

Tabelle 1. Synthese der Vinyloxirane (8) über die  $\beta$ -(Methylthio)alkohole (7). Aus Aldehyden und unsymmetrischen Ketonen (6) entstehen Diastereomergemische. – Von allen hier angegebenen Produkten (7) und (8) liegen innerhalb 0,4 % genaue Elementaranalysen vor; die IR- und NMR-spektroskopischen Daten sind mit den Strukturen vereinbar.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(7) [a] Ausb. [%]	(8) Ausb. [%] nach Dest.	Kp [b] [°C/Torr]
a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	91	48	70/130
b	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	98	63	60/18
c	CH=CH–CH <sub>3</sub>	H	95	47	80/20
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	73	—	—
e [c]	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—	94	78	70/22
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	89	70	100/15
g [d]	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	84	52	80/20
h	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH	CH <sub>3</sub>	95	—	—
i	—CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	—	90	—	—
j	—CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	—	91	75	70/0,5

[a] NMR-Spektroskopisch bestimmt; die Ausbeuten an destillierten, analysenreinen Produkten liegen 10–20 % tiefer. Die Rohprodukte (7) können direkt zu (8) weiterverarbeitet werden.

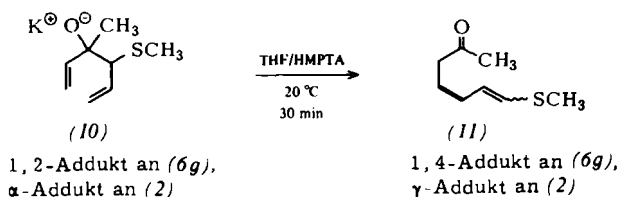
[b] Ölbadtemperatur bei Kurzwegdestillation.

[c] (8e) ergibt mit 1 Äquiv. CH<sub>3</sub>MgBr in Ether (–80 bis 0°C) den Alkohol (9) (70 % Ausb., lt. GC-Analyse 95 % rein, Kp=80–90°C/2 Torr [b]).

[d] Mit KH in THF/HMPA entsteht aus (7g) über das Alkoholat (10) das Keton (11) (63 % Ausb. nach Destillation; Kp=80°C/0,4 Torr [b]).

Vinyloxirane (8) sind so einfacher und in höheren Ausbeuten zugänglich als über Schwefelylide<sup>[6b]</sup>. Divinyloxirane vom Typ (8c) und (8g) (3,4-Epoxide von 1,3,5-Hexatrienen) lassen sich gar nicht durch C–C-Verknüpfung über die Ylide herstellen, da diese  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen cyclopropanieren<sup>[6b]</sup>. Die Epoxide (8) sind nützliche, hochreaktive Zwischenprodukte für die Herstellung anderer Verbindungen. So wird z. B. der Dreiring in (8e) von Methylmagnesiumbromid zu (9) geöffnet<sup>[17]</sup> [siehe dazu (5)]; thermisch lagern sich Vinyloxirane in Dihydrofurane<sup>[8a]</sup>, Divinyloxirane in 4,5-Dihydro-oxepine um<sup>[8b]</sup>.

Schließlich haben wir am Beispiel des Adduktes von (2) an Methylvinylketon (6g) zeigen können, daß die eingetretene 1,2- $\alpha$ -Reaktion in eine 1,4- $\gamma$ -Reaktion umgemünzt werden kann: Das Kaliumalkoholat (10) des Produktes (7g) geht in einer Cope-Umlagerung<sup>[9]</sup> in den Thioenolether (11) eines



1,6-Dicarbonyl-Derivates über. – Die letztlich mit (2) als Baustein neugeknüpften C–C-Bindungen sind in den Formelbildern fett gedruckt.

Eingegangen am 26. März 1976 [Z 454]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 59231-09-3 / (6a): 123-38-6 / (6b): 78-84-2 / (6c): 4170-30-3 / (6d): 100-52-7 / (6e): 120-92-3 / (6f): 98-86-2 / (6g): 78-94-4 / (6h): 141-79-7 / (6i): 930-30-3 / (6j): 930-68-7 / (7a): 53634-97-2 / (7b): 59231-10-6 / (7c): 59231-11-7 / (7d): 53693-81-5 / (7e): 53634-98-3 / (7f): 53634-99-4 / (7g): 59231-12-8 / (7h): 59231-13-9 / (7i): 59231-14-0 / (7j): 59231-15-1 / (8a): 34485-78-4 / (8b): 59231-16-2 / (8c): 59270-11-0 / (8e): 59231-17-3 / (8f): 59231-18-4 / (8g): 59231-19-5 / (8j): 59231-20-8 / (9): 59231-21-9 / (10): 59231-22-0 / (11): 59231-23-1.

[1] Teil der Dissertation von K.-H. Geiß, Universität Gießen 1975.

[2] D. Seebach u. K.-H. Geiß, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 202 (1974).

[3] K.-H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter u. D. Seebach, Angew. Chem. 86, 484 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 479 (1974).

[4] H. G. Giles, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 409.

[5] Reagentien mit nucleophilem  $\beta$ -Carbonyl-C-Atom siehe D. Seebach, Synthesis 1969, 17; D. Seebach u. M. Kolb, Chem. Ind. (London) 1974, 687; D. Seebach u. D. Enders, Angew. Chem. 87, 1 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 15 (1975).

[6] a) C. R. Johnson u. R. M. Coutes et al., J. Am. Chem. Soc. 95, 3429 (1973); b) B. M. Trost u. L. S. Melvin, Jr., Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates. Academic Press, New York 1975, zit. Lit.

[7] Vgl. G. C. M. Aithie u. J. A. Miller, Tetrahedron Lett. 1975, 4419, zit. Lit.

[8] a) J. C. Paladini u. J. Chuche, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 197; b) J. C. Pommelet, N. Manisse u. J. Chuche, Tetrahedron 28, 3929 (1972).

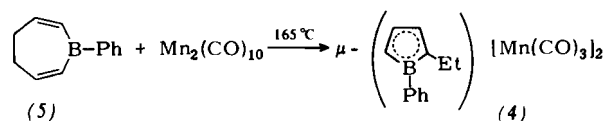
[9] Vgl. R. E. Ireland u. R. H. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 94, 5897 (1972); D. A. Evans u. A. M. Golob, ibid. 97, 4765 (1975).

## Ein neuer Typ von Tripeldecker-Komplexen – Borol als Brückenligand<sup>[1]</sup>

Von Gerhard E. Herberich, Joachim Hengesbach, Ulrich Kölle, Gottfried Huttner und Albin Frank<sup>[\*]</sup>

Drei Tripeldecker-Sandwich-Komplexe sind bisher entdeckt worden, nämlich das [Ni<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Ion<sup>[2]</sup> (1) und zwei Isomere ( $\mu$ -L)Co<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> (2) und (3) mit planarem L=1,2,3-C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>5</sub> bzw. 1,2,4-C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.

Wir haben nun mit  $\mu$ -(1-Phenyl-2-ethylborol)bis(tricarbonylmangan) (4) einen neuen Typ von Tripeldecker-Komplexen<sup>[4]</sup> gefunden. Überraschenderweise entsteht (4) als Hauptprodukt bei der Umsetzung von 1-Phenyl-4,5-dihydroborepin<sup>[5]</sup> (5) mit Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in siedendem Mesitylen. Zentraler Ligand ist hier ein einfaches Borol-Derivat<sup>[6]</sup>, welches als Brücke zwischen zwei Mn-Atomen mit je drei CO-Gruppen als äußeren Liganden fungiert.



Die Zusammensetzung des Komplexes (4) ergibt sich aus Elementaranalyse und Massenspektrum [m/e=446 (26 %; M<sup>+</sup>  $\equiv$  LMn<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub><sup>+</sup>), sukzessive Abspaltung von sechs CO-Gruppen, 278 (87%; LMn<sub>2</sub><sup>+</sup>), 223 (37%; LMn<sup>+</sup>), 55 (100%; Mn<sup>+</sup>)]. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man den Borol-Ring [ $\tau$ -Werte in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 100 MHz und Raumtemperatur; Ph: 2.43 m (2H), 2.66 m (3H); H-5: 5.76 t (1H); H-4: 6.43 dd (1H); H-3: 7.84 dd (1H); J<sub>34</sub>=3.7, J<sub>45</sub>=1.8 und J<sub>35</sub>=1.3 Hz; Et: 8.19 q (2H), 9.23 t (3H), J=7.3 Hz], im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum das an Mn gebundene B-Atom [ $\delta$ -Wert in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur: –17.6 ppm rel. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.]. Das IR-Spektrum zeigt das typische Muster einer Mn(CO)<sub>3</sub>-Gruppe in stark von C<sub>3v</sub>-Symmetrie abweichender Umgebung [ $\nu_{\text{CO}}$  (cm<sup>–1</sup>) in Hexan: 2022 sst, 1963 sst, 1952 sst]; Anzeichen einer Wechselwirkung zwischen den beiden Mn(CO)<sub>3</sub>-Gruppen im Molekül sind nicht aufzufinden. Die Konstitution von (4) kann nicht trivial sein, da anscheinend ein Vierelektronen-Ligand vier (!) CO-Gruppen von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> substituiert hat. Die angegebenen Daten sind in Einklang mit der Tripeldecker-Struktur von (4), reichen jedoch zu ihrem Beweis nicht aus. Die Struktur wurde deshalb röntgenographisch bestimmt.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>BMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (4) kristallisiert orthorhombisch mit a=1429(1), b=1670(1), c=1541(1) pm; Raumgruppe Pbca, Z=8. 1113 Diffraktometerdaten (Syntex-P 21) mit I  $\geq$  3.2  $\sigma$ ; Lösung: konventionell; Verfeinerung: (Syntex-XTL) volle Matrix, R<sub>1</sub>=0.057. Abbildung 1 zeigt schematisch die Molekül-

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. U. Kölle und Dipl.-Chem. J. Hengesbach Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Templergraben 55, 5100 Aachen

Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. A. Frank  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, 8000 München 2

struktur, deren Grundgerüst ein pentagonal-bipyramidaler Metallocarbon-Cluster vom *closo*-Typ ist. Die apicalen Positionen werden von  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppen eingenommen; die vier Kohlenstoffatome und das Boratom des Borol-Rings besetzen die äquatorialen Positionen. Fehlordnung, die bei allen bisher untersuchten Tripeldecker-Komplexen<sup>[2b, 3a, 3c]</sup> die Strukturanalyse erschwerte, tritt bei (4) nicht auf.

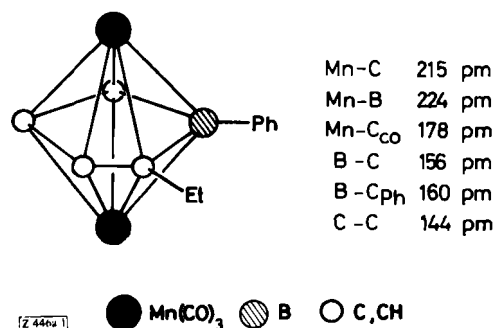


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Borol-Komplexes (4).

Die Bindungsverhältnisse in (4) sind die von Metalloborolanen<sup>[7]</sup>. Insbesondere ist (4) in einem weiten Sinn isoelektronisch mit (2) und (3).

#### Arbeitsvorschrift:

Man erhitzt 1.0 g (5.95 mmol) (5)<sup>[5]</sup> mit 2.32 g (5.95 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 20 ml Mesitylen ca. 70 h unter Rückfluß. Chromatographische Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ -Gel mit Pentan als Laufmittel) liefert hauptsächlich zwei Zonen: ca. 0.45 g (20 %)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und 1.25 g (57 % Ausb., bezogen auf umgesetztes  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ) (4),  $\text{Fp} = 119\text{--}120^\circ\text{C}$ , keine Zersetzung bis  $200^\circ\text{C}$ . Der neue Komplex kristallisiert aus Pentan in braunroten Nadeln, ist sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol und Aceton, gut löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , mäßig löslich in Pentan, in Lösung etwas luftempfindlich.

Eingegangen am 27. Februar,  
in veränderter Form am 10. März 1976 [Z 446a]

#### CAS-Registry-Nummern:

(4): 59318-07-9 / (5): 59269-92-0 /  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ : 10170-69-1 /  
<sup>11</sup>B: 14798-13-1.

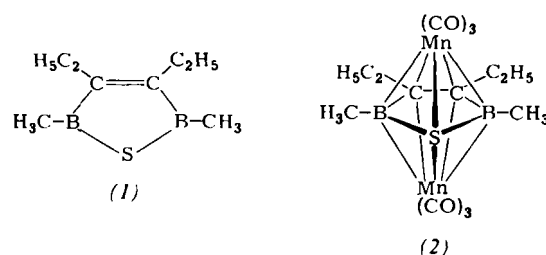
- [1] Tripeldecker-Komplexe, 1. Mitteilung. Vorgetragen: Marburg, 19. 1. 1976; Regensburg, 9. 2. 1976. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] a) A. Salzer u. H. Werner, *Angew. Chem.* 84, 949 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 930 (1972); H. Werner u. A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2, 239 (1972); b) E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald u. A. Salzer, *Angew. Chem.* 86, 125 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 135 (1974).
- [3] a) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew u. G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3046 (1973); b) R. N. Grimes, D. C. Beer, L. G. Sneddon, V. R. Miller u. R. Weiss, *Inorg. Chem.* 13, 1138 (1974); c) W. T. Robinson u. R. N. Grimes, *ibid.* 14, 3056 (1975).
- [4] Die engere Bezeichnung „Tripeldecker-Sandwich-Komplexe“ bleibt Verbindungen mit Ringliganden als äußeren Liganden vorbehalten. – Ein jüngst dargestellter Komplex  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$  mit  $\text{L} = 3,4\text{-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen}$  sollte nach spektroskopischen Befunden ebenfalls ein Tripeldecker-Komplex sein: W. Siebert, persönliche Mitteilung, 24. 2. 1976; W. Siebert u. K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 7 (1976).
- [5] D. Sheehan, Ph. D., Yale University 1964; Diss. Abstr. 25, 4417 (1965); vgl. auch A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1263.
- [6] Einziges bekanntes Borol-Derivat ist Pentaphenylborol: J. J. Eisch, N. K. Hota u. S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4575 (1969).
- [7] K. Wade, *Chem. Brit.* 11, 177 (1975); zit. Lit. – Der zentrale Borol-Ring kann in einer anderen Betrachtungsweise als zweifach negatives anionisches  $6\pi$ -Elektronensystem aufgefaßt werden; beide Mn-Atome befolgen dabei die Edelgasregel.

## Thiadiborolen-bis(tricarbonylmangan) – ein Cluster mit Tripeldecker-Struktur<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert und Klemens Kinberger<sup>[\*]</sup>

Das 1,2,5-Thiadiborolen (1) reagiert mit Metallocarbonylen zu den *nido*-Verbindungen  $[(1) \cdot \text{Cr}(\text{CO})_4]^{[2a]}$ ,  $[(1) \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3]^{[2b]}$  und  $[(1) \cdot \text{Ni}(\text{CO})_2]^{[1]}$  mit Bor-Metall-Wechselwirkung. Wir berichten nun über die erste *closo*-Thiadiborolenbis-(metall)-Verbindung mit pentagonal-bipyramidaler Struktur.

Bei der Umsetzung von (1) mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  entsteht der orangerote Komplex (2), welcher thermo- und luftstabil ist, sich jedoch in Chloroform langsam zersetzt. Im Massenspektrum (70 eV) von (2) treten neben dem Molekül-Ion



$\text{LMn}_2(\text{CO})_6^+$  [ $\text{L} = (1)$ ] ( $I_{\text{rel}} = 6$ ) die Fragmente  $\text{LMn}_2(\text{CO})_4^+$  (21),  $\text{LMn}_2(\text{CO})_3^+$  (74),  $\text{LMn}_2(\text{CO})^+$  (36),  $\text{LMn}_2^+$  (100),  $\text{LMn}^+$  (12),  $\text{Mn}_2\text{S}^+$  (10),  $\text{Mn}_2^+$  (14),  $\text{Mn}^+$  (62) und  $\text{CO}^+$  (17) auf. Für den Strukturvorschlag (2) ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie)<sup>[2c]</sup> sprechen die drei IR-Absorptionen im Bereich der CO-Valenzschwingung sowie die magnetische Äquivalenz der Methylenprotonen (Tabelle 1). Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum deutet eine Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = 43.5$  ppm auf eine günstigere Abschirmung des Bors durch Erhöhung der Koordinationszahl im Vergleich zu den *nido*-Verbindungen hin.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (1) und (2).

Signal	(1)	(2)	
<sup>1</sup> H-NMR, $\delta$ [ppm] gegen TMS (in $\text{CDCl}_3$ )			
B-CH <sub>3</sub>	0.99 (S, 6)	1.42 (S, 6)	1.36 [a]
C-CH <sub>3</sub>	0.87 (T, 6) [b]	1.34 (T, 6) [b]	1.33 [a]
C-CH <sub>2</sub>	2.30 (Q, 4)	2.52 (Q, 4)	2.46 [a]
<sup>11</sup> B-NMR, $\delta$ [ppm] gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (in $\text{CDCl}_3$ )			
	66.0 (S)	22.5 (S)	
IR, $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (in $\text{C}_2\text{Cl}_4$ )	2021 (st), 1966 (st), 1956 (st)		

[a] In  $\text{CS}_2$ .

[b]  $J = 7.6 (\pm 0.1)$  Hz.

Unter der Annahme, daß die ungepaarten Elektronen der  $d^7$ - $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragmente in den  $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ -Ring unter Ausbildung des mit Thiophen isoelektronischen Dianions  $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}^{2-}$  übergehen, läßt sich der Diamagnetismus von (2) erklären. Beide  $(\text{OC})_3\text{Mn}^+$ -Gruppen werden – wie in dem von Herberich et al.<sup>[3]</sup> dargestellten Borol-bis(tricarbonylmangan) – mittels sechs Elektronen an den Ring gebunden. Somit entspricht auch (2) dem Struktur- und Bindungsprinzip eines Tripeldecker-Komplexes<sup>[3, 4]</sup>. Nach der  $(n+1)$ -Elektronenpaar-Regel<sup>[5]</sup> für *closo*-Verbindungen ( $n$  = Zahl der Gerüst-atome) sind im 7-atomigen  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ -Cluster für die Besetzung der bindenden Molekülorbitale 16 Gerüstelektronen erforderlich, die durch die Komponenten C ( $2 \times 3$ ), B ( $2 \times 2$ ), S (4) und  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  ( $2 \times 1$ ) eingebracht werden.

#### 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen-bis(tricarbonylmangan) (2)

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (2.67 mmol) und (1) (2.67 mmol) werden in 40 ml Mesitylen 5 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen

[\*] Prof. Dr. W. Siebert und Dipl.-Chem. K. Kinberger  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, 3550 Marburg