinien der quartären Kohlenstoffatome bei $\delta=52.21$ und

[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. D. Wehle
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 12. Mitteilung, Umlagerungskaskaden, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Fi 191/6-3/7-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. – 11. bzw. 6. Mitteilung: L. Fitjer, M. Majewski, A. Kanschik, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3603.