

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, XI<sup>1)</sup>Cobalta-Heterocyclen durch [2 + 3]-Cycloaddition von  $\alpha$ -Ketocarbenen an Co–CO- und Co–CNR-Bindungen

Beate Strecker, Bernd Zeier, Michael Schulz, Justin Wolf und Helmut Werner\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 15. Februar 1990

**Key Words:**  $\alpha$ -Diazocarbonyl compounds / Cobalt complexes / [2 + 3] Cycloaddition / Cobaltaheterocycles five-membered / Protonation of exocyclic C=NR bonds**Cycloaddition Reactions of Organometallic Complexes, XI<sup>1)</sup>. – Cobaltaheterocycles by [2 + 3] Cycloaddition of  $\alpha$ -Keto Carbenes to Co–CO and Co–CNR Bonds**

The reactions of the carbonyl(cyclopentadienyl) and (cyclopentadienyl)isocyanidecobalt complexes  $C_5H_5Co(CO)(PR_3)$  (1–4) and  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  (5, 6) with  $\alpha$ -diazocarbonyl compounds  $R^1C(O)C(N_2)R^2$  lead to the formation of the cobaltaheterocycles  $C_5H_5(PR_3)CoOC(R^1)=C(R^2)C(=O)$  (7–12) and  $C_5H_5(PMe_3)CoOC(R^1)=C(R^2)C(=NR)$  (13–16), respectively. For R = (S)-CH(Me)Ph a mixture of diastereoisomers  $R_{Co}S_C/S_{Co}S_C$  is obtained. The complexes 13–16 react with

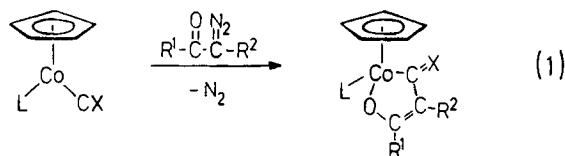
$HBF_4$  in ether to give the cations  $[C_5H_5(PMe_3)CoOC(R^1)=C(R^2)C(NHR)]^+$  (17–20, with  $BF_4^-$  as anion), which on treatment with base regenerate the uncharged cobaltaheterocycles. The X-ray structural analysis of 19- $R_{Co}S_C$  reveals the presence of a planar  $CoOC_3$  five-membered ring which presumably is formed by a [2 + 3] cycloaddition of an  $\alpha$ -keto carbene to the Co–CNR bond.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität der Metall-Base  $C_5H_5Rh(CO)(PMe_3)$  gegenüber Elektrophilen hatten wir vor einigen Jahren beobachtet, daß dieser Komplex mit Benzoylazid zu einem fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen reagiert<sup>2)</sup>. Später konnten wir dann zeigen, daß sich die Isocyanid-Cobaltkomplexe  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  (R = Me, Ph) analog verhalten und mit  $PhCON_3$  ebenfalls eine [2 + 3]-Cycloaddition eingehen<sup>3)</sup>. Bei diesen Umsetzungen bildet sich aus Benzoylazid *formal* Benzoylnitren, das als 1,3-Dipol Baustein des Metall-haltigen Fünfrings ist.

In der vorliegenden Arbeit wollten wir herausfinden, ob  $\alpha$ -Diazocarbonyl-Verbindungen eine vergleichbare Reaktivität wie  $PhCON_3$  gegenüber den (Cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen  $C_5H_5Co(CO)(PR_3)$  und  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  aufweisen.  $\alpha$ -Diazocarbonyl-Verbindungen  $R^1C(O)C(N_2)R^2$  bilden bekanntlich unter  $N_2$ -Abspaltung Ketocarbene, die – wie für Carbene charakteristisch – an reaktive Doppelbindungssysteme addiert werden können<sup>4)</sup>. Herrmann und Mitarbeiter haben gefunden, daß bei Bestrahlung von  $C_5H_5Co(CO)_2$  und Diazomalonestern eine Fünfringbildung zwischen einer Co–CO-Einheit und dem photochemisch erzeugten Ketocarbon erfolgt, wobei wie bei den Umsetzungen von  $C_5H_5Rh(CO)(PMe_3)$  und  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  mit  $PhCON_3$  das Sauerstoffatom der Ketogruppe am Metall gebunden ist<sup>5)</sup>. Diaryldiazomethane  $CR_2N_2$  (R = Ph, *p*-Tol) und Diazofluoren reagieren mit  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  unter [2 + 1]-Cycloaddition und Bildung von Ketenimin-Komplexen<sup>6)</sup>, die auf andere Weise (vorwiegend mit Chrom als Zentralatom) auch aus Isocyaniden und Carben-Komplexen zugänglich sind<sup>7)</sup>.

**Synthese der Metalla-Heterocyclen 7–16**

Bei Einwirkung der  $\alpha$ -Diazoketone  $R^1C(O)C(N_2)R^2$  auf die Metall-Basen  $C_5H_5Co(CO)(PR_3)$  (1–4) und  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  (5, 6) entstehen unter photochemischen oder milden thermischen Bedingungen in mäßigen bis guten Ausbeuten die fünfgliedrigen Cobalta-Heterocyclen 7–16. Ihre Bildung erfolgt formal unter  $N_2$ -Eliminierung durch regioselektive [2 + 3]-Cycloaddition des Ketocarbens an die Co–CX-Einheit (X = O oder NR) unter Knüpfung einer Co–O- und einer C–C-Bindung. Da in 7–16 das Metallzentrum chiral ist, bilden sich bei Verwendung des optisch aktiven



	L	X		L	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	PMe <sub>3</sub>	O	7	PMe <sub>3</sub>	O	Ph	H
2	PMe <sub>2</sub> Ph	O	8	PMe <sub>3</sub>	O	Ph	Ph
3	PMePh <sub>2</sub>	O	9	PMe <sub>3</sub>	O	Ph	C(O)Ph
4	PPh <sub>3</sub>	O	10	PMe <sub>2</sub> Ph	O	Ph	H
5	PMe <sub>3</sub>	NMe	11	PMePh <sub>2</sub>	O	Ph	H
6	PMe <sub>3</sub>	NR*	12	PPh <sub>3</sub>	O	Ph	H
			13	PMe <sub>3</sub>	NMe	Ph	H
			14	PMe <sub>3</sub>	NMe	Ph	Ph
			15	PMe <sub>3</sub>	NR*	Ph	H
			16	PMe <sub>3</sub>	NR*	Ph	Ph

R\* = (S)-CH(Me)Ph

Isonitril-Komplexes **6** die Verbindungen **15** und **16** als Diastereomerengemisch  $R_{Co}S_C/S_{Co}S_C$ .

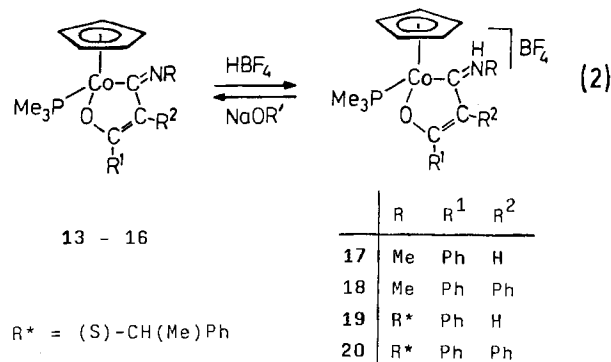
Die in Gl. (1) vorgeschlagene Struktur für die Cobalta-Heterocyclen **7–16** wird durch die spektroskopischen Daten gestützt. Bei Vorliegen einer Dreiringstruktur mit einer freien Ketogruppe  $R^1-C(=O)$  als Substituent an einem Ring-C-Atom sollte in den IR-Spektren von **7, 8** und **10–16** eine Bande bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Stattdessen wird in den Spektren von **7, 8** und **10–12** eine Valenzschwingung für die exocyclische  $C=O$ -Gruppe bei  $1600–1640\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (für genauere Angaben siehe Exp. Teil). In den Spektren von **13** und **14** tritt *eine* Bande (in den Spektren von **15** und **16** mindestens *zwei*) bei etwas tieferen Wellenzahlen auf. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **7–16** sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

**Protonierungsreaktionen**

Die Cobalta-Heterocyclen **13–16** verfügen über eine exocyclische Imin-Gruppe, deren Stickstoffatom basischen Charakter besitzt. Deshalb sollten sie – ebenso wie die viergliedrigen Ringsysteme  $C_5H_5(PMe_3)CoC(NR)N(R')CO$ <sup>8)</sup> – bereitwillig mit Elektrophilen reagieren.

Durch Zugabe einer etherischen  $HBF_4$ -Lösung zu einer Lösung der Verbindungen **13–16** in Diethylether erhält

man die kationischen Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)CoOC(R^1)=C(R^2)C(NHR)]BF_4$  (**17–20**). Setzt man diese protonierten Fünfringsysteme in alkoholischer Lösung mit dem entsprechenden Natriumalkoholat um, so gewinnt man die Verbindungen **13–16** zurück. Diese nahezu quantitativ verlaufende Reaktionssequenz von Protonierung und nachfolgender Deprotonierung erweist sich als eine gute Methode, um die Neutralkomplexe von paramagnetischen Verunreinigungen zu befreien. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $BF_4$ -Salze **17–20** sind in Tab. 3 angegeben.



Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **7–12** ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz;  $25^\circ\text{C}$ )<sup>a,b)</sup>

Komplex	$C_5H_5$ $\delta$	$J(\text{PH})$	$PR_3$ $\delta$	$J(\text{PH})$	$R^1 = C_6H_5$ $\delta$	$R^2$ $\delta$	$J(\text{PH})$
<b>7</b>	4.62 (d)	0.5	0.86 (d)	10.6	7.89–7.00	6.15 (d)	1.4
<b>8</b>	4.60 (d)	0.5	0.83 (d)	11.8	7.80–7.10	<sup>c)</sup>	
<b>9</b>	4.79 (s)	–	1.26 (d)	10.6	7.73–7.05	<sup>d)</sup>	
<b>10</b>	4.51 (s)	–	0.93 (d)	11.0	7.93–7.00	6.02 (d)	1.5
			1.20 (d)	10.6			
<b>11</b>	4.63 (s)	–	1.49 (d)	10.0	7.76–6.96	5.96 (d)	1.6
<b>12</b>	4.70 (s)	–	<sup>e)</sup>		7.92–6.92	5.76 (d)	1.5

<sup>a)</sup>  $^1\text{H-NMR}$  für **7, 9, 12**: 90 MHz, für **8, 10**: 60 MHz, für **11**: 200 MHz. – <sup>b)</sup> **7, 8, 10–12** in  $C_6D_6$  ( $C_6D_6$  int.), **9** in  $CDCl_3$  ( $CDCl_3$  int.). – <sup>c)</sup>  $R^2 = R^1 = C_6H_5$ . – <sup>d)</sup>  $R^2 = C(O)C_6H_5$ . – <sup>e)</sup>  $PR_3 = PPh_3$ .

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **13–16** ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz;  $25^\circ\text{C}$ )<sup>a,b)</sup>

Komplex	$C_5H_5$		$PMe_3$		$R^1$	$R^2$	NCH		CH <sub>3</sub>	
	$\delta$	$J(\text{PH})$	$\delta$	$J(\text{PH})$	$\delta$	$\delta$	$J(\text{PH})$	$\delta$	$\delta$	$J(\text{HH})$
<b>13</b>	4.73 (d)	0.4	0.94 (d)	11.1	7.98 – 7.00	6.14 (d)	2.7	–	3.52 (s)	–
	4.66 (d)	0.4	0.86 (d)	10.7		6.49 (d)	2.6	–	3.67 (d) <sup>c)</sup>	–
<b>14</b>	4.69 (s)	–	0.89 (d)	10.5	7.70 – 6.90	d)	–	–	3.18 (s)	–
<b>15</b>	4.76 (s)	–	0.70 (d)	10.7	8.02 – 7.03	6.18 (d)	2.7	5.23 (br)	1.65 (d)	6.4
	4.71 (s)	–	0.76 (d)	11.0		6.60 (d)	2.7		1.72 (d)	6.6
	4.66 (s)	–	1.01 (d)	11.2		6.58 (d)	2.2		1.76 (d)	6.4
	4.55 (s)	–	0.98 (d)	10.5		6.25 (d)	2.4		1.87 (d)	6.6
<b>16</b>	5.07 (s)	–	1.00 (d)	11.5	7.53 – 6.76	d)	3.94 (br)	1.80 (d)	7.0	
	4.82 (s)	–	1.30 (d)	11.5				3.30 (br)	1.72 (d)	6.6

<sup>a)</sup>  $^1\text{H-NMR}$  für **13–15**: 90 MHz, für **16**: 60 MHz. – <sup>b)</sup> In  $C_6D_6$  ( $C_6D_6$  int.). – <sup>c)</sup>  $J(\text{PH}) = 2.3\text{ Hz}$ . – <sup>d)</sup>  $R^2 = R^1 = C_6H_5$ .

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 17–20 (δ-Werte, J in Hz; 25 °C)<sup>a, b)</sup>

Kom- plex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>		PMe <sub>3</sub>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	NCH		CH <sub>3</sub>	J(HH)	
	δ	J(PH)	δ	J(PH)	δ	δ	J(HH)	J(PH)	δ (m)		δ
17	5.38(d)	0.6	1.52(d)	11.9	7.83-7.37	6.44(dd)	1.0	2.4	-	3.32(dd) <sup>c)</sup>	5.0
18	5.58(d)	0.5	1.70(d)	12.0	7.43-7.11	d)			-	3.27(d)	5.1
19 <sup>e)</sup>	5.52(d)	0.7	1.33(d)	12.0	8.06-7.23	6.63(dd)	1.0	2.4	5.36	1.80(d)	6.9
	5.51(d)	0.7	1.63(d)	12.0							
20 <sup>e)</sup>	5.78(s)	-	1.41(d)	12.0	7.97-7.09	d)			4.85	1.70(d)	6.8
	5.47(d)	0.7	1.84(d)	12.0			1.62(d)	6.8			

<sup>a)</sup> <sup>1</sup>H-NMR für 17, 18, 20: 90 MHz, für 19: 200 MHz. — <sup>b)</sup> 17–18 in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> int.), 19–20 in [D<sub>6</sub>]Aceton ([D<sub>6</sub>]Aceton int.). — <sup>c)</sup> J(PH) = 1.6 Hz. — <sup>d)</sup> R<sup>2</sup> = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. — <sup>e)</sup> 19: δ(NH) = 8.81 (br), 20: δ(NH) = 8.04 (br).

### Röntgenstrukturanalyse von 19

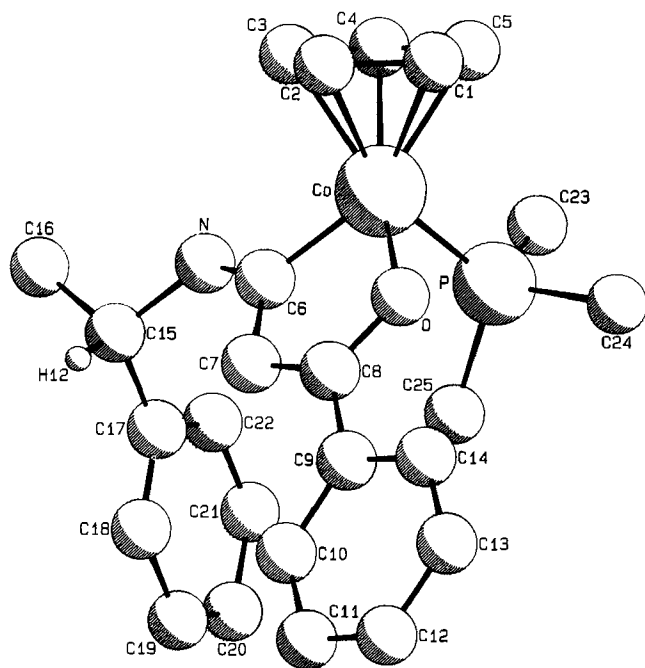
Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 19 bestätigt den in Gl. (1) gezeigten Strukturvorschlag. Gemäß der Prioritätssequenz C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> > PMe<sub>3</sub> > O > C<sup>9)</sup> läßt sich in diesem Fall dem Cobaltatom die absolute Konfiguration R zuweisen, so daß es sich um das Diastereomer 19-*R*<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> handelt. Eine Auswahl der interatomaren Abstände und Winkel in 19 ist in Tab. 4 und 5 wiedergegeben.

Wie Abb. 1 zeigt, ist das Cobaltatom Teil eines fünfgliedrigen, durch die Atome Co, O, C6, C7 und C8 definierten Heterocyclus, der ebenso wie der Cyclopentadienyl-Ligand innerhalb der Standardabweichungen planar ist. Aus der Ausgleichsebene des CoOC<sub>3</sub>-Fünfrings sind der an C6 ge-

bundene Stickstoff um 0.126 Å und das mit C8 verknüpfte Kohlenstoffatom C9 um 0.190 Å herausgehoben. Die besten Ebenen des Metalla-Heterocyclus und des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden schließen einen Winkel von 52.8° ein. Die Co–C(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Abstände liegen zwischen 2.038(5) und 2.097(4) Å, wie dies aufgrund des unterschiedlichen *trans*-Einflusses von C6, des Ring-Sauerstoffatoms und des Phosphan-Liganden zu erwarten ist. Analog zu der vergleichbaren Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-(PMe<sub>3</sub>)CoOC(Ph)NC(=NPh)<sup>3)</sup> findet man den kürzesten Abstand (für C4) *trans* zu O, die längsten Abstände (für C1 und C5) *trans* zu C6.



In bezug auf die Bindungsverhältnisse im Cobaltacyclus bietet sich ein Vergleich mit der bereits erwähnten Verbindung 21 an<sup>5b)</sup>. Für 21 wird ein O–Co–C-Winkel von 84.9(5)° und ein Co–O–C-Winkel von 113.0(7)° gefunden, während für 19 die entsprechenden Werte 84.6(2)° bzw.

Abb. 1. PLUTO-Zeichnung von 19-*R*<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) für 19

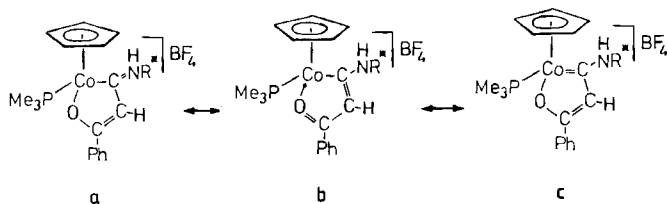
Co – P	2.200(1)	O – C8	1.292(5)
Co – O	1.921(3)	N – C6	1.325(6)
Co – C6	1.906(4)	N – C15	1.494(5)
Co – C1	2.097(4)	C6 – C7	1.406(6)
Co – C2	2.083(5)	C7 – C8	1.384(6)
Co – C3	2.058(4)	C8 – C9	1.483(6)
Co – C4	2.038(5)	C15 – C17	1.506(6)
Co – C5	2.088(5)		

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel (°) für 19

P – Co – O	87.5(1)	N – C6 – C7	124.1(4)
P – Co – C6	91.8(1)	C6 – C7 – C8	113.5(4)
O – Co – C6	84.6(2)	O – C8 – C7	118.7(4)
Co – O – C8	112.1(3)	O – C8 – C9	115.6(4)
C6 – N – C15	124.5(4)	C7 – C8 – C9	125.6(4)
Co – C6 – N	125.2(3)	N – C15 – C16	108.1(4)
Co – C6 – C7	110.7(3)	N – C15 – C17	110.8(4)

112.1(3)° betragen. Die Abstände C6–C7 [1.406(6) Å], C7–C8 [1.384(6) Å] und C8–O [1.292(5) Å] in **19** zeigen an, daß eine Mesomeriestabilisierung im Fünfring vorliegt. Dies ist aufgrund der Strukturdaten von **21** und anderer Metallacyclen mit MOC=CC-Gerüst<sup>10–13</sup> nicht überraschend. Bemerkenswert ist jedoch, daß bei annähernd gleichem Co–O-Abstand für **19** [1.921(3) Å] und **21** [1.929(9) Å] ein signifikanter Unterschied in der Co–C6-Bindungslänge für beide Komplexe besteht. Der Abstand Co–C6 in **21** ist mit 2.058(11) Å eher dem einer Co–C-Einfachbindung vergleichbar, wie sie z.B. im Komplex [(CF<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoCH<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> [Co–C = 2.014(6) Å]<sup>14</sup> vorliegt. Demgegenüber deutet der mit 1.906(4) Å um ca. 0.15 Å kürzere Co–C6-Abstand in **19** auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin. Ähnliche Werte für den Co–C-Abstand findet man im Cobaltacyclus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)CoOC(Ph)NC(NPh) [Co–C = 1.921(4) Å]<sup>3</sup> sowie dem Carben-Cobaltkomplex Ph<sub>3</sub>Ge(CO)<sub>3</sub>CoC(OEt)Et [Co–C = 1.913(1) Å]<sup>15</sup>.

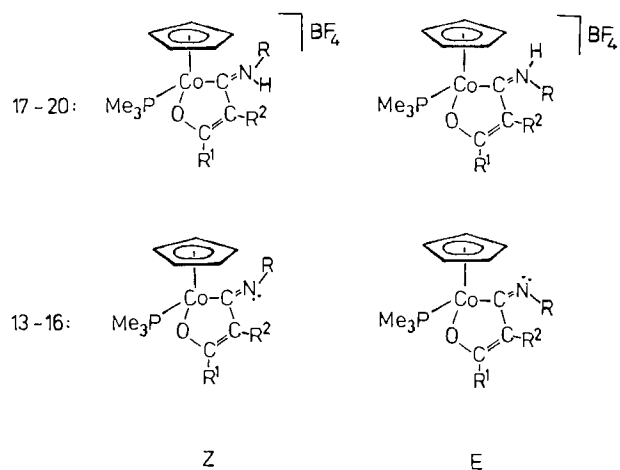
Der für die exocyclische C–N-Bindung in **19** ermittelte Abstandswert von 1.325(6) Å liegt etwas höher als der einer reinen, nicht konjugierten C=N-Doppelbindung (ca. 1.27 Å)<sup>16</sup>. Er ist aber deutlich kleiner als der für die N–C15-Einfachbindung in **19** erhaltene Wert von 1.494(5) Å. Aufgrund dieser Daten ist anzunehmen, daß bezüglich der Elektronenverteilung in **19** der Beitrag aller drei nachfolgend gezeigten Grenzformen a–c berücksichtigt werden muß.



### Z/E-Isomerie der Verbindungen 13 und 15

Für die Neutralkomplexe **13–16** sowie die kationischen Verbindungen **17–20** sind, wenn man von Grenzform **a** (s.o.) ausgeht, jeweils zwei Isomere denkbar, die sich in der Stellung des an das Stickstoffatom gebundenen Restes R zum Metallzentrum voneinander unterscheiden. Bemerkenswerterweise treten solche Z/E-Isomere bei den kationischen Verbindungen **17–20** und den durch Deprotonierung von **18** und **20** zugänglichen Neutralkomplexen **14** und **16** nicht auf, während sie bei den durch HBF<sub>4</sub>-Abspaltung aus **17** und **19** erhältlichen Verbindungen **13** und **15** beobachtet werden. Interessant ist auch, daß sich das Z/E-Isomerenverhältnis bei **13** und **15** in Lösung nicht verändert, die Bildung der Isomere also vermutlich kinetisch kontrolliert verläuft, und daß die Protonierung des Isomerengemisches mit HBF<sub>4</sub> wieder zu den einheitlichen Produkten **17** und **19** führt.

Zur Erklärung dieser Befunde nehmen wir an, daß in den Komplexkationen durch den Beitrag der oben gezeigten mesomeren Grenzformen **b** und **c** zur Elektronenverteilung die Rotationsbarriere um die C–N-Bindung relativ niedrig ist. Das Ausmaß der freien Drehbarkeit um diese Bindung



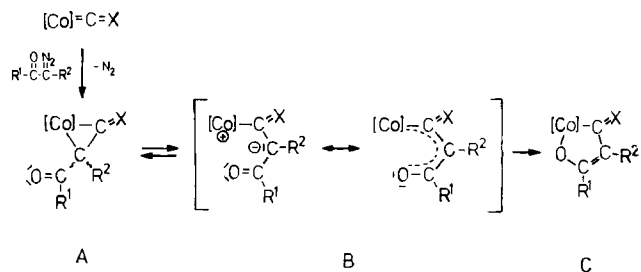
hängt darüber hinaus sicher auch von sterischen Faktoren ab. So ist zu vermuten, daß bei **17** und **19** mit R<sup>2</sup> = H die Rotation der NHR-Gruppierung sterisch wenig gehindert ist und sie daher, bezogen auf die NMR-Zeitskala, so rasch verläuft, daß Isomere nicht beobachtet werden können. Die Deprotonierung dieser Kationen sollte an den verschiedenen Rotameren möglich sein, so daß man, wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen (siehe Tab. 2), **13** und **15** als Z/E-Isomerengemisch erhält.

Im Gegensatz zu **17** und **19** dürfte in den Komplexen **18** und **20** mit R<sup>2</sup> = Ph – wie die Röntgenstrukturanalyse von **19** erkennen läßt und entsprechende Molekülmodelle bestätigen – aus sterischen Gründen keine freie Drehbarkeit um die C–N-Bindung bestehen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß **18** bzw. **20** nur in Form eines stabilen Teilchens vorliegt, wobei es sich wahrscheinlich um das Z-Isomer handelt. Die Abspaltung von HBF<sub>4</sub> sollte dann auch nur zu einem Isomeren für die Neutralverbindungen **14** und **16** führen, wie es tatsächlich beobachtet wird.

### Vorschlag zum Bildungsmechanismus der Komplexe 7–16

Bezüglich des Bildungsmechanismus der Cobaltacyclen **7–16** nehmen wir an (siehe Schema 1), daß analog zur Reaktion von Vinyliden-Rhodiumkomplexen mit Benzoylazid<sup>1)</sup> zunächst durch formale [2 + 1]-Cycloaddition eines Ketocarbens an die M=C-Bindung ein Dreiringsystem **A** gebildet wird. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß solche dreigliedrige Cobaltacyclen als Endprodukt der Reaktion isoliert werden können, wenn die eingesetzten Diazoalkane über keine α-Ketofunktion verfügen<sup>6)</sup>. Das Drei-

Schema 1. Vorschlag zum Bildungsmechanismus der Komplexe **7–16**; [Co] = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)



ringsystem **A** kann dann durch reversible Ringöffnung in eine offenkettige Zwischenstufe **B** übergehen, aus der anschließend durch Angriff des Sauerstoffatoms am Metall der Fünfring **C** entsteht.

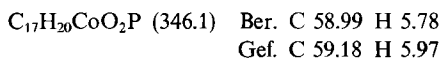
Bislang unbeantwortet bleiben muß die Frage nach dem Primärschritt der zum Dreiringsystem **A** führenden Reaktion. Dieser kann sowohl in der Erzeugung des Carbens – wie dies besonders unter photochemischen Bedingungen denkbar ist<sup>5b)</sup> – als auch in der Koordination des undissoziierten Diazoalkans an die [Co]–CX-Einheit bestehen. Wir hoffen, durch geplante Abfangexperimente eine Antwort auf diese Frage zu bekommen.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Elementaranalysen, an Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der Massenspektren und vor allem an Herrn Prof. Dr. M. Regitz für Chemikalienspenden und wertvolle Ratschläge.

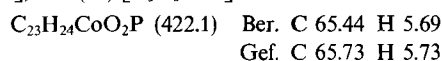
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff oder Argon und in N<sub>2</sub>-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangskomplexe **1**–**4**<sup>17)</sup> und **5**, **6**<sup>18)</sup> sowie die  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen R<sup>1</sup>C(O)C(N<sub>2</sub>)R<sup>2</sup><sup>19)</sup> wurden nach Literaturangaben synthetisiert bzw. von Herrn Prof. Dr. M. Regitz zur Verfügung gestellt.

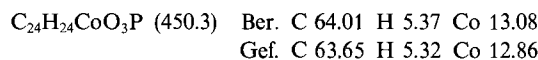
**Synthese von 7:** Eine Lösung von 365 mg (1.6 mmol) **1** in 10 ml THF wird bei –10°C unter UV-Bestrahlung (125 W) innerhalb von 15 min tropfenweise mit einer Lösung von 276 mg (1.9 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)H in 2 ml THF versetzt. Nach einer Bestrahlungszeit von 14 h wird das Solvens i. Vak. entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit 30 ml Ether extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der ölige Rückstand in 2 ml Benzol/Ether (1:1) gelöst und die Lösung über Kieselgel (0.063–0.200 mm) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein dunkelbraunes Öl, das aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:2) umkristallisiert wird. Man erhält dunkelgrüne Kristalle; Ausb. 243 mg (44%), Schmp. 146°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1590 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 346 (13) [M<sup>+</sup>], 318 (0.5) [M<sup>+</sup> – CO], 200 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 124 (19) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].



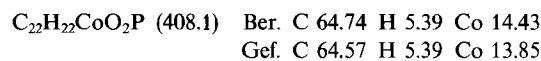
**Synthese von 8:** Eine Lösung von 372 mg (1.39 mmol) **1** in 45 ml Aceton wird mit 562 mg (2.50 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)Ph versetzt und 1 h auf 45°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. zur Trockne gebracht, das verbleibende Öl in ca. 5 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 cm; Akt.-Stufe V, neutral) chromatographiert. Man eluiert mit Benzol eine grüne Phase, von der das Solvens i. Vak. entfernt wird. Nach Umkristallisation des Rückstands aus THF/Pentan (1:10) bei –78°C erhält man grüne, wenig luftempfindliche Kristalle, die mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 103 mg (15%), Schmp. 210°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1605 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 422 (16) [M<sup>+</sup>], 346 (5) [M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub>], 318 (8) [M<sup>+</sup> – CO – PMe<sub>3</sub>], 290 (8) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoC(Ph)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 200 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 124 (20) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].



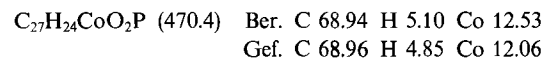
**Synthese von 9:** Eine Lösung von 200 mg (0.96 mmol) **1** in 10 ml THF wird bei –20°C mit 482 mg (1.32 mmol) [PhC(O)]<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> versetzt und 13 h bei gleicher Temperatur mit UV-Licht (125 W) bestrahlt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von Rot nach Dunkelgrün um. Es bildet sich ein grüner Niederschlag, der abfiltriert und mehrmals mit je 5 ml Hexan gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:2) bei –78°C erhält man einen dunkelgrünen, kristallinen Feststoff. Zur Ausbeutverbesserung wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 cm; Akt.-Stufe V, neutral) chromatographiert. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein dunkelgrünes Öl, das aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:2) umkristallisiert wird; Ausb. (gesamt) 345 mg (80%), Schmp. 201°C (Zers.). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1650, 1642 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 450 (3) [M<sup>+</sup>], 374 (98) [M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub>], 250 (1) [OC(Ph)C[C(O)Ph]CO<sup>+</sup>], 228 (0.5) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)CO<sup>+</sup>], 200 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 124 (14) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].



**Synthese von 10:** Eine Lösung von 261 mg (0.90 mmol) **2** in 10 ml Aceton wird bei 50°C innerhalb von 15 min tropfenweise mit einer Lösung von 393 mg (2.70 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)H in 2 ml Aceton versetzt und 3 h bei 50°C gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag von Rot nach Dunkelbraun. Nach Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 50 ml Ether extrahiert und der Extrakt wiederum i. Vak. zur Trockne gebracht. Das verbleibende, braune Öl wird in 2 ml Benzol gelöst und mit Benzol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 cm; Akt.-Stufe V, neutral) chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. vom Solvens befreit und das dunkelgrüne Öl aus Toluol/Hexan bei –78°C umkristallisiert. Man erhält einen dunkelgrünen, kurzzeitig luftstabilen Feststoff; Ausb. 88 mg (24%), Schmp. 140°C. – IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1638 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 408 (4) [M<sup>+</sup>], 343 (0.5) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 262 (41) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)Co<sup>+</sup>], 146 (33) [C(O)C(H)C(Ph)O<sup>+</sup>], 124 (10) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].



**Synthese von 11:** Eine Lösung von 298 mg (0.85 mmol) **3** in 5 ml Methanol wird bei Raumtemp. innerhalb von 10 min tropfenweise mit einer Lösung von 250 mg (1.70 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)H in 5 ml Methanol versetzt und 1 h gerührt. Dann wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 30 ml Ether extrahiert und der Extrakt i. Vak. zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein dunkelbraunes Öl, das in 2 ml Benzol gelöst wird. Die Lösung wird über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 cm; Akt.-Stufe III, neutral) chromatographiert. Das nach Entfernen des Benzols i. Vak. verbleibende Öl wird aus Ether/Hexan (3:1) umkristallisiert. Man erhält einen grünbraunen, kristallinen Feststoff; Ausb. 312 mg (78%), Schmp. 113°C (Zers.). – IR (THF):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1639 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 470 (11) [M<sup>+</sup>], 324 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMePh<sub>2</sub>)Co<sup>+</sup>], 146 (9) [C(O)C(H)C(Ph)O<sup>+</sup>], 124 (9) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].



**Synthese von 12:** Eine Lösung von 367 mg (0.90 mmol) **4** in 6 ml Ethanol/Benzol (2:1) wird tropfenweise mit einer Lösung von 262 mg (1.80 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)H in 2 ml Benzol versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **11** beschrieben. Nach Umkristallisation aus Toluol/Hexan (1:1) bei –78°C erhält man einen hellbraunen, kristallinen Feststoff; Ausb. 96 mg (20%), Schmp. 119°C (Zers.). – IR (THF):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1639$

cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 532 (0.1) [M<sup>+</sup>], 386 (3) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-(PPh<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 146 (5) [C(O)C(H)C(Ph)O<sup>+</sup>], 124 (7) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].

C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>CoO<sub>2</sub>P (532.5) Ber. C 72.13 H 4.88  
Gef. C 72.35 H 5.29

**Synthese von 13:** Eine Lösung von 120 mg (0.27 mmol) **17** in 10 ml Methanol wird bei -78 °C mit einer Lösung von 54 mg (1.0 mmol) CH<sub>3</sub>ONa in 2 ml Methanol versetzt und nach Entfernen des Kältebades 15 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt, der verbleibende Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert und der Extrakt i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation des Rückstands erhält man dunkelbraune Nadeln; Ausb. 80 mg (83%), Schmp. 182 °C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$ . — MS (70 eV): *m/z* (%) = 359 (7) [M<sup>+</sup>], 283 (20) [M<sup>+</sup> - PMe<sub>3</sub>], 200 (15) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 159 (65) [OC(Ph)C(H)CNMe<sup>+</sup>], 130 (14) [OC(Ph)C(H)C<sup>+</sup>], 124 (32) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>CoNOP (359.3) Ber. C 60.17 H 6.45 N 3.90  
Gef. C 60.16 H 6.51 N 4.01

**Synthese von 14:** Eine Lösung von 50 mg (0.10 mmol) **18** in 5 ml Methanol wird mit einer Lösung von 10 mg (0.2 mmol) CH<sub>3</sub>ONa in 2 ml Methanol versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **13** beschrieben. Man erhält einen rotbraunen Feststoff; Ausb. 31 mg (72%), Schmp. 164 °C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$ . — MS (70 eV): *m/z* (%) = 435 (13) [M<sup>+</sup>], 359 (48) [M<sup>+</sup> - PMe<sub>3</sub>], 294 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> - PMe<sub>3</sub>], 235 (47) [OC(Ph)C(Ph)CNMe<sup>+</sup>], 200 (23) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 124 (30) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>CoNOP (435.1) Ber. C 66.24 H 6.21 N 3.22  
Gef. C 66.40 H 6.42 N 3.05

**Synthese von 15:** Eine Lösung von 162 mg (0.30 mmol) **19** in 10 ml 2-Propanol wird bei -78 °C mit 30 mg (0.4 mmol) *i*PrONa versetzt und nach Entfernen des Kältebades 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **13** beschrieben. Man erhält ein gelbbraunes Pulver; Ausb. 151 mg (94%), Schmp. 51 °C (Zers.). — IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1585, 1572 \text{ (sh), 1560 \text{ (sh), 1555 cm}^{-1}$ . — MS (70 eV): *m/z* (%) = 449 (3) [M<sup>+</sup>], 373 (3) [M<sup>+</sup> - PMe<sub>3</sub>], 344 (0.5) [M<sup>+</sup> - CH(Me)Ph], 308 (1) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> - PMe<sub>3</sub>], 200 (9) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 124 (10) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>], 105 (100) [CH(Me)Ph<sup>+</sup>].

**Synthese von 16:** Eine Lösung von 150 mg (0.29 mmol) **20** in 10 ml Methanol wird bei -78 °C mit einer Lösung von 27 mg (0.5 mmol) CH<sub>3</sub>ONa in 2 ml Methanol versetzt und nach Entfernen des Kältebades 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **13** beschrieben. Man erhält ein braunes Pulver; Ausb. 104 mg (68%), Schmp. 75 °C (Zers.). — IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1595, 1570 \text{ cm}^{-1}$ . — MS (70 eV): *m/z* (%) = 525 (4) [M<sup>+</sup>], 449 (5) [M<sup>+</sup> - PMe<sub>3</sub>], 420 (1) [M<sup>+</sup> - CH(Me)Ph], 194 (4) [Ph<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 178 (51) [PhC<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup>].

**Synthese von 17:** Eine Lösung von 160 mg (0.66 mmol) **5** in 15 ml Aceton wird bei -78 °C mit einer Lösung von 95 mg (0.65 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)H in 5 ml Aceton versetzt und nach dem Erwärmen 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein rotbrauner, öliges Rückstand, der mit 20 ml Ether extrahiert wird. Zu dem Extrakt wird unter kräftigem Rühren bei -78 °C solange eine etherische HBF<sub>4</sub>-Lösung getropft, bis sich kein Niederschlag mehr abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals nacheinander mit jeweils 5 ml Ether und Pentan gewaschen und aus Aceton/Ether (1:4) umkristallisiert. Man erhält dunkelrote, luftstabile Kristalle; Ausb. 150 mg (51%), Zers.-P. 180 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3180 \text{ cm}^{-1}$ .

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>BCoF<sub>4</sub>NOP (447.1)  
Ber. C 48.35 H 5.41 Co 13.18 N 3.13  
Gef. C 47.98 H 5.72 Co 12.33 N 3.41

**Synthese von 18:** Eine Lösung von 117 mg (0.35 mmol) **5** in 10 ml Aceton wird bei -78 °C mit einer Lösung von 78 mg (0.35 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)Ph in 5 ml Aceton versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **17** beschrieben. Man erhält einen rotbraunen, luftstabilen Feststoff; Ausb. 58 mg (32%).

**Synthese von 19:** Eine Lösung von 265 mg (0.80 mmol) **6** in 15 ml Aceton wird bei -78 °C mit einer Lösung von 117 mg (0.8 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)H in 5 ml Aceton versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **17** beschrieben. Man erhält dunkelrote, luftstabile Kristalle; Ausb. 355 mg (83%),  $\Lambda = 80 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3355 \text{ cm}^{-1}$ .

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>BCoF<sub>4</sub>NOP (537.2)  
Ber. C 55.89 H 5.63 Co 10.97 N 2.61  
Gef. C 55.36 H 5.72 Co 10.17 N 2.56

**Synthese von 20:** Eine Lösung von 298 mg (0.90 mmol) **6** in 15 ml Aceton wird bei -78 °C mit einer Lösung von 200 mg (0.9 mmol) PhC(O)C(N<sub>2</sub>)Ph in 5 ml Aceton versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **17** beschrieben. Man erhält ein ockerfarbenes Pulver; Ausb. 345 mg (63%), Schmp. 93–94 °C (Zers.),  $\Lambda = 86 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3300 \text{ cm}^{-1}$ .

**Trennung der Diastereomere von 19:** Die Diastereomere **19-R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>** und **19-S<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>** lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslich-

Tab. 6. Atomparameter für **19**

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Co	0.53376(7)	0.49552(4)	0.46621(3)	3.008(8)
P	0.3726(2)	0.39870(8)	0.42055(6)	3.45(2)
F1	1.0408(5)	0.2480(2)	0.3278(2)	7.8(1)
F2	0.8555(5)	0.2456(2)	0.4092(2)	6.73(9)
F3	0.7717(5)	0.2483(4)	0.3038(2)	10.7(1)
F4	0.8858(5)	0.3641(2)	0.3483(2)	7.12(9)
O	0.3507(4)	0.5729(2)	0.4670(2)	3.56(6)
N	0.6994(4)	0.5230(2)	0.3422(2)	3.27(7)
C1	0.5678(6)	0.4974(4)	0.5691(2)	5.3(1)
C2	0.6740(7)	0.5542(3)	0.5395(3)	5.0(1)
C3	0.7720(5)	0.5071(4)	0.4964(2)	4.6(1)
C4	0.7225(6)	0.4205(4)	0.4979(3)	4.9(1)
C5	0.5948(7)	0.4145(4)	0.5452(3)	5.5(1)
C6	0.5802(6)	0.5468(3)	0.3825(2)	3.20(9)
C7	0.4708(6)	0.6146(3)	0.3690(2)	3.44(8)
C8	0.3461(6)	0.6213(3)	0.4149(2)	3.32(9)
C9	0.1989(6)	0.6762(3)	0.4078(2)	3.48(9)
C10	0.1683(7)	0.7214(3)	0.3493(3)	4.6(1)
C11	0.0248(8)	0.7680(4)	0.3418(3)	6.1(1)
C12	-0.0865(7)	0.7692(4)	0.3915(3)	6.3(2)
C13	-0.0571(7)	0.7258(3)	0.4506(3)	6.2(1)
C14	0.0856(6)	0.6796(3)	0.4578(3)	4.7(1)
C15	0.7339(6)	0.5640(3)	0.2767(2)	3.58(9)
C16	0.9118(6)	0.5492(3)	0.2605(3)	4.8(1)
C17	0.6195(6)	0.5301(3)	0.2245(2)	3.65(9)
C18	0.5103(7)	0.5850(4)	0.1935(2)	5.1(1)
C19	0.4034(9)	0.5556(4)	0.1460(3)	6.6(2)
C20	0.4056(8)	0.4692(4)	0.1285(3)	6.2(2)
C21	0.5119(7)	0.4136(4)	0.1595(3)	5.1(1)
C22	0.6181(7)	0.4432(3)	0.2067(2)	4.5(1)
C23	0.4504(8)	0.2912(3)	0.4105(4)	7.4(2)
C24	0.1924(6)	0.3839(4)	0.4704(3)	5.5(1)
C25	0.2944(8)	0.4251(4)	0.3402(3)	7.1(2)
B	0.8879(9)	0.2753(4)	0.3470(3)	5.0(1)

Die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form des isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren  $B_{\text{eq}}$  angegeben.  $B_{\text{eq}} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + b^2 \cdot B(2,2) + c^2 \cdot B(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot B(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot B(2,3)]$ .

keit gut trennen. Versetzt man das feste Racemat von **19** mit 1–2 ml Aceton, so geht bevorzugt das Diastereomer  $S_{C_0}S_C$  in Lösung, während sich  $R_{C_0}S_C$  im verbleibenden Rückstand anreichert.

**Kristallstrukturanalyse von 19- $R_{C_0}S_C$ :** Einkristalle werden durch Diffusion von Pentan in eine  $CH_2Cl_2$ -Lösung (25 °C) erhalten; Kristallgröße 0.3 · 0.4 · 0.7 mm, Kristallfarbe rot; orthorhombische Elementarzelle,  $a = 8.220(5)$ ,  $b = 15.441(8)$ ,  $c = 20.197(11)$  Å,  $V = 2563.4$  Å<sup>3</sup>,  $d_{ber} = 1.39$  g cm<sup>-3</sup>; Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ( $Z = 4$ ); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius CAD4. 3576 unabhängige Reflexe, davon 2570 beobachtet [ $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ] [ $\omega/2\theta$ -scan,  $2^\circ < 2\theta < 57^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ]. Lp- und empirische Absorptionskorrektur (min. Transmission 0.94). Strukturlösung durch direkte Methoden (SHELXS-86). Alle Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet (C–H-Abstand 0.95 Å) und nach der Riding-Methode variiert.  $R = R_w = 0.037$  (307 Parameter, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Enraf-Nonius SDP); Restelektronendichte  $0.4 e \cdot \text{Å}^{-3}$ .

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Verfeinerung beider Enantiomorphen unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion, wobei sich für das abgebildete Diastereomer der signifikant bessere  $R$ -Wert ergab. Tab. 6 enthält die Atomkoordinaten. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54451, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 66652-86-6 / 2: 32800-45-6 / 3: 32824-34-3 / 4: 12203-85-9 / 5: 77097-51-9 / 6: 125641-90-9 / 6 (Racemat): 126666-44-2 / 7: 126666-28-2 / 8: 126666-29-3 / 9: 126666-30-6 / 10: 126666-31-7 / 11: 126666-32-8 / 12: 126666-33-9 / (E)-13: 126666-34-0 / (Z)-13: 126783-93-5 / 14: 126666-35-1 / (E)-15 ( $R_{C_0}S_C$ ): 126666-36-2 / (E)-15 ( $S_{C_0}S_C$ ): 126783-85-5 / (Z)-15 ( $R_{C_0}S_C$ ): 126783-86-6 / (Z)-15 ( $S_{C_0}S_C$ ): 126783-87-7 / 16 ( $R_{C_0}S_C$ ): 126666-37-3 / 16 ( $S_{C_0}S_C$ ): 126783-88-8 / 17: 126666-39-5 / 18: 126693-91-2 / 19 ( $R_{C_0}S_C$ ): 126666-41-9 / 19 ( $R_{C_0}S_C$ -Racemat): 126783-95-7 / 19 ( $S_{C_0}S_C$ ): 126783-90-2 / 19

( $S_{C_0}S_C$ -Racemat): 126783-97-9 / 20 ( $R_{C_0}S_C$ ): 126666-43-1 / 20 ( $S_{C_0}S_C$ ): 126783-92-4 /  $PhC(O)C(N_2)$ : 3282-32-4 /  $PhC(O)C(N_2)Ph$ : 3469-17-8 /  $[PhC(O)]_2C(N_2)$ : 2085-31-6

- <sup>1)</sup> X. Mitteilung: A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 881; Übersicht: H. Werner in *Organometallics in Organic Synthesis* (A. de Meijere, H. tom Dieck, Hrsg.), Bd. 1, S. 51, Springer Verlag, Berlin 1987.
- <sup>2)</sup> H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2848.
- <sup>3)</sup> H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3932.
- <sup>4)</sup> W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York 1971, und dort zitierte Literatur.
- <sup>5a)</sup> M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 555. — <sup>5b)</sup> W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1731.
- <sup>6)</sup> B. Strecker, H. Werner, *Angew. Chem.* **102** (1990) 310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 275.
- <sup>7)</sup> R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.
- <sup>8)</sup> H. Werner, B. Heiser, Ch. Burschka, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3069.
- <sup>9a)</sup> H. Brunner, G. Riepl, R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 93. — <sup>9b)</sup> K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6599.
- <sup>10)</sup> H. G. Alt, H. E. Engelhardt, U. Thewalt, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 165.
- <sup>11)</sup> H. G. Alt, G. S. Herrmann, H. E. Engelhardt, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **331** (1987) 329, und dort zitierte Literatur.
- <sup>12)</sup> H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 49.
- <sup>13)</sup> Th. Dirnberger, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1990.
- <sup>14)</sup> J. Mahr, M. Schulz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>15)</sup> F. Carre, G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* **179** (1979) 215.
- <sup>16)</sup> G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2902, und dort zitierte Literatur.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> H. Werner, A. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 219. — <sup>17b)</sup> W. A. G. Graham, A. J. Hart-Davis, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2658. — <sup>17c)</sup> R. B. King, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 82.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 197. — <sup>18b)</sup> B. Strecker, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, 1987.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> L. T. Scott, M. A. Minton, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3757. — <sup>19b)</sup> C. D. Nenitzescu, E. Solomonica, *Org. Synth. Coll. Vol.* **2** (1943) 496. — <sup>19c)</sup> M. Regitz, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3128.

[63/90]