

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XLV<sup>1)</sup>**Ein vereinfachtes Syntheseverfahren für  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe am Beispiel neuartiger Dimetallaspirane**

Wolfgang A. Herrmann\*<sup>a</sup>, Cornelia Weber<sup>a</sup>, Manfred L. Ziegler<sup>b</sup>  
und Claudia Pahl<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt<sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 9. Mai 1983

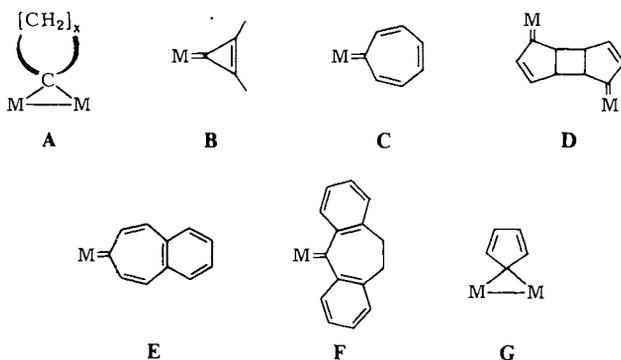
Die Organometall-Edukte **1a** und **1b** reagieren an der Metall-Metall-Doppelbindung mit den aus den Hydrazonen **2a–i** und Mangandioxid erzeugten Diazoalkanen unter Stickstoffabspaltung übersichtlich zu den  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen **3a–i** bzw. **4a–c, f, i**. So sind erstmalig auch Dimetallaspirane zugänglich wie z. B. der  $\mu$ -Cyclobutyliden-rhodium-Komplex **3a**, dessen Struktur durch Röntgenbeugung ermittelt wurde. Der Cyclobutanring ist mit 20° gefaltet und liegt symmetrisch zwischen den Rh-Atomen.

**Transition Metal Methylene Complexes, XLV<sup>1)</sup>****A Simplified Synthetic Method for  $\mu$ -Alkylidene Complexes Demonstrated for the Preparation of Novel Dimetallaspiranes**

The organometallic complexes **1a** and **1b** react at the metal-metal double bond with the hydrazones **2a–i** in the presence of manganese dioxide to give, *via* the corresponding diazoalkane intermediates, the  $\mu$ -alkylidene complexes **3a–i** and **4a–c, f, i**, respectively. Dimetallaspiranes are also accessible by this procedure for the first time, exemplified by the synthesis of the  $\mu$ -cyclobutylidene-rhodium complex **3a** the structure of which compound has been established by X-ray diffraction techniques; the cyclobutane skeleton is folded (20°) and forms a symmetrical bridge between the two metal atoms.

Das einfachste, zuverlässigste und ausbeutestärkste Syntheseverfahren für  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe ist bisher die Carben-Addition an Metall-Metall-Doppelbindungen geblieben<sup>2,3)</sup>. Diese Methode setzt neben geeigneten Organometall-Edukten die Verfügbarkeit der als Carben-Transferreagenzien fungierenden Diazoalkane voraus, deren Synthese und Handhabung zumindest im Fall der offenkettigen Derivate kaum Probleme bereitet<sup>4)</sup>. Diazocycloalkane hingegen sind so instabil, daß sie als bequeme Vorstufen für Dimetallaspirane **A** nicht in Betracht kommen. Deshalb mußte trotz des umfangreichen Arsenal leistungsfähiger Synthesemethoden für Übergangsmetall-Carben-Komplexe die Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbene bislang auf die ungesättigten Ringsysteme **B–F** beschränkt bleiben<sup>5–12)</sup>. Nicht wesentlich reichhaltiger ist das Bild für carbo-

cyclische Methylen-Brücken, die wir unlängst am Beispiel einiger Cyclopentadienylden-Derivate vom Typ G strukturchemisch charakterisiert haben<sup>2,13-15</sup>). Anknüpfend an eine vorläufige Mitteilung<sup>16</sup>) berichten wir hier über typische Anwendungsbeispiele eines neuartigen Syntheseverfahrens („Hydrazon-Methode“) zum systematischen Aufbau erster Dimetallspirane und zeigen ferner, daß dieser Weg bei der Darstellung der offenkettigen Derivate (Dimetallacyclopropane) gleichermaßen gangbar ist.



### Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Da sich alicyclische Diazoalkane der Isolierung meist entziehen und selbst bei tiefen Temperaturen bestenfalls kurzfristig beständig sind<sup>4</sup>), erforderte die beabsichtigte Komplexierung der entsprechenden Cyclocarbene ein modifiziertes Syntheseverfahren, das auf die besser charakterisierbaren und bequemer handhabbaren Diazoalkan-Vorstufen zurückgreift. Hier kamen zunächst Hydrazone in Betracht, denn diese lassen sich oxidativ unter milden Bedingungen in der Regel glatt in die entsprechenden Diazoalkane überführen. Da andererseits bekannt ist, daß die Diazoalkane bereits bei tiefen Temperaturen schlagartig mit geeigneten Metall-Metall-Doppelbindungen unter Bildung von Dimetallacyclopropanen reagieren<sup>2,13-15</sup>), stand zu erwarten, daß eine *in-situ*-Erzeugung dieser Vorstufen in Gegenwart der reaktiven Organometall-Substrate eine denkbare Variante des Diazoalkan-Verfahrens darstellt, welches damit nicht mehr auf beständige Diazoalkane angewiesen wäre. An die Synthesebausteine waren folglich zwei Anforderungen zu stellen: 1) Die metallorganische Komponente muß über eine sterisch zugängliche Metall-Metall-Doppelbindung ( $\text{M}=\text{M}$ ) verfügen. 2) Der Carben-Baustein muß über das Hydrazon durch konsequente Dehydrierung/ $\text{N}_2$ -Eliminierung erreichbar sein.

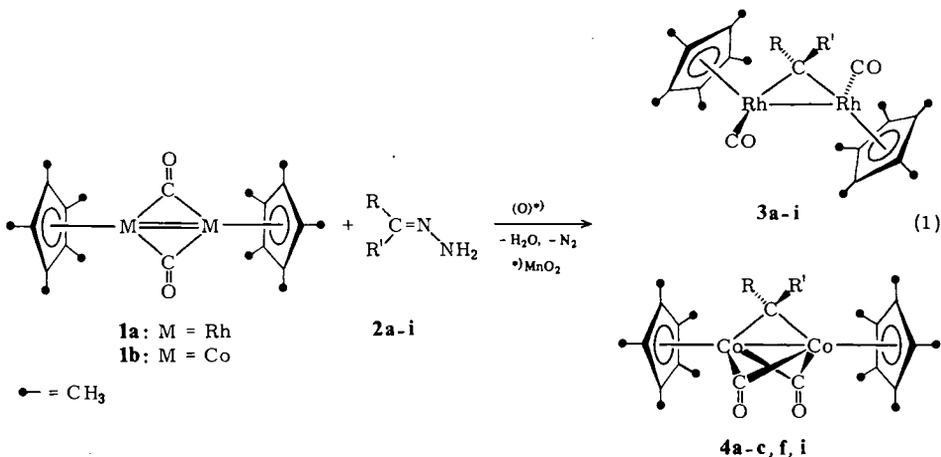
### Darstellung der Hydrazone

Die Synthese von Hydrazone durch Kondensation von Hydrazin mit den entsprechenden Ketonen ist durch die Bildung der Ketazine teils stark beeinträchtigt. Bei alicyclischen Hydrazone ist dieser Nachteil insofern besonders gravierend, als häufig ausschließlich die unerwünschten Ketazine auftreten; die gelegentlich sehr geringe thermische Beständigkeit dieser Hydrazone (z. B. Cyclododecanon-hydrazon; Zers.  $>45^\circ\text{C}$ ) trägt hierzu in beträchtlichem Ausmaße bei. Die Darstellung der Hydrazone

**2a–e, g, h** erfolgte nach einem für Cyclohexanon-hydrizon erprobten Verfahren, wonach zunächst durch kontinuierliche Soxhlet-Extraktion in Gegenwart von Calciumoxid ein Gemisch aus Hydrizon und Ketazin erzielbar ist, das nachfolgend mit wasserfreiem Hydrazin zum reinen Hydrizon aufbereitet wird<sup>17,18</sup>). Eine insbesondere für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone geeignete Methode wurde auf die Darstellung von **2f, i** angewendet: Hier wird im ersten Syntheseschritt die Kondensation zum Dimethylhydrizon vorgenommen, das anschließend mit wasserfreiem Hydrazin in einer Austauschreaktion in das zugrundeliegende Hydrizon umgewandelt wird<sup>19</sup>). Mit Ausnahme des festen Cyclododecanon-hydrizons (**2d**) sind die Hydrazone gelborangefarbene oder farblose Öle, die sich in polaren Solventien gut lösen. Die Reinigung erfolgte fast ausschließlich durch Kurzwegdestillation im rotierenden Kugelrohr.

**Dirhodaspirane und -cyclopropane**

Die Einwirkung der alicyclischen und offenkettigen Hydrazone **2a–i** auf Tetrahydrofuran-Lösungen von Bis[ $\mu$ -carbonyl-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(*Rh=Rh*) (**1a**) in Gegenwart von aktiviertem Mangandioxid führt unter Oxidation des Hydrazone und metallinduzierter Stickstoffabspaltung des auf diese Weise *in situ* erzeugten Diazoalkans zu den entsprechenden Dirhodaspiranen **3a–f** und -cyclopropanen **3g–i**. Die Ausbeuten des in Gl. (1) skizzierten Eintopfverfahrens liegen im Bereich von 65–90%. Die neuen  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe bilden sich bei Raumtemperatur aus den THF-Lösungen von **1a** durch Zugabe eines geringen Hydrizon-



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R							-CH <sub>3</sub>		-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> ]
R'									-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> ]
	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )	(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )			

Überschusses und der zehn- bis zwanzigfachen Menge an aktiviertem Mangandioxid. Der Fortgang der Reaktionen zeigt sich durch einen typischen Farbumschlag der Lösungen von Tiefblau nach Rot an. Die Verbindungen **3b** und **3h** kristallisieren nach vorausgegangener mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum aus Petrolether bzw. *n*-Hexan bei Temperaturen unterhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$ . Die Komplexe **3a, c–g, i** bleiben auch bei längerem Trocknen im Hochvakuum noch ölig, lassen sich aber durch Tiefemperatur-Säulenchromatographie und nachfolgende Umkristallisation aus Petrolether oder *n*-Hexan reinigen. Die selbst in unpolaren Kohlenwasserstoffen überaus gut löslichen Derivate **3f** und **3i** können trotz mehrfacher Chromatographie an Florisil bzw. Kieselgel nicht analysenrein erhalten werden, da sich die als Verunreinigung vorhandenen Ketazine nicht restlos abtrennen lassen. Die nach der Hydrazon-Methode dargestellten, anderweitig bisher nicht zugänglichen Dirhodospirane und -cyclopropane **3a–i** zeichnen sich durch Luftbeständigkeit im festen Zustand und monatelange Haltbarkeit in Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) aus und schließen sich damit dem kürzlich beschriebenen  $\mu$ -Cyclohexyliden-Derivat an<sup>16)</sup>. Die roten Lösungen sind meist mehrere Stunden luftbeständig. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte anhand der Elementaranalysen sowie der Infrarot-,  $^1\text{H-NMR}$ - und EI-Massenspektren (Tab. 1, 2 und 5).

Der Mechanismus der Carbenaddition an die Metall-Metall-Doppelbindung ist bisher nicht geklärt, doch läßt die infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktionen keine Zweifel an der intermediären Bildung der freien Diazoalkane. Von dieser Stufe ab folgen das Diazo-Verfahren sowie seine hier beschriebene Hydrazon-Variante einem gemeinsamen Reaktionsschema.

Die *Infrarotspektren* der Komplexe **3a–i** weisen im Bereich zwischen 1925 und 1950  $\text{cm}^{-1}$  starke Absorptionsbanden auf (Tab. 1), die von den terminalen Carbonyl-Liganden hervorgerufen werden. Die Festkörper- sowie Lösungs-IR-Spektren von **3h** besitzen zusätzlich eine Bande bei  $1785\text{ cm}^{-1}$  (THF), die einem carbonylverbrückten, bei der chromatographischen Aufarbeitung entstehenden Decarbonylierungsprodukt **3h'** der Summenformel  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{C}_7\text{H}_{10})$  entspricht (EI-Massenspektren). Die bisher nicht schlüssig interpretierbaren NMR-Spektren deuten auf eine Umlagerung der ursprünglichen Dicyclopropylmethylen-Brücke hin.

Tab. 1. Infrarot-Daten der neuen Dimetallspirane und -cyclopropane **3a–i**, **4a–c, f, i**

Verb.	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	Medium	weitere charakteristische Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>
<b>3a</b>	1941 sst	THF	
	1949 sst	PE <sup>b)</sup>	
	1939 sst, 1900 ss (Sch)	KBr	2975 ss, 2960 ss, 2900 s, 2865 ss [ $\nu(\text{CH}_3)^{\text{c)}$ ], 1376 m, 1362 s [ $\delta(\text{CH}_3)^{\text{d)}$ ]
<b>3b</b>	1938 sst	THF	
	1946 sst	PE <sup>b)</sup>	
	1949 ss (Sch), 1934 sst,	KBr	2970 ss, 2950 ss, 2899 s, 2855 s, 2815 s [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1375 m, 1362 s [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
	1899 ss (Sch)		
<b>3c</b>	1935 sst	THF	
	1944 sst, 1904 ss	PE <sup>b)</sup>	
	1930 sst, 1888 s (Sch)	KBr	2950 ss, 2895 s, 2850 ss [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1374 m, 1357 s [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	Medium	weitere charakteristische Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>
<b>3d</b>	1935 sst 1941 sst 1967 s (Sch), 1936 sst, 1905 ss (Sch)	THF PE <sup>b)</sup> KBr	2930 s, 2900 ss, 2845 s [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1375 m, 1359 s [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>3e</b>	1935 sst 1960 s (Sch), 1945 sst 1938 sst, 1895 s (Sch)	THF <i>n</i> -Hexan KBr	2980 s, 2950 s, 2900 m, 2865 s (Sch), 2845 s (Sch) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1378 st, 1362 s [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>3f</b>	1938 sst 1945 sst 1936 sst, 1850 ss (Sch)	THF PE <sup>b)</sup> KBr	2940 m, 2865 ss (Sch) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1355 m (br) [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>3g</b>	1936 st 1965 ss (Sch), 1944 sst 1930 st (br)	THF <i>n</i> -Hexan KBr	3085 s ( $-\text{C}_3\text{H}_5$ ), 2970 ss, 2910 s, 2855 ss [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1380 st, 1360 m [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>3h</b>	1927 sst 1954 s (Sch), 1935 st 1945 m, 1921 st	THF PE <sup>b)</sup> KBr	3070 ss ( $-\text{C}_3\text{H}_5$ ), 2955 s, 2900 s, 2850 ss [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1374 m, 1366 s [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>3h'</b> <sup>e)</sup>	1785 sst 1780 sst, 1742 ss (Sch)	THF KBr	2970 s, 2935 ss, 2900 m, 2810 s [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1378 m [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>3i</b>	1936 sst, 1898 ss 1943 sst, 1903 m 1940 sst, 1902 s (Sch)	THF <i>n</i> -Hexan KBr	2955 ss, 2925 m, 2865 s [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1380 st, 1363 m [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>4a</b>	1824 s, 1781 sst 1829 m, 1788 sst 1826 st, 1784 sst, 1750 ss (Sch)	THF PE <sup>b)</sup> KBr	2955 ss (Sch), 2905 m, 2855 ss (Sch) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1377 st [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>4b</b>	1823 s, 1782 sst 1828 m, 1788 sst, 1759 ss 1823 sst, 1810 ss, 1780 sst (br)	THF PE <sup>b)</sup> KBr	2955 s, 2910 m, 2870 ss (Sch) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1378 sst [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>4c</b>	1820 s, 1780 sst 1825 s, 1786 sst 1823 st, 1780 sst, 1755 ss (Sch)	THF <i>n</i> -Hexan KBr	2975 ss (Sch), 2910 m, 2850 s [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1376 st [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]
<b>4f</b>	1824 m, 1782 sst 1827 m, 1787 sst 1825 st, 1785 sst	THF <i>n</i> -Hexan KBr	2955 ss (Sch), 2910 s, 2850 ss (Sch) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ]
<b>4i</b>	1826 m, 1783 sst 1830 m, 1790 sst 1825 sst, 1784 sst	THF PE <sup>b)</sup> KBr	2960 ss (Sch), 2925 m, 2855 s (Sch) [ $\nu(\text{CH}_3)$ ], 1380 st [ $\delta(\text{CH}_3)$ ]

a) KBr-Preßlinge. - b) PE = Petrolether (40–80 °C). - c)  $\nu(\text{CH}_3)$  = Valenzschwingung. -  
d)  $\delta(\text{CH}_3)$  = sym. Deformationsschwingung. - e) **3h'** =  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{C}_7\text{H}_{10})$ .

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) ergeben durchwegs das zu erwartende Bild, wonach den Verbindungen im Einklang mit den Strukturen aller bisher bekannten Derivate dieser Substanzklasse<sup>2,14)</sup> die *trans*-Konfiguration zuzuordnen ist. Hinweise auf das Vorliegen der *cis*-Isomeren enthalten die NMR-Spektren nicht (Tab. 2)<sup>20-22)</sup>. Die beim 2,6-Dimethylcyclohexylen-Komplex **3e** bereits in den Raumtemperatur-Spektren auftretenden beiden gleichintensiven  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signale lassen sich plausibel auf die eingeschränkte konformative Beweglichkeit der Cyclohexan-Brücke zurückführen: Bereits im Cyclohexylen-Komplex  $(\mu\text{-C}_6\text{H}_{10})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$  fluktuiert der Sechsering bei Raumtemperatur (1  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signal), während er beim Abkühlen ( $< -100^\circ\text{C}$ ) starr wird und dann *zwei* getrennte  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signale verursacht<sup>16,23)</sup>. Im Fall des 2,6-Dimethyl-Derivats **3e** könnte die Raumbeanspruchung der beiden Methyl-Gruppen sowie der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden ein Umklappen der Sesselkonformation bereits bei Raumtemperatur verhindern und dadurch die Anisochronie der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Protonensätze verantworten. Im Derivat **3f** ist das Olefin-System nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR-Spektrums}$  erhalten geblieben. Bei **3g** resultiert für den Cyclopropylring ein AA'BB'C-Spektrum, das als kompliziertes Aufspaltungsmuster für die vier  $\text{CH}_2$ -Protonen erscheint.

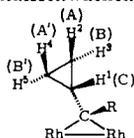
Tab. 2.  $^1\text{H-NMR-Daten}$  der neuen Dimetallaspirane und -cyclopropane **3a-i**, **4a-c**, **f**, **i**<sup>a)</sup>

Verb.	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ [ppm]	weitere Signale [ppm]		Kopplungs- konstanten [Hz]	
<b>3a</b>	1.95 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2)$	2.69 [t, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	7.0
		$\delta(\text{CH}_2)$	2.15 [m, 2H]	$^3J_{\text{H,H}}$	5.8
<b>3b</b>	1.94 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2)$	2.25 [m, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	6.8
		$\delta(\text{CH}_2)$	1.54 [m, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	7.5
<b>3c</b>	1.92 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2)$	2.39 [m, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	4.8
		$\delta(\text{CH}_2)$	$\approx 1.5$ [m (br), 10H]		
<b>3d</b>	1.90 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2)$	$\approx 1.3$ [m (br)]		
<b>3e</b>	1.96 [d, 15H]			$^3J_{\text{Rh,H}}$	0.5
	1.90 [s, 15H]	$\delta(\text{CH})$	$\approx 2.6$ [m (br), 2H]		
		$\delta(\text{CH}_2)$	2.10 [m, 2H]		
		$\delta(\text{CH}_2)$	1.44 [m, 4H]		
<b>3e</b> <sup>b)</sup>	1.85 [s, 15H]	$\delta(\text{CH})$	2.75 [m, 2H]		7.2
	1.79 [s, 15H]	$\delta(\text{CH}_2)$	2.25 [m, 2H]		
		$\delta(\text{CH}_2)$	1.61 [m, 4H]		
		$\delta(\text{CH}_3)$	1.43 [d, 6H]	$^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$	
<b>3f</b>	1.83 [s, 30H]	$\delta(\text{CH})$	5.80 [d, 1H]	$^3J_{\text{Rh,H}}$	0.9
		$\delta(\text{CH})$	4.92 [m, 1H]	$^3J_{\text{H,H}}$	10.5
		$\delta(\text{CH}_2)$	3.42 [t, 2H]	$^3J_{\text{H,H}}$	3.9
		$\delta(\text{CH}_2)$	1.90 [m, 2H]	$^3J_{\text{H,H}}$	8.0
		$\delta(\text{CH}_2)$	1.12 [m, 2H]		
<b>3g</b> <sup>c,d)</sup>	1.95 [s, 30H]	$\delta(\text{CH})$	1.90 [m, 1H]	$^3J_{\text{H}^1,\text{H}^2}$	7.9
		$\delta(\text{CH}_3)$	1.78 [s, 3H]		
		$\delta(\text{CH}_2)$	0.80 [m, 2H]	$^3J_{\text{H}^3,\text{H}^5}$	8.0
				$^3J_{\text{H}^3,\text{H}^4}$	4.7
		$\delta(\text{CH}_2)$	0.49 [m, 2H]	$^3J_{\text{H}^2,\text{H}^4}$	9.0
		$^3J_{\text{H}^2,\text{H}^5}$	4.7		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ [ppm]	weitere Signale [ppm]		Kopplungs- konstanten [Hz]	
3h <sup>c)</sup>	1.87 [s, 30H]	$\delta(\text{CH})$	1.34 [m, 2H]		
		$\delta(\text{CH}_2)$	0.60 [m, 4H]		
		$\delta(\text{CH}_2)$	0.45 [m, 4H]		
3h' <sup>e)</sup>	1.77 [d, 15H] 1.68 [d, 15H]	eindeutige Zuordnung nicht möglich		$^3J_{\text{Rh,H}}$	0.6
				$^3J_{\text{Rh,H}}$	0.5
3i	1.83 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2)$	2.03 [m, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	5.0
		$\delta(\text{CH}_2)$	1.27 [m, 28H]		
		$\delta(\text{CH}_3)$	0.82 [t, 6H]	$^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$	6.6
4a	1.56 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.8$	[m, 6H]		
4b	1.56 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.7$	[m, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	7.4
		$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.4$	[m, 4H]	$^3J_{\text{H,H}}$	7.7
4c	1.56 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2) \approx 2.0$	[m (br), 4H]		
		$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.3$	[m (br), 10H]		
4f	1.47 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}) \approx 5.5$	[m, 1H]	$^3J_{\text{H,H}}$	9.1
		$\delta(\text{CH}) \approx 5.4$	[d, 1H]	$^3J_{\text{H,H}}$	10.2
		$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.7$	[m, 2H]	$^3J_{\text{H,H}}$	6.3
		$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.6$	[m, 2H]	$^3J_{\text{H,H}}$	5.2
		$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.3$	[m, 2H]	$^3J_{\text{H,H}}$	6.1
4i	1.50 [s, 30H]	$\delta(\text{CH}_2) \approx 1.2$	[m, 32H]		
		$\delta(\text{CH}_3) \approx 0.8$	[m, 6H]		

a)  $\delta$ -Werte [ppm] in  $\text{CDCl}_3$  (int. TMS); 25–30°C; 270 MHz. – b) In  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ . – c) Signal-Zuordnung bei Cyclopropyl-Verbindungen, vgl. *K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2788 (1963). – Zuordnung der intensitätsschwachen CH-Signale unsicher. – d) Bezifferung der Cyclopropyl-Protonen siehe Formel:  $^e) 3\text{h}' = (\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{C}_7\text{H}_{10})$ .



$\mu$ -Alkylden-rhodium-Komplexe mit terminalen CO-Liganden zeigen in der Regel ein dynamisches Verhalten („CO-scrambling“). Der bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala meist sehr schnell verlaufende Isomerisierungsprozeß ordnet beiden Chiralitätszentren die absolute Konfiguration *S,S* bzw. *R,R* zu, womit die *trans*-Komplexe als Enantiomerenpaare auftreten<sup>2,14</sup>). Ein typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse mit unsymmetrisch substituierter CRR'-Brücke ist **3g**, dessen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Bruker WH 270;  $\text{CDCl}_3$ ; 25°C) folgende Signale aufweist:  $\delta(\text{CO})$  197.37 [t;  $^1\bar{J}_{\text{Rh,C}} = 39.9$  Hz],  $\delta(\mu\text{-C})$  154.66 [t;  $^1J_{\text{Rh,C}} = 30.3$  Hz],  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  101.09 [„s“],  $\delta(\text{CH}_2)$  39.65 [s],  $\delta(\text{CH})$  36.65 [s],  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  10.65 [s],  $\delta(\text{CH}_3)$  7.43 [s]. Die Multiplizität des CO-Signals weist einen bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala rasch verlaufenden intramolekularen CO-Austausch nach. Die in Lösung stattfindende intramolekulare Isomerisierung ist auf die paarweise Schließung und Öffnung von CO-Brücken zurückzuführen; eine *cis/trans*-Isomerie zieht dieser Prozeß nicht nach sich<sup>2,14</sup>). Als Zwischenstufen des CO-Austausches werden die dreifach verbrückten Spezies vom Typ **4** durchlaufen (Rh statt Co).

Die *Massenspektren* weisen für **3a–e,i** zwei getrennte elektronenstoßinduzierte Fragmentierungsprozesse nach. Einerseits wird unter Rückbildung der zweikernigen

Rhodiumverbindung **1a** im ersten Schritt die Alkylden-Brücke abgespalten; erst dann erfolgt die sukzessive CO- bzw. CH<sub>2</sub>O-Eliminierung. Zum anderen deuten die Peaks mit einer gegenüber dem Molekül-Ion M<sup>+</sup> um 28 bzw. 56 Einheiten geringeren Massenzahl auf eine Abspaltung der CO-Liganden in den ersten beiden Fragmentierungsschritten hin. Die Massenspektren von **3f, g, h** weisen das Molekül-Ion von **1a** nicht auf (*m/e* 532). Möglicherweise kommt in diesen Fällen nur der Fragmentierungsprozeß mit primärer CO-Eliminierung und nachfolgender Abspaltung der Kohlenwasserstoff-Brücke zum Zuge, wobei letztere entweder als Alkan oder als Alkan-Derivat durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen aus den Methyl-Substituenten der beiden fünfgliedrigen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden gebildet wird. Dieser Spaltmechanismus ist allen Derivaten der (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh-Serie gemeinsam<sup>24</sup>). Bei den Rhodium-Komplexen ist aufgrund der größeren Festigkeit der RhRh-Bindung der Anteil zweikerniger Fragment-Ionen generell höher als bei den Cobalt-Verbindungen<sup>25</sup>).

### Kristall- und Molekülstruktur eines Dimetallspirans

Um den durch spektroskopische Befunde vorgeschlagenen Strukturtypus der Verbindungsklasse **3** auch für den kristallinen Zustand zu sichern, haben wir das bisher kleinste Dimetallspiran **3a** durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfaßt.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter des  $\mu$ -Cyclobutyliden-Komplexes **3a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>equiv.</sub> <sup>a)</sup>
Rh (1)	1676 (1)	2810 (1)	2016 (1)	34 (1)
Rh (2)	-686 (1)	1812 (1)	2751 (1)	36 (1)
C (1)	1839 (8)	1042 (7)	1922 (5)	68 (4)
C (2)	-879 (7)	3589 (6)	2831 (4)	46 (3)
C (3)	-703 (6)	1648 (6)	1402 (4)	45 (2)
C (4)	-1611 (8)	85 (7)	713 (4)	74 (3)
C (5)	-2820 (12)	742 (14)	334 (7)	147 (7)
C (6)	-1584 (7)	2305 (7)	770 (4)	60 (3)
C (10)	2349 (6)	5266 (6)	1910 (4)	46 (3)
C (11)	1379 (8)	6089 (7)	1664 (6)	75 (4)
C (12)	2908 (6)	4554 (6)	1292 (4)	43 (2)
C (13)	2571 (9)	4390 (8)	288 (4)	74 (4)
C (14)	4004 (6)	4148 (6)	1827 (4)	45 (2)
C (15)	5007 (8)	3478 (8)	1459 (5)	70 (4)
C (16)	4171 (7)	4678 (7)	2765 (4)	50 (3)
C (17)	5306 (8)	4629 (10)	3574 (5)	92 (5)
C (18)	3127 (7)	5356 (6)	2830 (4)	48 (3)
C (19)	3051 (9)	6202 (8)	3692 (5)	79 (4)
C (20)	-2113 (8)	917 (7)	3672 (4)	57 (3)
C (21)	-3320 (11)	1440 (10)	3917 (7)	119 (7)
C (22)	-552 (8)	1515 (7)	4191 (4)	60 (3)
C (23)	295 (12)	2804 (9)	5051 (5)	123 (6)
C (24)	133 (8)	627 (8)	3804 (5)	61 (3)
C (25)	1764 (9)	836 (11)	4183 (7)	115 (6)
C (26)	-1058 (8)	-523 (7)	3019 (4)	57 (3)
C (27)	-979 (12)	-1868 (8)	2490 (6)	101 (6)
C (28)	-2474 (8)	-341 (7)	2956 (4)	58 (3)
C (29)	-4067 (8)	-1407 (9)	2296 (5)	104 (4)
O (1)	2124 (8)	12 (6)	1869 (5)	126 (4)
O (2)	-1083 (5)	4656 (5)	2927 (3)	74 (3)

a)  $U_{\text{equiv.}} = \frac{1}{3} \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur orthogonalisierter U-Tensor).

*Röntgenographische Daten des  $\mu$ -Cyclobutyliden-Komplexes 3a*: Summenformel: C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>; Molmasse: 586.09 a. m. u.; Kristallgröße: 0.3 mm  $\times$  0.2 mm  $\times$  0.2 mm; Kristallsystem: triklin; Farbe: rot; Raumgruppe: C<sub>2</sub><sup>1</sup>-P $\bar{1}$ ; Auslöschungen: keine. Gitterkonstanten:  $a = 963.3(3)$  pm,

$b = 988.2(2)$  pm,  $c = 1544.9(3)$  pm,  $\alpha = 98.88(2)^\circ$ ,  $\beta = 101.46(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.18(2)^\circ$ . Zellvolumen:  $1280 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z$ : 2. Dichte (röntgenographisch):  $\rho = 1.52$  Mg m<sup>-3</sup>; Absorptionskoeffizient:  $\mu = 12.87$  cm<sup>-1</sup>;  $t_{\text{ideal}} = 0.16$  cm;  $F(000)$ : 596. Meßmethode: Dreiwertmessung,  $\Theta$ -scan, Programm SHELXTL. Aus der Patterson-Synthese konnte die Lage der Schweratome abgeleitet werden. Die Fourier-Synthese lieferte die Lagen der restlichen Atome. Die Wasserstoffatome wurden nach der anisotropen Verfeinerung der Kohlenstoffatome mit  $d(\text{C-H}) = 96$  pm und  $U_{\text{H}} = 1.2 \cdot U_{\text{C}}$  eingeführt. Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm); Meßbereich:  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$ ; Reflexe: 5741 (gemessen) bzw. 4918 (von Null verschiedene, unabhängige Reflexe).  $R_{\text{isotrop}} = 0.144$ ;  $R_{\text{anisotrop}} = 0.040$ ;  $R_w = 0.038$ .

Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten sowie die thermischen Schwingungsparameter. In Tab. 4 sind ausgewählte Strukturdaten aufgelistet\*).

Aus Abb. 1 geht hervor, daß identische endständige Liganden *trans*-Positionen zueinander einnehmen. Damit kommt den Metallatomen die Konfigurationsymbolik *S,S* (bzw. *R,R*) zu. Diese Anordnung der Liganden bewirkt eine verhältnismäßig starke Annäherung der Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe an die Dimetallacyclopropan-Ebene.

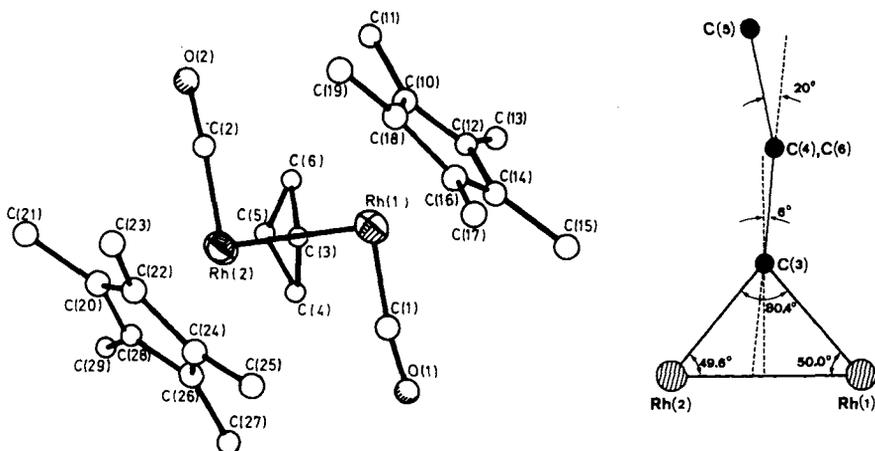


Abb. 1 (links). Molekülstruktur des  $\mu$ -Cyclobutylidenrhodium-Komplexes **3a**. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen

Abb. 2 (rechts). Projektion des Spiran-Systems von **3a** auf die Dimetallacyclopropan-Ebene Rh(1), C(3), Rh(2). Diese Zeichnung verdeutlicht die Faltung des C<sub>4</sub>-Ringsystems entlang des C(4) ... C(6)-Vektors

Das typische Strukturmerkmal der Verbindungen **3a** – **i** sollte wegen der identischen Ligandsätze der beiden Metallzentren ein praktisch gleichseitiges Rh – C – Rh'-Dreiecksgerüst sein. Die Röntgenstruktur von **3a** bestätigt diese Erwartung. Der Rh – C – Rh'-Winkel  $\alpha$  liegt im Dimetallspiran **3a** in dem auch für Dimetallacyclopropane typischen Bereich. Der vom Brückenkohlenstoffatom und seinen beiden Nichtmetall-Substituenten eingeschlossene C(4) – C(3) – C(6)-Winkel  $\beta$  ist mit  $89.7^\circ$  wesentlich kleiner als bei

\*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 449, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Derivaten mit offenkettigen Alkyliden-Brücken<sup>2a, b, c</sup>). Zweifellos wird diese drastische Winkelverkleinerung geometrisch durch das viergliedrige Ringsystem verursacht. Die Cyclobutyliden-Brücke ist nicht planar, sondern liegt im Einklang mit der Pitzerschen Spannungstheorie gefaltet vor; die Winkelsumme beträgt 352.7°. Im unsubstituierten

Tab. 4. Ausgewählte Strukturparameter des  $\mu$ -Cyclobutyliden-Komplexes **3a**

<u>Bindungslängen [pm]</u>							
Rh (1)–Rh (2)	265.5 (1)	Rh (1)–C (1)	180.1 (8)				
Rh (1)–C (3)	205.0 (5)	C (1)–O (1)	115.8 (11)				
Rh (2)–C (3)	206.2 (6)	C (2)–O (2)	114.0 (9)				
C (3)–C (6)	154.8 (10)	C (3)–C (4)	153.0 (7)				
C (5)–C (6)	147.3 (11)	C (4)–C (5)	160.0 (17)				
<u>Bindungswinkel [grad]</u>							
Rh (1)–C (3)–Rh (2)	80.4 (2)	Rh (2)–Rh (1)–C (3)	50.0 (2)				
C (1)–Rh (1)–C (3)	90.6 (3)	Rh (1)–Rh (2)–C (3)	49.6 (1)				
C (3)–Rh (1)–C (12)	112.5 (2)	C (3)–Rh (1)–C (12)	121.7 (3)				
C (3)–Rh (1)–C (14)	145.5 (2)	C (3)–Rh (1)–C (16)	163.9 (3)				
C (3)–Rh (1)–C (18)	128.3 (3)	C (3)–Rh (2)–C (20)	144.3 (2)				
C (2)–Rh (2)–C (3)	90.7 (3)	C (3)–Rh (2)–C (26)	107.1 (2)				
C (3)–Rh (2)–C (22)	166.8 (3)	C (3)–Rh (2)–C (28)	112.7 (2)				
C (3)–Rh (2)–C (24)	131.3 (3)	Rh (1)–C (3)–C (4)	128.1 (5)				
Rh (2)–C (3)–C (4)	119.0 (4)	Rh (1)–C (3)–C (6)	121.2 (4)				
Rh (2)–C (3)–C (6)	122.7 (5)	C (4)–C (3)–C (6)	89.7 (4)				
C (3)–C (4)–C (5)	84.7 (6)	C (4)–C (5)–C (6)	89.8 (6)				
C (3)–C (6)–C (5)	88.5 (7)						
<u>Geraden und Ebenen</u>							
<u>Gerade A</u>	Rh (1)	Rh (2)					
<u>Gerade B</u>	C (4)	C (5)					
<u>Gerade C</u>	C (6)	C (5)					
<u>Ebene D</u>	Rh (1)	Rh (2)	C (3)				
<u>Ebene E</u>	C (3)	C (4)	C (6)				
<u>Ebene F</u>	C (3)	C (4)	C (5)	C (6)			
<u>Ebene G</u>	C (10)	C (12)	C (14)	C (16)	C (18)		
<u>Ebene H</u>	C (20)	C (22)	C (24)	C (26)	C (28)		
<u>Schnittwinkel [grad]</u>							
	B	C	D	E	F	G	H
A	72.6	116.7	90.0	174.1	161.7	136.6	136.1
B		90.2	39.6	109.2	99.6	87.0	63.6
C			50.8	69.1	79.1	23.4	62.1
D				94.8	94.1	53.3	53.8
E					14.4	49.2	46.5
F						57.0	41.2
G							41.1

Cyclobutan sollte unter Annahme eines ebenen Ringes nach der Baeyerschen Spannungstheorie eine Abweichung von  $19^{\circ}28'$  vorliegen. Die Bindungswinkel im ebenen Cyclopropanring weichen sogar um knapp  $40^{\circ}$  vom Tetraederwinkel ab. Die Ringspannungsenergie beträgt für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Cyclopropan  $9 \text{ kcal/mol}$ , im Cyclobutan  $6.3 \text{ kcal/mol}$ <sup>26)</sup>. Aus Dipolmomentmessungen sowie spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, daß der gesättigte Vierring in der Gasphase, in Lösung wie auch im festen Zustand nicht planar, sondern dachförmig vorliegt. In nichtkristalliner Phase kann er sich so schnell über die planare Anordnung aus einer Konformation in die andere bewegen, so daß man von einer Pseudorotation spricht<sup>27,28)</sup>. In der gefalteten Konformation ist die Deformation der Bindungswinkel zwar noch größer als im planaren Vierring (Tab. 4), wodurch die Winkelspannung steigt. Gleichzeitig zieht aber diese Winkeldeformation eine erhebliche Verminderung der Torsionsspannung nach sich.

Abb. 2 skizziert das Dimetallspiran-Gerüst in der Projektion auf das dreigliedrige Rh(1), C(3), Rh(2)-System. Ein gleichseitiges Dreieck bildend, erfüllt letzteres mit der Ebene C(3), C(4), C(6) das Orthogonalitätskriterium (Interplanarwinkel  $\varphi = 94.8^{\circ}$ ; Tab. 4; Lit.<sup>2a,b,e)</sup>). Der Schnittwinkel zwischen der RhRh-Bindung und der  $\mu$ -Alkyliden-Ebene C(3), C(4), C(6) beträgt  $84.1^{\circ}$  („Diederwinkel  $\Theta$ “; Lit.<sup>2e)</sup>). Die Faltung des Cyclobutyliden-Ringes entlang des C(4) ... C(6)-Vektors beläuft sich auf  $20^{\circ}$ . Diese Abweichung von der Planarität wird durch die geringe Kippung der C(3), C(4), C(6)-Ebene in Richtung auf Rh(1) teilweise kompensiert. Im übrigen weist die Kristallstruktur keine Besonderheiten auf; eine obere Begrenzung bei den Ringgrößen der Spirocyclen ist nicht zu erwarten.

### Dicobaltspirane und -cyclopropane

Die Hydrazone-Methode erwies sich auch auf die analogen Cobalt-Systeme anwendbar: Einwirkung der alicyclischen bzw. offenkettigen Hydrazone **2a** – **c**, **f**, **i** auf Tetrahydrofuran-Lösungen von Bis[ $\mu$ -carbonyl-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-(Co=Co) (**1b**) in Gegenwart von aktiviertem Mangandioxid führt unter Oxidation der Hydrazone und nachgeschalteter metallinduzierter Stickstoff-Abspaltung gemäß Gl. (1) zu den entsprechenden Dicobaltspiranen und -cyclopropanen **4a** – **c**, **f**, **i**. Die neuen  $\mu$ -Alkyliden-cobalt-Komplexe bilden sich mit Ausnahme von **4i** bei Raumtemperatur. Unter zügiger Stickstoff-Entwicklung ändert sich die Farbe der Lösungen im Verlauf mehrerer Stunden von Tiefgrün nach Braun. Von den Produkten **4a** – **c** muß im Hochvakuum die durch oxidative Spaltung von **1b** entstehende einkernige Cobalt-Verbindung ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )Co(CO)<sub>2</sub> sublimativ abgetrennt werden. **4a** und **4b** werden bei  $-35/ -78^{\circ}\text{C}$  aus Dichlormethan/Diethylether, der schwarzbraune  $\mu$ -Cyclooctyliden-Komplex **4c** bei  $-35^{\circ}\text{C}$  aus Diethylether/Petrolether umkristallisiert. Die öligen Rohprodukte **4f** und **4i** werden durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie und nachfolgende Umkristallisation gereinigt. Die kristallinen Dicobaltspirane und -cyclopropane zeichnen sich durch kurzzeitige Luftbeständigkeit und monatelange Haltbarkeit in Stickstoffatmosphäre aus. Dagegen zersetzen sich die dunkelbraunen Lösungen an der Luft rasch.

In den IR-Spektren treten im Bereich von  $1780 - 1830 \text{ cm}^{-1}$  jeweils zwei CO-Streckschwingungen auf (Tab. 1). Somit besitzen die Dicobaltspirane **4a - c, f, i** im Gegensatz zu den Rhodium-Komplexen gleicher Stöchiometrie metallverbrückende Carbonyl-Gruppen. Dieser Konstitutionstyp gehorcht den früher aufgestellten Regeln, wonach alkylsubstituierte Methylen-Brücken in Verbindungen des hier vorliegenden Typs die CO-Verbrückung nach sich ziehen, während die entsprechenden Rhodium-Derivate terminale Carbonyl-Liganden aufweisen<sup>29-31</sup>). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4a - c, f, i** (Tab. 2) weisen erwartungsgemäß jeweils ein Singulett für die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden auf. Die Signale der Methylen-Protonen erscheinen im  $\delta$ -Bereich 1.2 - 2.0. Soweit möglich erfolgte die Zuordnung der Signale aufgrund der Intensitäten und einiger Entkopplungsexperimente.

Die EI-Massenspektren weisen für die Rhodium-Verbindungen ähnliche Zerfallsreihen auf. Das Auftreten der Ionen mit den Massen  $m/e$  444 (Molekül-Ion von **1b**) sowie  $m/e$  496 ( $[M - CO]^+$ ) und  $m/e$  468 ( $[M - 2 CO]^+$ ) im Spektrum des 2-Cyclohexen-1-yliden-Komplexes **4f** belegt wieder die beiden parallel verlaufenden Fragmentierungssequenzen. Das EI-Massenspektrum des Cyclobutyliden-Derivats **4a** zeigt nur die sukzessive Abspaltung der CO-Liganden aus dem Molekül-Ion; die Eliminierung der C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Einheit aus dem Molekül-Ion kommt offensichtlich nicht zum Zuge. Der zusätzlich auftretende Peak bei  $m/e$  486 ( $[M - 12]^+$ ) deutet auf eine Umgruppierung der Brücken-Funktion hin, die vermutlich auf die Bildung einer Propyliden-Einheit hinausläuft. Dieses Tochter-Ion verliert dann nacheinander die beiden CO-Gruppen. Im FD-Massenspektrum (Toluol) zeigen M<sup>++</sup> und  $[M - 12]^+$  bei 12 mA ein relatives Intensitätsverhältnis von 2.5:1. Der 1-Nonyldecyliden-Komplex **4i** fragmentiert nicht durch sukzessive Abspaltung der CO-Liganden bzw. der Brücken-Funktion. Die unter den Meßbedingungen offensichtlich sehr labile Verbindung eliminiert im ersten Schritt beide CO-Gruppen rasch nacheinander (synchron?) sowie einen Teil der Paraffinbrücke. Das Molekül-Ion tritt im EI-Massenspektrum nicht auf.

### Bewertung der Hydrazone-Methode

Das hier vorgestellte Syntheseverfahren ist insbesondere für die Komplexbildung carbocyclischer Carbene nützlich und verkörpert hierfür die einzige Darstellungsmethode. Das Verfahren stellt nur geringe Anforderungen an die Reinheit der Alkyliden-Vorstufen, denn die als Verunreinigungen der Hydrazone oft auftretenden Ketazine reagieren mit den Metall-Metall-Doppelbindungen nicht oder nur um Größenordnungen langsamer als die *in situ* auftretenden Diazoalkane. An die Grenzen ihrer Anwendbarkeit stößt diese Methode aber bei stärker oxidationsempfindlichen Organometall-Edukten und/oder Dimetallspiranen. Der Rhodium-Komplex **1a** ist zwar gegen das als Oxidationsmittel verwendete Mangandioxid weitgehend resistent, doch ist dies beim Cobalt-Derivat **1b** nicht mehr uneingeschränkt richtig. In solchen Fällen sollten sich mildere Oxidationsmittel zur Dehydrierung der Hydrazone erfolgreich einsetzen lassen.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF AG*, den *Chemischen Werken Hüls AG*, der *Degussa AG*, der *Hoechst Aktiengesellschaft*, der *VARTA AG* sowie dem *Land Hessen*.

## Experimenteller Teil

Alle im Zusammenhang mit der Darstellung von Metallkomplexen stehenden Arbeiten wurden in Stickstoffatmosphäre (Schlenk-Technik) und unter Verwendung absolutierter,  $N_2$ -gesättigter Lösungsmittel durchgeführt (vgl. Lit.<sup>32)</sup>). Die chromatographische Aufarbeitung der metallorganischen Ausgangsverbindungen erfolgte an gekühlten Säulen. Soweit erforderlich, wurden die neuen Komplexverbindungen durch Tieftemperatur-Chromatographie gereinigt. Als externe Kühlsysteme wurden die Kryomaten HAAKE TN2 und LAUDA K 50 DL eingesetzt. – Stationäre Phasen: a) Kieselgel 60, Akt. II–III (Fa. E. Merck, Art.-Nr. 7734; 0.063–0.200 mm), 20 h bei Raumtemp. i. Hochvak. entgast und mit Stickstoff gesättigt; b) Kieselgel 60, Akt. I (Fa. E. Merck, Art.-Nr. 7734; 0.063–0.200 mm); entgast wie a), zusätzlich bei 150 °C i. Hochvak. ausgeheizt; c) Florisil (Fa. E. Merck; 0.075–0.150 mm; 100–200 mesh), entgast wie a). – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Abgeschmolzene Kapillaren, Schmelzpunktsapparat Büchi 510, unkorrigiert; Aufheizgeschwindigkeit ca. 5 °C/min.

IR: Perkin-Elmer 283 B. – Massenspektren: Varian MAT CH 7, Direkteinlaß (Universität Frankfurt); Varian MAT CH 5, Direkteinlaß (Universität Regensburg); Varian MAT 311 A, Felddesorptions-Massenspektren (Universität Regensburg).

*Laborpräparate:* Aktiviertes Mangandioxid<sup>33)</sup>, **1a**<sup>14b)</sup>, **1b**<sup>34)</sup>. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–80 °C.

### 1) Darstellung der Hydrazone

a) *Cyclobutanon-hydrazon (2a)*: 2.00 g (40 mmol) 100proz.  $N_2H_4 \cdot H_2O$  werden in 60 ml absol. Ethanol gelöst, mit 2.50 g (2.66 ml; 36 mmol) Cyclobutanon versetzt und 7 h in einer 100-ml-Soxhlet-Apparatur unter Rückfluß gekocht. Nach 10 h Trocknen über NaOH (–35 °C) und Filtration wird das Ethanol i. Wasserstrahlvak. abgedampft. Der farblose ölige Rückstand ist überwiegend Cyclobutanon-azin (Nachweis durch IR und EI-MS). Cyclobutanon-hydrazon entsteht nur in geringen Mengen. – In 10 ml absol. Ethanol suspendiert man 1.80 g (13.2 mmol) Cyclobutanon-azin. Unter kräftigem Rühren wird 1.00 ml wasserfreies  $N_2H_4$  zu der Suspension pipettiert; dann wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in 20 ml Eiswasser, extrahiert zweimal mit je 20 ml Diethylether und trocknet 2 h über  $MgSO_4$ . Das Lösungsmittel wird nach Filtration (Faltenfilter) i. Ölpumpenvak. entfernt. Die Reinigung des gelblichgrünen Rohprodukts erfolgt durch Kugelrohrdestillation (Luftbadtemp. 120 °C;  $10^{-3}$  Torr). Ausb. 1.21 g (54%).

b) *Cyclopentanon-hydrazon (2b)*: In einem 250-ml-Rundkolben werden 24.0 g (0.48 mol) 100proz.  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in 160 absol. Ethanol gelöst und mit 20.0 g (0.24 mol) Cyclopentanon versetzt. Es wird 18 h in einer 100-ml-Soxhlet-Apparatur unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch trocknet man 18 h über festem NaOH. Nach dem Abfiltrieren (Faltenfilter) entfernt man das Ethanol i. Ölpumpenvak. Zur Reinigung wird das Hydrazon bei 37 °C i. Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 8.10 g (34%).

c) *Cyclooctanon-hydrazon (2c)*: 8.20 g (65 mmol) Cyclooctanon werden mit 6.00 g (0.12 mol) 100proz.  $N_2H_4 \cdot H_2O$  und 160 ml absol. Ethanol in einen 250-ml-Rundkolben gegeben und in einer 100-ml-Soxhlet-Apparatur unter Rückfluß 15 h gekocht. Das Rohprodukt wird nach dem Eindampfen des Ethanols i. Vak. sofort im rotierenden Kugelrohr destilliert (Luftbadtemp. 120–125 °C; 0.07 Torr). Reinausb. 5.10 g (56%).

d) *Cyclododecanon-hydrazon (2d)*: In einer 250-ml-Soxhlet-Apparatur, deren Aufsatz mit CaO-Brocken beschickt ist, werden 16.6 g (0.33 mol) 100proz.  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in 160 ml absol. Ethanol gelöst und mit 25.0 g (0.14 mol) Cyclododecanon sowie 10 ml Essigsäure versetzt. Es wird 15 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt aus dem Reaktionsgemisch farbloses

Cyclododecanon-hydrazon aus, das abfiltriert und aus Dichlormethan bei  $-35^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert wird. Die Reinausbeute beträgt nach mehrstündigem Trocknen i. Hochvak. 22.6 g (82%). Die farblose mikrokristalline Substanz zersetzt sich bei  $45^{\circ}\text{C}$ .

e) *2,6-Dimethyl-1-cyclohexanon-hydrazon (2e)*: 5.00 g (0.1 mol) 100proz.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden bei Raumtemp. in 100 ml THF suspendiert, mit 10.00 g (79 mmol) 2,6-Dimethyl-1-cyclohexanon versetzt und in einer Soxhlet-Apparatur 20 h gekocht. Die klare, schwach gelb gefärbte Lösung wird nach dem Abkühlen 10 min mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gerührt, abfiltriert und bei  $45-54^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr destilliert. Ausb. 6.38 g (58%).

f) *2-Cyclohexen-1-on-hydrazon (2f)*: Eine Suspension von 5.00 g (52 mmol) 2-Cyclohexen-1-on und 4.00 g (5 ml; 67 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin (wasserfrei) in 30 ml absol. Ethanol wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges *N,N*-Dimethylhydrazin und Ethanol entfernt man i. Ölpumpenvak. Ausb. (Rohprodukt) 7.16 g. – 7.16 g (52 mmol) 2-Cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon werden ohne weitere Reinigung mit 2.00 g (1.98 ml; 63 mmol) wasserfreiem  $\text{N}_2\text{H}_4$  in 10 ml absol. Ethanol 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 20 ml Eiswasser gegossen, zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. abgezogen. Ausb. 5.32 g (93%).

g) *Cyclopropylmethylketon-hydrazon (2g)*: 12.00 g (0.24 mol) 100proz.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden mit 12.50 g (0.15 mol) Cyclopropylmethylketon in 160 ml THF suspendiert, mit 5 ml Essigsäure versetzt und 22 h in einer 100-ml-Soxhlet-Apparatur unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 10 min mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gerührt, filtriert und eingedampft. Das Hydrazon wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Luftbadtemp.  $80^{\circ}\text{C}$ ; 0.5 Torr). Ausb. 9.60 g (66%).

h) *Dicyclopropylketon-hydrazon (2h)*: 9.00 g (0.18 mol) 100proz.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden mit 10.00 g (91 mmol) Dicyclopropylketon in 160 ml THF suspendiert und nach Zusatz von 5 ml Essigsäure 22 h in einer 100-ml-Soxhlet-Apparatur unter Rückfluß gekocht. Es wird 20 min über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert, das THF i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand i. Feinvak. bei  $44-47^{\circ}\text{C}$  kugelrohrdestilliert ( $10^{-3}$  Torr). Ausb. 4.80 g (43%).

i) *10-Nonadecanon-hydrazon (2i)*: Eine Suspension von 5.00 g (18 mmol) 10-Nonadecanon und 1.60 g (2 ml; 27 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin (wasserfrei) in 30 ml absol. Ethanol wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges *N,N*-Dimethylhydrazin und Ethanol entfernt man i. Ölpumpenvak. Ausb. (Rohprodukt) 4.80 g. – 4.80 g (16 mmol) 10-Nonadecanon-dimethylhydrazon werden ohne weitere Reinigung mit 1.00 g (0.99 ml; 31 mmol) wasserfreiem  $\text{N}_2\text{H}_4$  in 10 ml absol. Ethanol 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 20 ml Eiswasser gegossen, zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten Etherphasen werden 2 h über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. abgezogen. Ausb. 4.92 g (93%).

## 2) Dimetallspirane und -cyclopropane (Elementaranalysen s. Tab. 5).

a)  $\mu$ -Cyclobutyliden-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh-Rh*) (**3a**): Eine Lösung von 280 mg (0.53 mmol) **1a** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 1 ml (Überschuß) Cyclobutanon-hydrazon (**2a**) und 2 g aktiviertem Mangandioxid versetzt. Die  $\text{N}_2$ -Entwicklung setzt nur langsam ein, wobei sich die tiefblaue Farbe der Lösung nicht ändert. Erst nach ca. 2 h zeigt eine violette Farbe die Reaktion an. Man läßt noch weitere 2 h rühren, filtriert sodann über Filterflocken vom unverbrauchten Oxidationsmittel ab und entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. Das ölige Rohprodukt wird zur Reinigung chromatographiert (Säule:  $40 \times 2$  cm; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: Petrolether; Säulentemp.:  $-25^{\circ}\text{C}$ ). Dabei entwickelt man das folgende Chromatogramm: 1. Zone (rot): Komplex **3a**; 2. Zone (blau):

**1a**, entstanden durch teilweise Zersetzung von **3a** bei der Chromatographie. Das beim Eindampfen des leuchtend roten Eluats (Wasserstrahlvak.) zurückbleibende feinkristalline Dimetallspiran wird aus Petrolether bei  $-35^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 232 mg (75%). Rubinrote, lichtbrechende Kristalle, die sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien hervorragend lösen und an der Luft stabil sind. Schmp.  $168 - 170^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 5. Analytische Daten der neuen Komplexe **3a-g, h', i** und **4a-c, f**<sup>a)</sup>

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analysewerte	
			C	H
<b>3a</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 586.1 Gef. 586 <sup>b)</sup>	Ber. 53.23 Gef. 53.40	6.19 6.25
<b>3b</b>	$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 600.4 Gef. 600 <sup>b)</sup>	Ber. 54.01 Gef. 53.80	6.38 6.30
<b>3c</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 642.5 Gef. 642 <sup>b)</sup>	Ber. 56.08 Gef. 56.14	6.90 6.86
<b>3d</b>	$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 698.6 Gef. 698 <sup>b)</sup>	Ber. 58.46 Gef. 58.25	7.50 7.26
<b>3e</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 642.5 Gef. 642 <sup>b)</sup>	Ber. 56.08 Gef. 55.99	6.90 6.95
<b>3f</b>	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 612.4 Gef. 612 <sup>c)</sup>	Ber. 55.60 Gef. 55.61	6.44 6.44
<b>3g</b>	$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 600.4 Gef. 600 <sup>b)</sup>	Ber. 54.01 Gef. 54.25	6.38 6.47
<b>3h'</b>	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{ORh}_2$	Ber. 598.6 Gef. 598 <sup>b, c)</sup>	Ber. 56.18 Gef. 56.29	6.69 6.57
<b>3i</b>	$\text{C}_{41}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{Rh}_2$	Ber. 798.8 Gef. 798 <sup>b)</sup>	Ber. 61.65 Gef. 61.92	8.58 8.60
<b>4a</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}_2$	Ber. 498.4 Gef. 498 <sup>b)</sup>	Ber. 62.65 Gef. 61.89	7.28 6.76
<b>4b</b>	$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{O}_2$	Ber. 512.5 Gef. 512 <sup>c)</sup>	Ber. 63.28 Gef. 63.09	7.47 7.36
<b>4c</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{O}_2$	Ber. 554.5 Gef. $[\text{M} - \text{CO}]^{+ \cdot b)}$	Ber. 64.98 Gef. 65.06	7.99 8.13
<b>4f</b>	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{O}_2$	Ber. 524.5 Gef. 524 <sup>b)</sup>	Ber. 64.12 Gef. 64.01	7.29 7.08

<sup>a)</sup> Die N-Werte liegen bei allen Analysen unterhalb des Blindwertes ( $< 0.3\%$ ). – <sup>b)</sup> EI-Massenspektren. – <sup>c)</sup> FD-Massenspektren.

<sup>b)</sup>  $\mu$ -Cyclopentyliden-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3b**): 280 mg (0.53 mmol) **1a** werden unter Rühren in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst, auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt und bei dieser Temperatur mit 1 ml (Überschuß) frisch destilliertem **2b** versetzt. Bei Zugabe des Oxidationsmittels (2g) beobachtet man eine schwache Gasentwicklung. Erst bei Erwärmung auf Raumtemp. zeigt eine Farbänderung nach Rot die Bildung der Komplexverbindung an. Nach 1 h wird vom unverbrauchten  $\text{MnO}_2$  abfiltriert; die flüchtigen Anteile werden i. Ölpumpenvak. abgedampft. Das nach mehrstündigem Trocknen i. Hochvak. bereits analysenreine Produkt wird bei  $-35^{\circ}\text{C}$  aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 267 mg (85%). Große, an der Luft stabile, dunkelrote Kristalle. Schmp.  $146 - 151^{\circ}\text{C}$ . Vorzüglich löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die Lösungen sind mehrere Stunden an der Luft haltbar.

c)  $\mu$ -Cyclooctyliden-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**3c**): Zu einer Lösung von 215 mg (0.40 mmol) **1a** in 30 ml Tetrahydrofuran pipettiert man 1 ml (Überschuß) frisch destilliertes **2c**. Unter kräftigem Rühren werden 2 g  $\text{MnO}_2$  zugegeben, wobei unverzüglich eintretende  $\text{N}_2$ -Entwicklung und Farbänderung die Reaktion anzeigen. Nach 30 min wird filtriert, eingengt und bei  $-35^\circ\text{C}$  an Florisil säulenchromatographiert (Säule:  $30 \times 1$  cm; mobile Phase: Petrolether/Toluol): 1. Zone (orange gelb): ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{Me}_5$ )Rh(CO)<sub>2</sub> (Petrolether); 2. Zone (rot): Komplex **3c** (Petrolether); 3. Zone (blau): **1a** (Petrolether/Toluol 1:5 Vol.-Teile; geringe Zersetzung des Produktes **3c** während der Chromatographie führt zur Rückbildung von **1a**). Nach dem Eindampfen wird das leuchtend rote Eluat bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 203 mg (78%). Dunkelrote, rhomboedrische, luftstabile Kristalle, die sich ab  $165^\circ\text{C}$  unter Dunkelfärbung zersetzen; sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die Lösungen sind an der Luft stabil.

d)  $\mu$ -Cyclododecyliden-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**3d**): Bei Raumtemp. werden 100 mg (0.19 mmol) **1a** in 30 ml THF gelöst und mit 66 mg (3.4 mmol) **2d** und 1 g  $\text{MnO}_2$  versetzt. Es tritt sofortiger Farbumschlag nach Rot ein, der von zügiger Gasentwicklung begleitet ist. Nach kurzzeitigem Rühren und Filtrieren über Filterflocken wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingedampft. Zur Reinigung wird **3d** an der Säule ( $30 \times 1$  cm) chromatographiert (Säulentemp.:  $-15^\circ\text{C}$ ; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: Petrolether/Toluol): 1. Zone (orange gelb): ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{Me}_5$ )Rh(CO)<sub>2</sub> (Petrolether); 2. Zone (rot): Komplex **3d** (Petrolether/Toluol 5:2 Vol.-Teile); 3. Zone (blau): geringe Mengen von **1a** (Petrolether/Toluol). Das Eluat wird i. Vak. eingengt und **3d** aus Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 90 mg (69%). Rostrotes Pulver, das sich ab  $175^\circ\text{C}$  zersetzt. Scharfer Schmelzpunkt bei  $184-185^\circ\text{C}$ . Vorzüglich löslich und dabei luftstabil in polaren und unpolaren organischen Solventien.

e)  $\mu$ -(2,6-Dimethylcyclohexyliden)-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**3e**): In 20 ml THF werden bei Raumtemp. 100 mg (0.19 mmol) **1a** gelöst. Die Zugabe von 1 ml (Überschuß) frisch destilliertem **2e** (Isomerengemisch) und 2 g  $\text{MnO}_2$  erfolgt unter starkem magnetischem Rühren.  $\text{N}_2$ -Entwicklung und auffälliger Farbumschlag nach Rot zeigen die Bildung des Carbenadditionsproduktes **3e** an. Nach dem Abfiltrieren engt man das klare Filtrat i. Wasserstrahlvak. ein, trocknet 2 h i. Hochvak. und chromatographiert (Säule:  $30 \times 1$  cm; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: Petrolether/Toluol; Säulentemp.:  $-30^\circ\text{C}$ ). 1. Zone (orange gelb): vgl. Arbeitsvorschriften c) und d); 2. Zone (rot): **3e** (Petrolether/Toluol 5:1); 3. Zone (blau): vgl. Arbeitsvorschriften c) und d). Die beim Einengen der Eluate zurückbleibenden Produkte werden aus *n*-Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 87 mg **3e** (72%). Die luftstabilen rostroten Nadeln färben sich ab  $120^\circ\text{C}$  dunkelbraun. Ab  $178^\circ\text{C}$  tritt deutliche Zersetzung ein. Sehr gute Löslichkeit in allen organischen Solventien. Die dunkelroten Lösungen sind bei Raumtemp. mehrere Stunden an der Luft haltbar.

f)  $\mu$ -(2-Cyclohexen-1-yliden)-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**3f**): 200 mg (0.38 mmol) **1a** werden unter Rühren in 30 ml THF gelöst und bei Raumtemp. mit 0.5 ml 2-Cyclohexen-1-on-hydraxon (**2f**) (Rohprodukt) und 1.50 g  $\text{MnO}_2$  versetzt. Die sofort einsetzende Stickstoffabspaltung zeigt die Reaktion an. Innerhalb von 2 h ändert sich die Farbe der Lösung von Blau nach Rot. Sodann wird über Filterflocken vom unverbrauchten Mangandioxid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und mehrere Stunden unter schwacher Erwärmung getrocknet. Das ölige Rohprodukt **3f** wird mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Trotzdem kann das verunreinigende Öl nicht vollständig entfernt werden. Wird **3f** säulenchromatographiert (Säule  $30 \times 1$  cm; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: *n*-Hexan; Temp.:  $-35^\circ\text{C}$ ), so erhält man das folgende Chromatogramm: 1. Zone (hellrot): *n*-Hexan/Toluol (5:2 Vol.-Teile); IR (*n*-Hexan):  $1968\text{ cm}^{-1}$  st; 2. Zone (hellbraun): Toluol; IR (KBr): Banden der einkernigen Verbindung ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{Me}_5$ )Rh(CO)<sub>2</sub> und zusätzlich Banden bei 1945 und  $1784\text{ cm}^{-1}$ ; 3. Zone (braunrot):

Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:3 Vol.-Teile); IR (KBr): Bande bei 1938 cm<sup>-1</sup>. Offensichtlich bilden sich bei der Chromatographie von **3f** andere Produkte, die bisher nicht charakterisiert werden konnten. Die Ausbeute des nicht chromatographierten Komplexes beträgt 167 mg (73%). Die dunkelrote, ölige Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. In festem sowie in gelöstem Zustand ist **3f** mehrere Stunden an der Luft haltbar. Zers. ab 84 °C unter Farbänderung von Rot nach Schwarz.

g)  $\mu$ -(1-Cyclopropylethyliden)-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3g**): 200 mg (0.38 mmol) **1a** werden unter Rühren in 50 ml THF gelöst, auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 1 ml (Überschuß) frisch destilliertem **2g** versetzt. Bei Zugabe von 2 g aktiviertem Mangandioxid ist starke Gasentwicklung zu beobachten. Man läßt noch 1 h bei –20 °C rühren; binnen dieses Zeitraums nimmt die Lösung eine rote Farbe an. Die Aufarbeitung von **3g** wird analog zu den übrigen Dimetallaspiranen ausgeführt. Chromatographie (Säule: 30 × 1 cm; Temp. –35 °C; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: *n*-Hexan): 1. Zone (orange-gelb): ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(CO)<sub>2</sub> (*n*-Hexan); 2. Zone (rot): **3g** (*n*-Hexan); 3. Zone (blau): geringe Mengen von **1a**, das durch teilweise Zersetzung von **3g** entsteht. Das rote Produkt wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingedampft und bei –78 °C aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 176 mg (78%). Die dunkelroten, nadel- und/oder rautenförmigen Kristalle sind an der Luft haltbar. Sie sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich und stabil. Zers. ab 135 °C (Farbänderung nach Dunkelbraun); scharfer Schmp. bei 140 °C.

h)  $\mu$ -(Dicyclopropylmethylen)-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3h**): Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol) **1a** wird in 40 ml Tetrahydrofuran auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einem Überschuß von **2h** versetzt. Bei der Zugabe des Oxidationsmittels (1 g) setzt sofort eine heftige Gasentwicklung ein. Beim Erwärmen auf Raumtemp. ändert sich die Farbe von Blau nach Rot. Man läßt noch 30 min rühren, filtriert anschließend über Filterflocken ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trocknet das Produkt mehrere Stunden i. Hochvak. Die Umkristallisation erfolgt bei –35 °C aus *n*-Hexan. Ausb. 91 mg (77%). Rubinrote, nadelförmige, an der Luft völlig stabile Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien hervorragend löslich sind. Schmp. 122–125 °C. Wird **3h** durch Säulenchromatographie gereinigt (Säule: 30 × 1 cm; Temp.: –35 °C; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: *n*-Hexan/Toluol), so erhält man das folgende Chromatogramm: 1. Zone (hellrot): geringe Mengen **3h** (*n*-Hexan); 2. Zone (dunkelbraun): **3h'** (Toluol). Das dunkelbraune Eluat wird i. Ölpumpenvak. eingedampft und mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet. **3h'** ist ein an der Luft völlig stabiles rotbraunes Pulver, das in polaren Solventien gut löslich ist. Zers. ab 250 °C.

i)  $\mu$ -(1-Nonyldecyliden)-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3i**): Eine Lösung von 350 mg (0.66 mmol) **1a** in 40 ml THF wird bei 40 °C unter Rühren mit 1.5 ml **2i** (Rohprodukt) und 2 g aktiviertem MnO<sub>2</sub> versetzt. Eine sofortige N<sub>2</sub>-Entwicklung und Rotfärbung der Reaktionsmischung zeigen die Bildung des Carbenadditionsprodukts an. Nach 30 min wird abfiltriert, i. Wasserstrahlvak. eingedampft und chromatographiert (Säule: 30 × 1 cm; Temp.: –40 °C; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: *n*-Hexan): 1. Zone (orange-gelb): ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(CO)<sub>2</sub> (*n*-Hexan); 2. Zone (rot): **3i** (*n*-Hexan); 3. Zone (blau): **1a** (vgl. Arbeitsvorschrift a)). Das leuchtend rote Eluat wird i. Ölpumpenvak. eingedampft und mehrere Stunden unter Erwärmung i. Hochvak. getrocknet. Trotzdem ist **3i** noch etwas ölig. Ausb. 302 mg (58%). Rotes, etwas öliges Pulver, das an der Luft stabil ist. **3i** löst sich hervorragend in allen gebräuchlichen organischen Solventien und ist auch in gelöstem Zustand unempfindlich gegen Luft.

k) Di- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -cyclobutyliden-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**4a**): Eine Lösung von 420 mg (0.95 mmol) **1b** in 30 ml THF wird im Aceton/Trockeneisbad auf –20 °C gekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren mit 0.3 ml frisch destilliertem **2a** und 0.5 g aktiviertem Mangandioxid versetzt. Eine schwache Gasentwicklung zeigt die einsetzende

Reaktion an. Erst nach 3 h hat sich die Farbe der Lösung von Grün nach Braun geändert. Man läßt auf Raumtemp. kommen, filtriert sodann über Filterflocken vom überschüssigen Oxidationsmittel ab und entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. Der ölige Rückstand wird mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet und anschließend aus Dichlormethan/Diethylether (5:3) umkristallisiert. Ausb. 387 mg (82%). Olivgrüne, metallisch glänzende Plättchen, die sich ab 119°C unter Sintern und Verlust des metallischen Glanzes zersetzen. **4a** löst sich gut in allen polaren Lösungsmitteln. Im festen Zustand ist der  $\mu$ -Alkyliden-Komplex an der Luft stabil, die Lösungen sind nur kurzzeitig haltbar.

l) *Di- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -cyclopentyliden-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (4b)*: 666 mg (1.5 mmol) **1b** werden unter Rühren in 40 ml THF gelöst und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird 1 ml (Überschuß) frisch destilliertes **2b** zugesetzt. Bei Zugabe von 3 g  $\text{MnO}_2$  setzt sofort eine starke  $\text{N}_2$ -Entwicklung ein. Man läßt noch 3 h bei dieser Temperatur rühren, filtriert sodann vom unverbrauchten Mangandioxid ab und entfernt die flüchtigen Anteile i. Ölpumpenvak. Der bereits analysenreine Komplex **4b** wird bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 676 mg (88%). Grünbraune, metallisch glänzende Plättchen, die an der Luft beständig sind. Die Lösungen sind luftempfindlich. **4b** ist gut löslich in allen polaren organischen Lösungsmitteln. Zers. ab  $180^\circ\text{C}$ .

m) *Di- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -cyclooctyliden-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (4c)*: Zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung (Aceton/Trockeneis) von 444 mg (1.0 mmol) **1b** in 30 ml THF pipettiert man 1.5 ml (Überschuß) frisch destilliertes **2c**. Unter kräftigem Rühren werden 3 g aktiviertes Mangandioxid zugegeben, wobei unverzüglich eintretende  $\text{N}_2$ -Entwicklung die Reaktion anzeigt. Erst beim Aufwärmen auf Raumtemp. schlägt die Farbe der Lösung nach Braun um. Nach 40 min wird filtriert, eingeengt und 2 d i. Hochvak. getrocknet. Die Umkristallisation erfolgt aus Diethylether/Petrolether (1:1) bei  $-35^\circ\text{C}$ . Ausb. 334 mg (60%). Rautenförmige, schwarz-braune Kristalle mit metallischem Glanz, die sich ab  $124^\circ\text{C}$  zersetzen. **4c** ist in allen polaren und unpolaren organischen Solventien gut löslich. Im festen Zustand sind die Kristalle luftstabil, in Lösung tritt rasche Zersetzung ein. Die Lösungen von **4c** sind auch temperaturempfindlich; längeres Stehenlassen bei Raumtemp. unter Stickstoff führt zu Zersetzung, wobei möglicherweise **1b** zurückgebildet wird (grüne Farbe).

n) *Di- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -(2-cyclohexen-1-yliden)-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (4f)*: Bei Raumtemp. werden 170 mg (0.38 mmol) **1b** in 50 ml THF gelöst und mit 1 ml **2f** (Überschuß) und 2 g aktiviertem Mangandioxid versetzt. Unter zügiger Gasentwicklung tritt langsamer Farbwechsel nach Braun ein. Nach 1 h wird abfiltriert und das Filtrat i. Ölpumpenvak. eingeengt. **4f** wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Säule:  $30 \times 1$  cm; Säulentemp.:  $-30^\circ\text{C}$ ; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: *n*-Hexan): 1. Zone (orange-gelb):  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ ; 2. Zone (braun): Komplex **4f**. Das braune Eluat wird i. Ölpumpenvak. eingedampft und mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet. Die Kristallisation erfolgt bei  $-35^\circ\text{C}$  aus *n*-Hexan/Diethylether (2:1). Ausb. 143 mg (71%). Metallisch glänzende, dunkelgrüne Kristalle, die sich ab  $210^\circ\text{C}$  zersetzen. Im festen Zustand ist **4f** luftbeständig; die Lösungen zersetzen sich nach kurzer Zeit. **4f** ist vorzüglich in allen gebräuchlichen organischen Solventien löslich.

o) *Di- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -(1-nonyldecyliden)-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (4i)*: Eine Lösung von 550 mg (1.24 mmol) **1b** in 50 ml THF wird auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt und unter Rühren mit 2 ml **2i** (Rohprodukt) und 2 g aktiviertem Mangandioxid versetzt. Der Reaktionsmischung wird etwas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wasserfrei) zugesetzt zur Bindung des entstehenden Wassers. Nach 3 h wird über Filterflocken abfiltriert, das Filtrat i. Ölpumpenvak. abgedampft und der ölige Rückstand säulenchromatographiert (Säule:  $40 \times 2$  cm; Säulentemp.:  $-30^\circ\text{C}$ ; stationäre Phase: Florisil; mobile Phase: *n*-Hexan): 1. Zone (orange-gelb):  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ ; 2. Zone (braun): Komplex **4i**; ist durch die einkernige Cobaltverbindung noch etwas verunreinigt, die jedoch durch

Sublimation i. Hochvak. entfernt werden kann. Dunkelgrünes, etwas öliges Pulver, das sich in allen organischen Solventien hervorragend löst. Fest sowie gelöst ist **4i** nur kurzzeitig luftbeständig. Zers. ab ca. 60°C.

- 1) XLIV. Mittel.: *W. A. Herrmann* und *G. Ihl*, *J. Organomet. Chem.* **251**, C 1 (1983); XLIII. Mittel.: *W. A. Herrmann*, *Ch. Bauer* und *J. Weichmann*, *Chem. Ber.* **117** (1984), im Druck.
- 2) Übersichtsartikel und Vorträge: <sup>2a)</sup> *W. A. Herrmann*, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159 (1982). – <sup>2b)</sup> *W. A. Herrmann*, *Pure Appl. Chem.* **54**, 65 (1982). – <sup>2c)</sup> *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982). – <sup>2d)</sup> *W. A. Herrmann*, IUCCP-Symposium, 18.–21. April 1983, Texas A & M University, College Station/Texas (USA). – <sup>2e)</sup> *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **250**, 319 (1983). – <sup>2f)</sup> *W. A. Herrmann* in: *Organometallic Compounds (B. L. Shapiro, Hrsg.)*, S. 383 ff., Texas A & M University Press, College Station/USA 1983.
- 3) Neuere Originalarbeiten: <sup>3a)</sup> *W. Kalcher*, *W. A. Herrmann*, *C. Pahl* und *M. L. Ziegler*, *Chem. Ber.* **117**, 69 (1984). – <sup>3b)</sup> *W. A. Herrmann*, *J. Weichmann*, *R. Serrano*, *K. Blechschmitt*, *H. Pfisterer* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **95**, 331 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 314 (1983); *Angew. Suppl.* **1983**, 363. – <sup>3c)</sup> *W. A. Herrmann*, *J. Weichmann*, *U. Küsthardt*, *A. Schäfer*, *R. Hörlein*, *Ch. Hecht* und *E. Voss*, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 4) Monographie: *M. Regitz*, *Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977; vgl. auch *B. Eistert*, *M. Regitz*, *G. Heck* und *H. Schwall*, in: *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. X/4, S. 482 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- 5) <sup>5a)</sup> *K. Öfele*, *Angew. Chem.* **80**, 1032 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 950 (1968). – <sup>5b)</sup> *K. Öfele*, *Angew. Chem.* **81**, 936 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 916 (1969).
- 6) *G. Huttner*, *S. Schelle* und *O. S. Mills*, *Angew. Chem.* **81**, 536 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 515 (1969).
- 7) *C. W. Rees* und *E. von Angerer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420.
- 8) *R. Weiß* und *C. Priesner*, *Angew. Chem.* **90**, 491 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 457 (1978).
- 9) *P. E. Riley*, *R. E. Davis*, *N. T. Allison* und *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2458 (1980); *N. T. Allison*, *Y. Kawada* und *W. M. Jones*, ebenda **100**, 5224 (1978).
- 10) *W. A. Herrmann* et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1978–1980; vgl. *J. Plank*, Dissertation, Univ. Regensburg 1980 [Strukturtyp E; M = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)].
- 11) *A. Sanders*, *L. Cohen*, *W. P. Giering*, *D. Kennedy* und *C. V. Mogatti*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5430 (1973) [Benzocyclobutenylyden-Komplex].
- 12) *W. A. Herrmann*, *J. Plank*, *M. L. Ziegler* und *K. Weidenhammer*, *Angew. Chem.* **90**, 817 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 777 (1978) [Strukturtyp E].
- 13) <sup>13a)</sup> *W. A. Herrmann*, *Ch. Bauer*, *J. Plank*, *W. Kalcher*, *D. Speth* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **93**, 212 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 193 (1981). – <sup>13b)</sup> *M. N. Boag*, *M. Green*, *M. R. Mills*, *G. N. Pain* und *F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1171. – <sup>13c)</sup> *A. D. Clauss*, *P. A. Dimas* und *J. R. Shapley*, *J. Organomet. Chem.* **201**, C 31 (1980).
- 14) <sup>14a)</sup> *W. A. Herrmann*, *Ch. Bauer*, *G. Kriechbaum*, *H. Kunkely*, *D. Speth* und *E. Guggolz*, *Chem. Ber.* **115**, 878 (1982). – <sup>14b)</sup> *W. A. Herrmann*, *J. Plank*, *Ch. Bauer*, *M. L. Ziegler*, *E. Guggolz* und *R. Alt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 85 (1982). – <sup>14c)</sup> *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, *Chem. Ber.* **115**, 14 (1982).
- 15) *W. A. Herrmann*, *G. W. Kriechbaum*, *Ch. Bauer*, *E. Guggolz* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **93**, 838 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 815 (1981).
- 16) *W. A. Herrmann*, *Ch. Bauer* und *K. K. Mayer*, *J. Organomet. Chem.* **236**, C 18 (1982).
- 17) *K. Heyns* und *A. Heins*, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 133 (1957).
- 18) *A. C. Day* und *M. C. Whiting*, *Org. Synth.* **50**, 3 (1970).
- 19) *G. R. Newkome* und *D. L. Fishel*, *J. Org. Chem.* **31**, 677 (1966).
- 20) Auch der Methylen-Komplex ( $\mu$ -CH<sub>2</sub>)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)]<sub>2</sub> besitzt im festen Zustand ausschließlich<sup>21, 22)</sup> in Lösung vorwiegend die *trans*-Geometrie: *K. H. Theopold* und *R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 464 (1983).
- 21) *W. A. Herrmann*, *C. Krüger*, *R. Goddard* und *I. Bernal*, *Angew. Chem.* **89**, 342 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 334 (1977).
- 22) *W. A. Herrmann*, *C. Krüger*, *R. Goddard* und *I. Bernal*, *J. Organomet. Chem.* **140**, 73 (1977).

- 23) W. A. Herrmann und Ch. Bauer, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. Ch. Bauer, Dissertation, Univ. Regensburg 1983.
- 24) K. K. Mayer, E. Fischer, Ch. Bauer und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 25) K. K. Mayer und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **182**, 361 (1979).
- 26) D. Seebach, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band IV/4, S. 7, Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- 27) J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer und R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2483 (1947).
- 28) J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4537 (1961).
- 29) W. A. Herrmann, J. M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smisek, H. Pfisterer und M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem. **226**, C59 (1982).
- 30) W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, J. Organomet. Chem. **214**, C19 (1981).
- 31) Ch. Bauer, E. Guggolz, W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum und M. L. Ziegler, Angew. Chem. **94**, 209 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 212 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 434.
- 32) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799 ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 33) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, J. Chem. Soc. **1952**, 1104.
- 34) M. Smisek, Diplomarbeit, Univ. Regensburg 1981.

[167/83]