

Schema 5. Vorgeschlagener Mechanismus für die Umsetzung des Cyanalkohols **10a** zu **3**, **5**, **11a** und **13**. Die Strukturen sind der Übersichtlichkeit halber ohne Seitenketten dargestellt.

- [1] T. T. Dabrah, T. Kaneko, W. Massefski, Jr., E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1594–1598; T. T. Dabrah, H. J. Harwood, Jr., L. H. Huang, N. D. Jankovich, T. Kaneko, J.-C. Li, S. Lindsey, P. M. Moshier, T. A. Subashi, M. Therrien, P. C. Watts, *J. Antibiot.* **1997**, *50*, 1–7.
- [2] a) K. C. Nicolaou, M. W. Härter, L. Boulton, B. Jandeleit, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1243–1245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1194–1196; b) K. C. Nicolaou, M. H. D. Postema, N. D. Miller, G. Yang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2922–2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2821–2823; c) H. M. L. Davies, R. Calvo, G. Ahmed, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1737–1740; d) P. W. M. Sgarbi, D. L. J. Clive, *Chem. Commun.* **1997**, 2157–2158; e) A. Armstrong, T. J. Critchley, A. A. Mortlook, *Synlett* **1998**, 552–553; f) O. Kwon, D.-S. Su, D. Meng, W. Deng, D. C. D'Amico, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1978–1981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1877–1880; g) O. Kwon, D.-S. Su, D. Meng, W. Deng, D. C. D'Amico, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1981–1983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1880–1882; h) N. Waizumi, T. Itoh, T. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6015–6018.

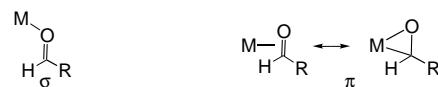
- [3] Eine bessere Synthese von **4** als die in Literatur [2a] angegebene wird in Kürze beschrieben werden.
- [4] Strategien, die eine Alkylierung von **4** in α -Stellung zur Carbonylgruppe beinhalten, sowie etliche Versuche zur Einführung verschiedener Substituenten an der Carbonylgruppe scheiterten vermutlich an der starken sterischen Abschirmung. Einzelheiten hierzu werden in einem ausführlichen Beitrag mitgeteilt werden.
- [5] K. Ito, K. Yakushijin, *Heterocycles* **1978**, *9*, 1603–1606; K. Yakushijin, M. Kozuka, H. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 2178–2184; D. J. Lythgoe, I. McCleanaghan, C. A. Ramsden, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 113–117.
- [6] N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. J. Harget, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2929–2936.
- [7] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136–6137.
- [8] a) W. Nagata, M. Yoshioka, T. Okumura, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 847–852; b) G. Liu, T. C. Smith, H. Pfander, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4979–4982. Bestätigung der Konfiguration durch ROESY- und COSY-Spektren.
- [9] HMQC- und COSY-Spektren waren ebenfalls in Einklang mit der für **5** vorgeschlagenen Struktur.
- [10] F. Farina, M. V. Martin, M. C. Paredes, *Synthesis* **1973**, 167–168.
- [11] Die Konfiguration und Konnektivitäten in **11a**, **11b** und **12** wurden durch ROESY-, COSY- und HMQC-Spektren ermittelt.
- [12] C. Geletneky, S. Berger, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1625–1627.
- [13] R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford, **1984**, S. 57–255.

Struktur und Reaktivität eines Phthalaldehyd-Cobalt(I)-Komplexes mit einer σ - und einer π -gebundenen Carbonylgruppe**

Christian P. Lenges, Maurice Brookhart* und Peter S. White

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Koordination der Carbonylgruppe eines Ketons oder Aldehyds an ein Übergangsmetall ist für Metall-vermittelte Katalysen von Bedeutung, und es liegen recht detaillierte Untersuchungen hierzu vor. Abhängig von Metallzentrum, Oxidationsstufe, Formalladung des Komplexes und sterischen Erfordernissen des Substrats oder der benachbarten Liganden werden Aldehyde entweder σ - oder π -gebunden (Schema 1);



Schema 1. Die σ - und die π -Koordination eines Aldehyds an einen Übergangsmetallkomplex.

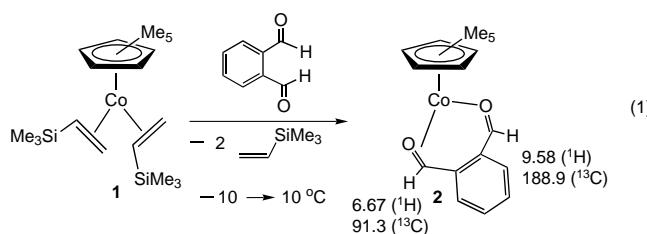
[*] Prof. M. Brookhart, Dipl.-Chem. C. P. Lenges, Dr. P. S. White
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2476
E-mail: brook@net.chem.unc.edu

[**] Wir danken den National Institutes of Health (Grant GM 28938) für die Unterstützung. C.P.L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

in manchen Fällen stellt sich auch ein Gleichgewicht zwischen beiden Koordinationsweisen ein.^[1–16] Hier beschreiben wir die ungewöhnliche Struktur und Reaktivität eines Co^I-Phthalaldehyd-Komplexes, in dem beide Koordinationsweisen gleichzeitig realisiert sind.

Man kennt nur wenige Cobalt-Aldehyd-Komplexe,^[17, 18] und Übergangsmetallkomplexe mit einem koordinierten Dialdehyd wie Phthalaldehyd sind generell selten.^[19, 20] Bosnich und Mitarbeiter berichteten^[19] über die spektroskopische Charakterisierung des kationischen Rh^I-Phthalaldehyd-Komplexes $[\text{Rh}(\text{dcpe})\{\eta^1,\eta^2-(\text{C}(\text{O})\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]^+$.^[21] Dieser Rhodiumkomplex ist nur bei niedrigen Temperaturen stabil und reagiert katalytisch unter Bildung des fünfgliedrigen Lactons. Der „Ruhezustand“ (resting state) der Katalyse bei dieser Reaktion ist unbekannt. Der Cobaltkomplex, über den wir hier berichten, ist unseres Wissens der erste strukturell charakterisierte Übergangsmetall-Dialdehyd-Komplex, bei dem in ein und demselben Molekül beide bindungsisomeren Koordinationsweisen auftreten. Er ist auch der Ruhezustand einer katalytischen intramolekularen Aldehydkondensation (Tischtschenko-Reaktion)^[22–31] zum Fünfringlacton.

Die Reaktion des labilen Co^I-Bis(olefin)-Komplexes **1**^[32] mit Phthalaldehyd gemäß Gleichung (1) ($[\text{D}_6]\text{Aceton}, -10^\circ\text{C}$,



10 Äquiv.) führte zu einem schnellen Farbwechsel von orange nach dunkelgrün; laut NMR-Spektrum war nach 10 min das koordinierte Olefin vollständig verdrängt und eine einzige neue Cobaltverbindung entstanden. Diese lieferte unter anderem ein Cp*-Signal bei $\delta = 1.70$ und vier Signale im aromatischen Bereich (unsymmetrische Bindung eines Phthalaldehyd-Moleküls, siehe *Experimentelles*). Am signifikantesten sind zwei Singulets für die Aldehyd-Protonen bei $\delta = 6.67$ und 9.58 und zwei ¹³C-NMR-Signale (-10°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) der Carbonyl-C-Atome bei $\delta = 91.3$ (d, $J_{\text{C},\text{H}} = 173$ Hz) und 188.9 (d, $J_{\text{C},\text{H}} = 188$ Hz). Die äquivalenten Carbonylgruppen von freiem Phthalaldehyd ergeben in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ NMR-Signale bei $\delta = 10.52$ (¹H) und 192 (¹³C). Auf der Grundlage der NMR-Daten formulierten wir Komplex **2** als einen Co-Phthalaldehyd-Komplex, bei dem eine Carbonylgruppe σ - und die andere π -koordiniert ist. Versuche, den Komplex **2** durch Chromatographie zu isolieren, waren nicht von Erfolg gekrönt; jedoch konnten Kristalle von **2** in mäßiger Ausbeute (32%) nach drei Tagen bei -78°C aus Aceton erhalten werden. Die schwarzgrünen Kristalle sind lufempfindlich und zersetzen sich bei Raumtemperatur in einer Inertgasatmosphäre.

2 konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 1), wobei die vorgeschlagene Struktur bestätigt wurde. Ein Molekül Phthalaldehyd koordiniert an die Cp*Co^I-Baueinheit und bildet dadurch

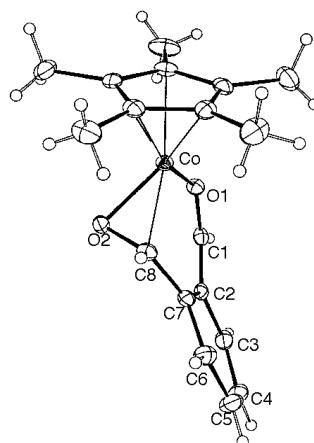


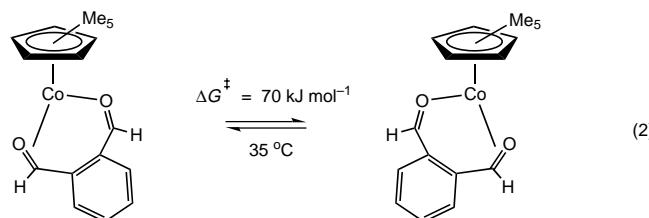
Abbildung 1. ORTEP-Bild der Struktur von **2** im Kristall; Ellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Co-O1 1.8900(1), Co-O2 1.8932(10), Co-C8 2.0036(15), O1-C1 1.2590(19), O2-C8 1.3306(20), C1-C2 1.4305(22), C7-C8 1.4523(22), C2-C7 1.4192(22), C2-C3 1.4161(22), C3-C4 1.371(3), C4-C5 1.385(3), C5-C6 1.377(3), C6-C7 1.4034(23); O1-Co-O2 90.92(4), Co-O1-C1 128.66(10), O1-Co-C8 93.82(6), Co-O2-C8 39.80(6), O2-Co-C8 39.80(6), Co-C8-O2 65.62(8); O2-Co-O1-C1 39.64(14), C8-Co-O1-C1 0.10(14), C1-C2-C7-C8 23.61(16), O1-Co-C8-O2 86.85(17), C2-C3-C4-C5 1.39(17), C5-C6-C7-C2 6.64(18).

einen asymmetrischen Co^I-Bis(aldehyd)-Komplex, der die 18-Elektronen-Regel erfüllt (nur zwei Sauerstoff- und ein Kohlenstoffatom der Carbonylgruppen befinden sich so nahe am Cobaltzentrum, daß von einer Bindung gesprochen werden kann). Die C=O-Bindungslängen unterscheiden sich beträchtlich: 1.26 Å bei der σ -koordinierten (C1-O1) und 1.33 Å bei der π -koordinierten Carbonylgruppe (C8-O2). Der lange C-O-Abstand der π -koordinierten Carbonylgruppe spiegelt ein beträchtliches Maß an Rückbindung von einem gefüllten d-Orbital des Cobalt(I)-Zentrums wider, durch die die C-O-Bindungsordnung verringert wird. Beim strukturell charakterisierten niedervalenten Nickel(0)-Benzaldehyd-Komplex $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\eta^2-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O})]$ ^[33–35] beträgt der C-O-Abstand 1.325(7) Å ($\delta(^1\text{H}) = 5.58$), was dem Wert für die π -koordinierte Carbonylgruppe in **2** sehr ähnlich ist. Der kürzere C-O-Abstand der zweiten Carbonylgruppe weist auf einen stärkeren Doppelbindungscharakter hin, wie er für eine σ -Koordination typisch ist, und liegt im gleichen Bereich wie die Abstände in kationischen und neutralen Addukten aus Aldehyden und Lewis-sauren Übergangsmetallkomplexen, in denen die Aldehyde σ -gebunden sind.^[1–3, 6, 36–38] Die beiden Co-O-Abstände sind einander recht ähnlich (Co-O1 1.8900(1), Co-O2 1.8932(10) Å). Der Co-C1-Abstand liegt außerhalb des bindenden Bereichs (2.85 Å), und die große Länge der Co-C8-Bindung (2.00 Å) deutet darauf hin, daß eine Änderung der Koordinationsweise, wie sie für die Weiterreaktion des Komplexes notwendig ist, hier ihren Ausgangspunkt haben könnte.

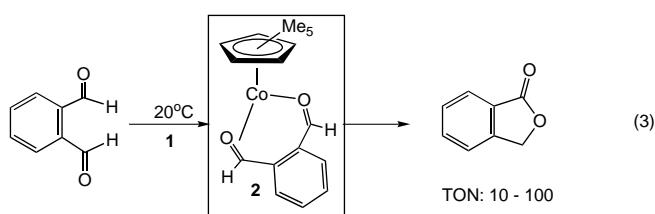
An den Bindungslängen im aromatischen Ring, die von 1.42 Å (C2-C7) bis 1.37 Å (C3-C4 und C5-C6) reichen, wird der Einfluß des koordinierten Übergangsmetalls ebenfalls offensichtlich. Am bemerkenswertesten ist allerdings der Torsionswinkel C1-C2-C7-C8 von 23°, der die Abweichung der Aldehydeinheiten von der Planarität als Folge der Koordination an das Cp*Co-Fragment widerspiegelt. Eine

direkte Folge dieser Verdrillung ist ein C5-C6-C7-C2-Torsionswinkel von 6.6° . Die Bindungswinkel zwischen den Carbonylgruppen und dem aromatischen Ring liegen im erwarteten Bereich (ca. 120°); jedoch beträgt der O1-Co-O2-Winkel nur 91° , was für eine günstige Wechselwirkung mit beiden Carbonylgruppen notwendig zu sein scheint. Der Torsionswinkel O1-Co-C8-O2 von 86° zeigt an, daß die σ -koordinierte Carbonylgruppe (C1-O1) fast parallel zur Co-C8-Achse liegt und der Winkel zwischen den Koordinationsachsen der π - und der σ -koordinierten Gruppe beinahe 90° beträgt. Diese Anordnung erleichtert Rückbindung zwischen Co-d-Orbitalen und der σ -koordinierten Carbonylgruppe.

Bei -20°C liefern beide Aldehyd-Protonen scharfe Singulets im NMR-Spektrum ($\nu_{1/2} = 1.5\text{ Hz}$). Das Erwärmen der Aceton-Lösung führt zur Verbreiterung der Signale, was auf einen dynamischen Prozeß hinweist, bei dem die Positionen der π - und der σ -koordinierten Carbonylgruppen vertauscht werden. Die Analyse der Linienform einer Reihe von bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Spektren ergab für diesen Vorgang Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger von 69 kJ mol^{-1} ($k = 45\text{ s}^{-1}$) bei 51°C , 70 kJ mol^{-1} (11 s^{-1}) bei 35°C und 68 kJ mol^{-1} (4.2 s^{-1}) bei 21°C . Da im Überschuß in der Reaktionsmischung vorliegender Phthalaldehyd keinen Einfluß auf die Linienverbreiterung hat, sollte der Austauschprozeß nicht intermolekular über den freien Aldehyd verlaufen; vielmehr ist ein reversibler Wechsel der Carbonylgruppen zwischen σ - und π -Koordination anzunehmen. Der bereits erwähnte große Co-C8-Abstand lässt auf das Lösen der Bindung zur π -koordinierten Carbonylgruppe und ein Drehen der Cp^*Co -Einheit schließen, das zu einer σ -gebundenen Carbonylgruppe führt, und umgekehrt [Gl. (2)].

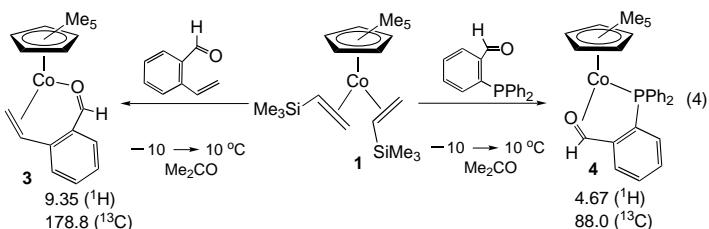


Ist Phthalaldehyd im Überschuß vorhanden, bildet sich beim Erwärmen auf 5°C und höher katalytisch das fünfgliedrige Lacton. Wurde 1 Mol-% **1** zugesetzt, lagen die Umsatzzahlen (TON) in der Größenordnung von 100. Um detailliertere Informationen zu erhalten, wurde die Reaktion von 20 Äquiv. Phthalaldehyd mit **1** bei 20°C NMR-spektroskopisch verfolgt. In der Anfangsphase der Katalyse bildete sich schnell **2**; nach 9 h waren in Toluol 50% Lacton entstanden, nach 24 h war die Umwandlung des Aldehyds vollständig [Gl. (3)]. Zu Beginn der Katalyse ist **2** die einzige Cobaltverbindung, nach 3 h liegen andere metallorganische Cobaltkomplexe vor, und nach der vollständigen Umwandlung beobachtet man eine Vielzahl nicht identifizierter Cobaltkomplexe, die in erster Linie aus Decarbonylierungsreaktionen stammen.^[39] Dies lässt den Schluß zu, daß die Geschwindigkeit der Lactonbildung unabhängig von der Aldehydkonzentration ist, d.h., der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Prozeß ist die intramolekulare Cyclisierung.



Die Reaktivität des Cobaltkomplexes **1** gegenüber einfachen Aldehyden wurde bereits untersucht; hier entstehen in einer oxidativen Additionsreaktion Cobalt(III)-Acyl-Hydrid-Spezies, die Zwischenstufen der katalytischen Hydroacylierung sind.^[40] Mit einem Alkylaldehyd im Überschuß stellte man eine katalytische Dimerisierung zum Tischtschenko-Ester fest, was den Schluß zuläßt, daß die hier beschriebene intramolekulare Reaktion ebenfalls einem Pfad folgt, der mit der oxidativen Addition des Aldehyds beginnt. Dasselbe mechanistische Szenario wurde von Bosnich und Mitarbeitern für kationische Rhodium-Bis(phosphan)-Komplexe als Katalysatoren vorgeschlagen.^[19]

Aufschlußreich ist der Vergleich von **2** mit anderen Co^{I} -Aldehyd-Komplexen. Wir berichteten bereits über die Synthese des Chelatkomplexes **3**^[32] aus **1** und *o*-Formylstyrol [Gl. (4)]. Nach den NMR-Daten ist die Carbonylgruppe in **3**



σ -koordiniert. Dagegen liegt im Komplex **4**, der in analoger Weise durch Zugabe stöchiometrischer Mengen von *o*-Diphenylphosphanylbenzaldehyd zu einer Lösung von **1** in Aceton quantitativ hergestellt wurde, eine π -Koordination vor, wie das ^1H -NMR-Signal vermuten lässt. Die Art der Koordination der Carbonylgruppe hängt somit davon ab, wie die andere koordinierende Gruppe des zweizähnigen Liganden gebunden ist. In **3** muß die Olefineinheit π -artig binden; ihre signifikante π -Acidität zieht Elektronendichte vom Co^{I} -Zentrum ab und favorisiert dadurch die Bindung an die Carbonylgruppe über eine σ -Wechselwirkung mit deren freiem Elektronenpaar. In **4** wiederum bindet die PPh_2 -Gruppe überwiegend über eine σ -Donor-Wechselwirkung; somit bevorzugt das nun elektronenreichere Co^{I} -Zentrum eine π -Bindung an die Carbonylgruppe mit einer signifikanten Rückbindung in deren π^* -Orbital. Das Verhalten der Komplexe **3** und **4** erleichtert es zu verstehen, warum im Dialdehydkomplex **2** sowohl eine σ - als auch eine π -Wechselwirkung vorliegen.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt; alle eingesetzten Lösungsmittel wurden entgast und nach Standardmethoden gereinigt.

2: 5 Äquiv. Phthalaldehyd wurden bei 0°C zu einer Lösung von **1** (0.15 g, $3.8 \times 10^{-4}\text{ mol}$) in Aceton (5 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei

dieser Temperatur gerührt; während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Lösung nach dunkelgrün. Abkühlen auf -78°C führte zum Absetzen eines schwarzgrünen, kristallinen Materials, das abfiltriert und bei -20°C in einem Trockenbox-Kühlschrank gelagert wurde (Ausbeute: 0.04 g, 1.2×10^{-4} mol, 32%). Das auf diese Weise erhaltene Material war für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C): $\delta = 1.70$ (s, 1H; C_5Me_5), 6.67 (s, 1H; $\pi\text{-C}(\text{O})\text{H}$), 7.29, 7.62–7.66, 8.09 (m, 4H; ArH), 9.58 (s, 1H; $\sigma\text{-C}(\text{O})\text{H}$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = 8.6$ (C_5Me_5), 88.6 (C_5Me_5), 91.3 (d, 173 Hz; $\text{p-C}(\text{O})\text{H}$), 188.9 (d, 188.2 Hz; $\text{s-C}(\text{O})\text{H}$), 123.4, 126.6, 126.7, 131.2, 133.5, 143.6 (Ar).

Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Co}$, $M = 328.29$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 10.1111(5)$, $b = 8.7370(4)$, $c = 17.4463(8)$ Å, $\beta = 96.1400(10)^{\circ}$, $U = 1532.38(12)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.423 \text{ g cm}^{-3}$; $T = -110^{\circ}\text{C}$; $2\theta_{\text{max}} = 60^{\circ}$; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 20178 Reflexe wurden gemessen, darunter waren 4435 unabhängig, und davon wurden 3914 mit $I > 2.5\sigma(I)$ bei der Verfeinerung verwendet; die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer (Omega-Scanmethode) gesammelt. Für die signifikanten Reflexe ergab sich $R(\text{merg}) = 0.022$; $R_F = 0.032$; $R_w = 0.037$ (signifikante Reflexe); $\text{GOF} = 3.11$.^[41]

4: Zu einer gerührten Lösung von **1** (0.15 g, 3.8×10^{-4} mol) in Aceton wurde bei 20°C 1 Äquiv. σ -Diphenylphosphanylbenzaldehyd gegeben. Sofort änderte sich die Farbe von rot nach braun; es wurde weitere 30 min gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile verblieb **4** als braunes Öl (0.18 g, 3.8×10^{-4} mol). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C): $\delta = 1.49$ (s, 15H; C_5Me_5), 4.67 (s, 1H; $\text{C}(\text{O})\text{H}$), 7.05–7.19 (m, 3H; ArH), 7.36–7.45 (m, 6H; ArH), 7.52 (m, 4H; ArH), 8.33 (m, 1H; ArH); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = 9.61$ (C_5Me_5), 88.01 (d, 168.6 Hz, $\text{C}(\text{O})\text{H}$), 90.80 (C_5Me_5), 124.1, 126.6, 128.8, 129.9, 130.1, 133.3, 135.0, 133.2, 137.2, 159.5 (Ar); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$: $\delta = 58.1$ (br.).

Eingegangen am 12. Oktober 1998 [Z12520]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 552–555

Stichwörter: Aldehyde • C-H-Aktivierung • Cobalt • Koordinationschemie • Strukturaufklärung

- [1] Y. H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298, zit. Lit.
- [2] B. J. Boone, D. P. Klein, J. W. Seyler, N. Q. Mendez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2411–2421.
- [3] R. L. Cicero, J. D. Prostasiewicz, *Organometallics* **1995**, *14*, 4792–4798; der Carbonyl-C-O-Abstand in $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-p-O=C(H)-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]$ ist mit 1.221 Å typisch.
- [4] C. M. Garner, N. Q. Mendez, J. J. Kowalczyk, J. M. Fernandez, K. Emerson, R. D. Larson, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5146.
- [5] N. Q. Mendez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2323–2334.
- [6] D. M. Schuster, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5467–5469.
- [7] D. M. Schuster, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, *17*, 2702–2715.
- [8] K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 503.
- [9] B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1546.
- [10] H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal, M. Creswick, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 861.
- [11] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5904–5905.
- [12] B. M. Foxman, P. T. Klemarczyk, R. E. Liptrot, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 253.
- [13] W. Beck, W. Sacher, M. Appel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 351–356.
- [14] F. R. Askham, K. M. Carroll, S. J. Alexander, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1993**, *12*, 4810.
- [15] G. Erker, U. Hoffmann, R. Zwettler, P. Betz, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 630.
- [16] K. R. Pörschke, W. Schröder, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 919.
- [17] D. P. Graddon, G. M. Mockler, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1487–1495.

[18] I. Karadjova, S. Arpadjan, L. Shishkova, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2525–2529.

[19] S. H. Bergens, D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1990**, *9*, 566–571; die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale des koordinierten Aldehyds lagen bei -60°C bei $\delta = 10.03$ und 6.94 bzw. $\delta = 200.5$ und 62.8.

[20] P. Leoni, M. Pasquali, E. Grilli, M. Tomassini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 879–881.

[21] depe = Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan.

[22] R. Grigg, T. R. B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4313–4319.

[23] M. Massouli, D. Beaupere, L. Ndjo, R. Uzan, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 345–353.

[24] P. W. Roesky, H. Berberich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1618–1620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1560–1562.

[25] L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 646–650.

[26] W. Tischtschenko, *Chem. Zentralbl.* **1906**, *77*, 1309.

[27] L. Lin, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5133.

[28] P. R. Stapp, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1433.

[29] S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, M. Shiro, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4291.

[30] K.-I. Morita, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Organometallics* **1993**, *12*, 3748.

[31] T. Ito, H. Horino, Y. Koshiro, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 504.

[32] C. P. Lenges, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3165.

[33] D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 393–401.

[34] J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther, E. Dinjus, L. Golic, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1584–1586.

[35] In einem Ni⁰-Ethylen-Formaldehyd-Komplex beträgt die Länge der C=O-Bindung 1.311 Å.^[16]

[36] P. Courtot, R. Pichon, J. Y. Salaun, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C17.

[37] J. Auffret, P. Courtot, R. Pichon, J. Y. Salaun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1687.

[38] Im Komplex $[\text{TpMo}(\text{MeC}_2\text{Me})(\text{CO})(\eta^1\text{-p-O=CHC}_6\text{H}_4\text{OMe})]^+$ ist die C=O-Bindungslänge 1.237 Å.^[6]

[39] Diese Interpretation wird durch die Bildung von Benzol und einem anderen Aldehyd, vermutlich Benzaldehyd, während des Desaktivierungsvorgangs gestützt. NMR-Signale im Cp*-Bereich weisen darüber hinaus unter anderem auf die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})]_2$ hin.

[40] M. Brookhart, C. P. Lenges, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6965–6979.

[41] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113115“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).