

## ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE

### XV\*. DIE REAKTION VON ORGANOKOBALT-VERBINDUNGEN MIT NO UND OLEFINEN—EINE NEUE DREIKOMPONENTENSYNTHESE

HENRI BRUNNER und STEPHAN LOSKOT

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 6. März 1973)

#### SUMMARY

$[C_5H_5Co(NO)]_2$  as well as  $C_5H_5Co(CO)_2$  react with NO and olefins of the norbornene type with the formation of the new complexes  $C_5H_5Co(NO)_2olefin$ . A large variety of olefins can be used in this new three component synthesis. In the complexes  $C_5H_5Co(NO)_2olefin$  the dinitroso compound, formed from 1 mole olefin and 2 moles NO, acts as a ligand. Upon addition of the two NO groups to the double bond of the bicyclic ring system, the olefinic protons assume the *endo*-position. The stereochemistry of the new complexes is deduced from the analysis of the  $^1H$  NMR spectra of suitably substituted compounds with the application of double resonance. The chemical shifts, coupling constants, IR spectra and mass spectra of the new complexes are given in addition to the analytical data.

#### ZUSAMMENFASSUNG

$[C_5H_5Co(NO)]_2$  bzw.  $C_5H_5Co(CO)_2$  reagieren mit NO und Olefinen vom Norbornen-Typ unter Bildung der neuen Komplexe  $C_5H_5Co(NO)_2Olefin$ . In diese neue Dreikomponentensynthese kann eine Vielzahl von Olefinen eingesetzt werden. In den Komplexen  $C_5H_5Co(NO)_2Olefin$  wirkt die aus 1 Mol Olefin und 2 Mol NO gebildete Dinitroso-Verbindung als Ligand. Bei der Addition der beiden NO-Gruppen an die Doppelbindung des bicyclischen Ringsystems gehen die olefinischen Protonen in die *endo*-Stellung über. Die Stereochemie der neuen Komplexe ergibt sich aus der Analyse der  $^1H$ -NMR-Spektren geeignet substituierter Verbindungen unter Verwendung der Doppelresonanz. Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten, IR-Spektren und Massenspektren der neuen Komplexe sind neben den analytischen Daten angegeben.

---

#### EINLEITUNG

Wie bereits kurz berichtet<sup>2</sup>, bilden die Komplexe  $C_5H_5Co(CO)_2$  und  $[C_5H_5-$

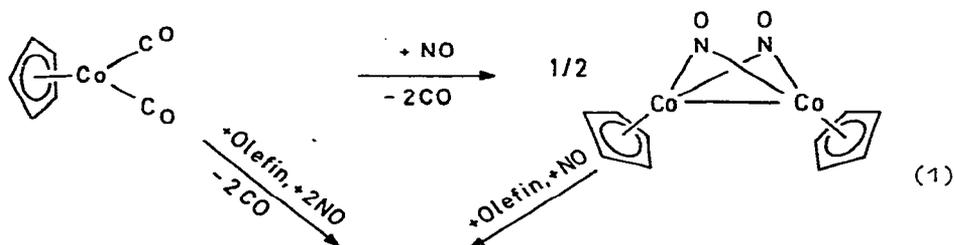
---

\* XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

$\text{Co}(\text{NO})_2$  bei der Umsetzung mit NO und Olefinen vom Norbornen-Typ Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{Olefin}$ <sup>3,4</sup>. Im folgenden werden Darstellungsmethoden, Eigenschaften und spektroskopische Daten dieser neuen Komplexe beschrieben.

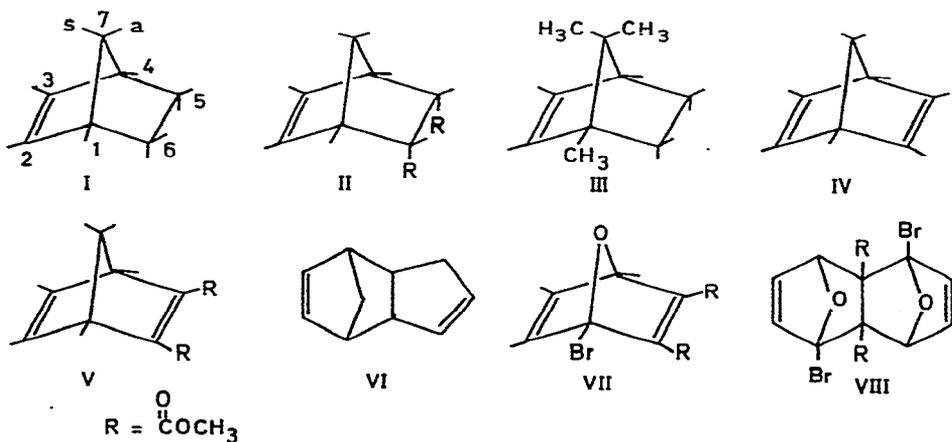
#### DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{Olefin}$

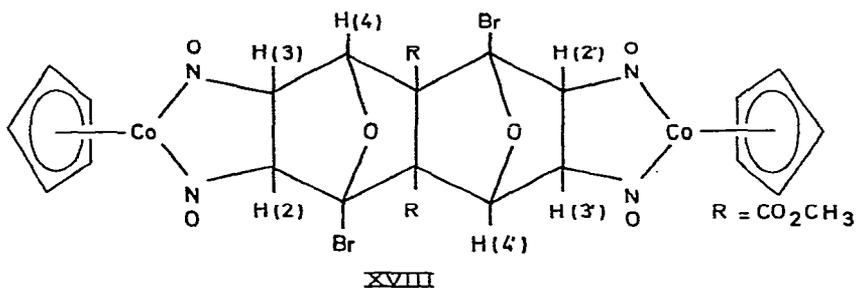
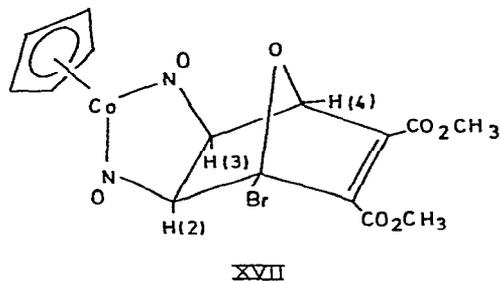
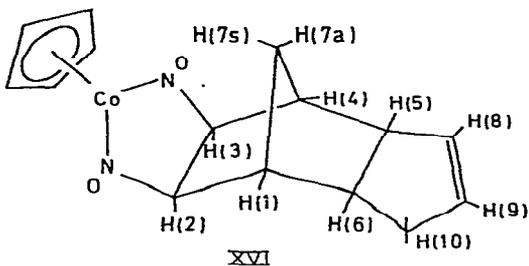
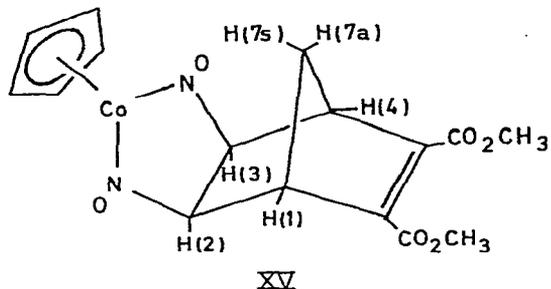
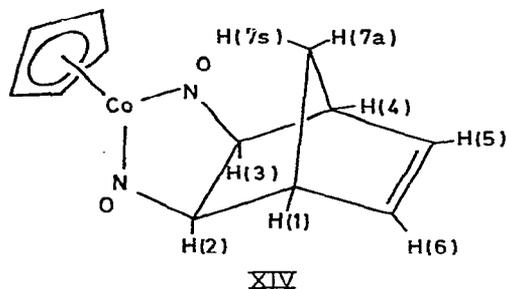
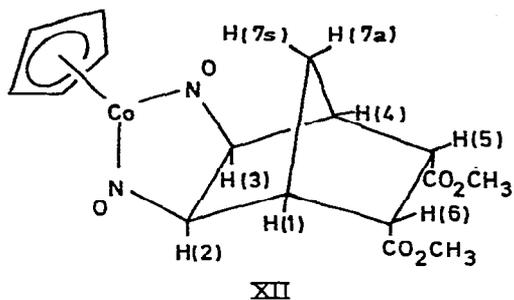
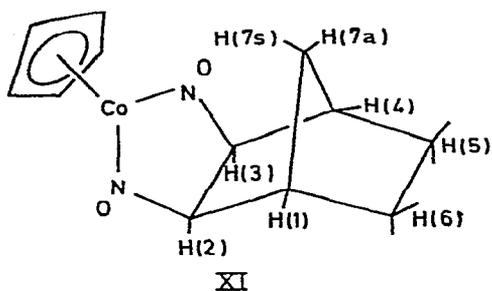
Leitet man NO durch eine Lösung von chromatographisch gereinigtem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  in Hexan, so entsteht  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2]_2$ <sup>5</sup>. Destillativ gereinigtes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  dagegen führt bei der Umsetzung mit NO zu einem Komplex der Zusammensetzung  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{CoN}_2\text{O}_2$ . Für die Entstehung der neuen Verbindung erscheint somit



#### $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{Olefin}$

eine Verunreinigung in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  verantwortlich, die sich destillativ nicht abtrennen lässt. Dies weist auf das Diels-Alder-Dimere von Cyclopentadien (VI) hin, das sich bei der Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  bildet<sup>6,7</sup> und im Rohprodukt bis zu 20% enthalten ist<sup>8</sup>. Setzt man chromatographisch gereinigtem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  Dicyclopentadien (VI) zu, so unterbleibt bei der Umsetzung mit NO die Bildung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2]_2$ , und es entsteht ausschliesslich  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{CoN}_2\text{O}_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2$ -Dicyclopentadien). Bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel kann auch  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2]_2$  anstelle von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  als metallorganischer Reaktionspartner in die Dreikomponentensynthese eingesetzt werden (Gl. 1). Als olefinische





Komponenten dienten ausser Dicyclopentadien verschiedene Olefine vom Norbornen-Typus (I)-(VIII). Ihre Auswahl erfolgte hauptsächlich unter dem Gesichtspunkt einer <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Strukturaufklärung der Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(NO)<sub>2</sub>Olefin.

TABELLE 1

ANALYSEN UND MOLGEWICHTE DER KOMPLEXE (XI), (XII), (XIV)–(XVI) UND (XVIII)

Komplex	Gef. (Ber.) (%)				Mol.-Gew. <sup>a</sup> Gef. (Ber.)
	C	H	N	Co	
$C_5H_5Co(NO)_2C_7H_{10}$ (XI)	51.82 (51.81)	5.46 (5.44)	10.03 (10.07)	21.04 (21.19)	292 (278.2)
$C_5H_5Co(NO)_2C_{11}H_{14}O_4$ (XII)	48.64 (48.74)	4.86 (4.86)	6.97 (7.10)	15.22 (14.95)	400 (394.3)
$C_5H_5Co(NO)_2C_7H_8$ (XIV)	52.15 (52.19)	4.72 (4.73)	9.95 (10.14)	21.68 (21.34)	275 (276.2)
$C_5H_5Co(NO)_2C_{11}H_{14}O_4$ (XV)	48.99 (48.99)	4.25 (4.37)	7.00 (7.11)	15.02 (14.95)	397 (392.3)
$C_5H_5Co(NO)_2C_{10}H_{12}$ (XVI)	57.21 (56.97)	6.01 (5.42)	8.55 (8.86)	18.77 (18.64)	321 (316.3)
$[C_5H_5Co(NO)_2]_2-$ $C_{14}H_{12}O_6Br_2 \cdot \frac{1}{3}C_6H_{12}$ (XVIII)	37.50 (37.52)	3.30 (3.15)	6.66 (6.73)	14.22 (14.16)	848 (832.2)

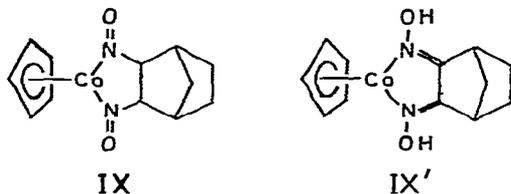
<sup>a</sup> Osmometrisch in Benzol.

Während die Monoolefine (I) und (II) die Komplexe (XI) und (XII) ergeben, lässt sich Bornylen (III) unter den Bedingungen der neuen Dreikomponentensynthese nicht in den entsprechenden Komplex (XIII) überführen. In den Diolefinen (IV)–(VII) wird jeweils nur eine Doppelbindung angegriffen, und zwar in (V) bzw. (VII) die unsubstituierte sowie in (VI) die gespannte Doppelbindung. Im Diolefin (VIII) dagegen reagieren beide Doppelbindungen. Die analytischen Daten und Molgewichte der neuen Komplexe (XI), (XII), (XIV)–(XVI) und (XVIII) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Verbindung (XVII) wurde nur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Die Komplexe  $C_5H_5Co(NO)_2$ Olefin bilden dunkle Kristalle, die sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Äthern mit tieferer Farbe lösen. Nur gering hingegen ist ihre Löslichkeit in Alkoholen und Alkanen. Die Verbindungen liegen in Benzollösung monomer vor. Die neuen Komplexe sind in fester und gelöster Form praktisch luftstabil. Von Triphenylphosphin und Bis(diphenylphosphino)methan werden sie selbst in siedendem Toluol nicht angegriffen. Mineralsäuren, Lithiumalanat und Jod dagegen reagieren rasch mit den Komplexen.

## DINITROSO-STRUKTUR (IX) ODER DIOXIM-STRUKTUR (IX')

Für den Komplex  $C_5H_5Co(NO)_2$ Norbornen gibt es zwei Möglichkeiten, die beiden Nitrosyl-Gruppen mit dem Olefin und dem Cyclopentadienylkobalt-Rest zu verknüpfen. In Strukturvorschlag (IX) ist das Norbornen-Gerüst über die beiden NO-Gruppen an das Kobaltatom gebunden.

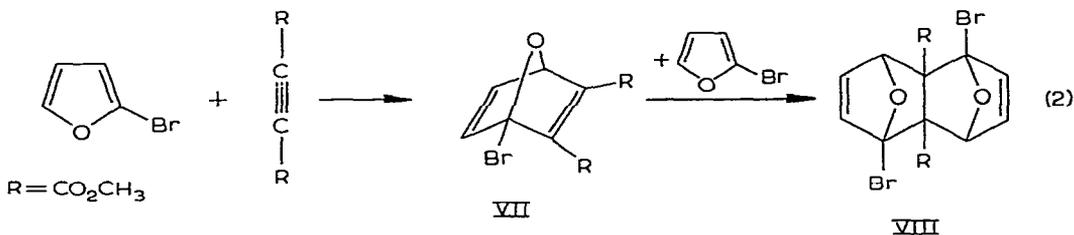


Da sich organische Nitrosoverbindungen leicht zu den prototropen Oximen isomerisieren, ist für den Komplex  $C_5H_5Co(NO)_2$ Norbornen auch die Dioxim-Struktur (IX') möglich. Die Entscheidung zwischen beiden Strukturvorschlägen konnte mithilfe der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie getroffen werden.

Das komplizierte  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $C_5H_5Co(NO)_2$ Norbornen gestattet zunächst—abgesehen von der Identifizierung des Singulets der Cyclopentadienyl-Protonen—keine Interpretation. Gegen Strukturvorschlag (IX') spricht jedoch, dass im üblichen Resonanzbereich der Hydroxyl-Protonen von Oximen zwischen 0 und  $1\tau^9$  keinerlei Signale auftreten und dass sich das  $^1H$ -NMR-Spektrum auch nach zweistündigem Erhitzen der Verbindung in Methanol- $d_4$  nicht verändert.

Eine Entscheidung zwischen Dinitroso- und Dioxim-Struktur lässt sich auf folgende Weise treffen: Ersetzt man das Brückenkopf-Proton H(1) im Norbornen-Gerüst durch einen anderen Rest, so sind H(2) und H(3) nicht mehr äquivalent. Wenn sie bei der Komplexbildung an die Nitrosyl-Sauerstoffatome wandern, müsste das  $^1H$ -NMR-Spektrum zwei Singulets zeigen, deren Koaleszenz infolge schnellen H-Austausches aufgrund der Deuterierungsversuche auszuschliessen ist. Liegt  $C_5H_5Co(NO)_2$ Norbornen hingegen in der Dinitroso-Struktur (IX) vor, dann sollten H(2) und H(3) miteinander koppeln und so zu einem AB-System führen, das durch Wechselwirkung mit H(4) noch weiter aufgespalten sein könnte.

Da Bornylen (III) mit  $[C_5H_5Co(NO)]_2$  und NO nicht reagiert, mussten andere brückenkopfsubstituierte Ringolefine vom Norbornen-Typus dargestellt werden. Als brauchbarer Syntheseweg hierfür erwies sich die Diels-Adler-Reaktion von Acetylendicarbonsäureester mit 2-Bromfuran nach Gl. (2).



Das 1/1-Addukt (VII), ein hochviskoses gelbliches Öl, konnte wegen seiner geringen thermischen Stabilität nicht von Verunreinigungen befreit werden; es reagierte jedoch mit  $[C_5H_5Co(NO)]_2$  und NO zum chromatographierbaren Komplex (XVII). Die Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum von (XVII) lassen sich der Dinitroso-Struktur eindeutig zuordnen. Entscheidend ist, dass die Protonen H(2) und H(3) miteinander koppeln und ein gut aufgespaltenes AB-System ergeben (Tabellen 2 und 3).

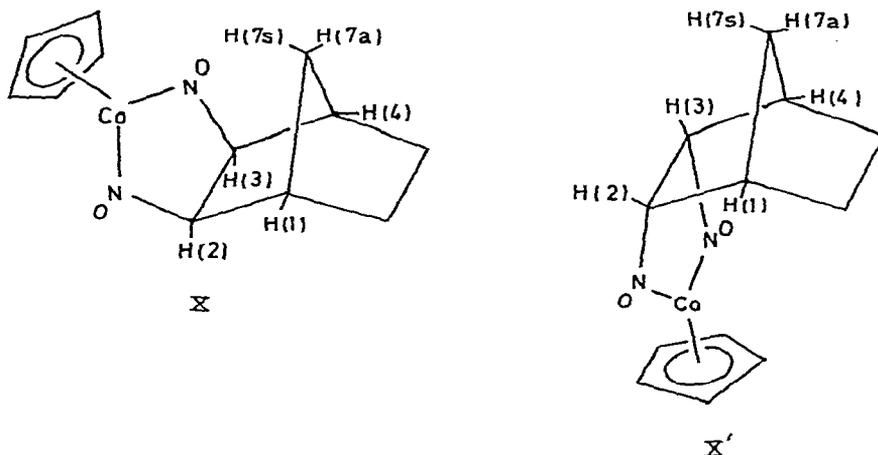
Als Nebenprodukt der Diels-Adler-Reaktion nach Gl. (2) konnte das 2/1-Addukt von 2-Bromfuran an Acetylendicarbonsäureester isoliert werden. Aus der magnetischen Äquivalenz der beiden Carbomethoxy-Gruppen folgt, dass in (VIII) beide Bromatome in *trans*-Stellung zueinander stehen. Da nach der Verseifung des Esters unter den Bedingungen der Jodlaktonisierung<sup>10</sup> keine Jodaddition eintritt, müssen die beiden Carbomethoxy-Gruppen hinsichtlich beider bicyclischen Ringe in *exo*-Stellung stehen. Allerdings scheint in wässrig-alkalischem Medium innerhalb eines Tages Isomerisierung zum *endo-endo*-Addukt einzutreten.

Das Olefin (VIII) reagiert mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})]_2$  und NO unter Bildung des Komplexes (XVIII), in dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie im Olefin (VIII) die Brückenkopf-Protonen sowie die Carbomethoxy-Gruppen isochron sind. Wie in (XVII) ergeben die Protonen H(2) und H(3) von (XVIII) ein AB-System.

Komplex (XVIII) enthält einen gewissen Lösungsmittelgehalt, der sich nicht restlos entfernen lässt. Erhitzt man die Verbindung in Cyclohexan unter Rückfluss und trocknet die Kristalle 24 Stdn. bei Raumtemperatur am Hochvakuum, so ergeben Mikroanalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gleicherweise ein Molverhältnis Komplex/Lösungsmittel von 3/1.

*exo*-STRUKTUR (X) ODER *endo*-STRUKTUR (X')

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (XVII) und (XVIII) lassen auch Schlüsse darüber zu, ob die  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2$ -Gruppe *exo*- oder *endo*-ständig an das Ringolefin gebunden ist.



Die Kopplungskonstanten zwischen allen Protonen in 2-*endo*- und 2-*exo*-substituierten Norbornen-Derivaten sind bekannt<sup>11</sup>. Demnach wären in den Komplexen (XVII) und (XVIII) für  $J[\text{H}(2)\text{--}\text{H}(3)]$  4.5–5.6 Hz zu erwarten, wenn die Protonen H(2) und H(3) nach der Komplexbildung die *endo*-Stellung einnehmen. Bei der *exo*-Stellung von H(2) und H(3) dagegen sollte  $J[\text{H}(2)\text{--}\text{H}(3)]$  8.0–9.1 Hz sein. Da  $J[\text{H}(2)\text{--}\text{H}(3)]$  wegen der Molekülgeometrie von elektronegativen Substituenten wie Br und NO nicht wesentlich beeinflusst werden sollte<sup>12</sup>, sprechen die beobachteten  $J[\text{H}(2)\text{--}\text{H}(3)]$ -Werte von 5.0 Hz in (XVII) bzw. 5.5 Hz in (XVIII) für die *endo*-Stellung von H(2) und H(3). H(3) koppelt weder in (XVII) noch in (XVIII) mit H(4). Hieraus folgt ebenfalls die *endo*-Ständigkeit von H(3), da im Norbornen-Gerüst die Kopplung zwischen den Protonen H(4) und  $\text{H}(3_{\text{exo}})$  3.5–3.8 Hz beträgt, während sie zwischen H(4) und  $\text{H}(3_{\text{endo}})$  nicht nachzuweisen ist<sup>11</sup>. Mit dem Einbau der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2$ -Gruppe in *exo*-Stellung lässt sich auch zwanglos erklären, warum bei der Umsetzung von Bornylen (III) mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})]_2$  und NO eine Komplexbildung durch die Methylgruppen am Kohlenstoffatom C(7) verhindert wird.

Die *endo*-Ständigkeit der Protonen H(2) und H(3) in den Komplexen  $C_5H_5Co(NO)_2$  Olefin lässt sich auch durch die Kopplung von H(2) und H(3) mit H(7a) beweisen. H(2) und H(3) koppeln nämlich nur dann über 4 Bindungen hinweg mit dem zu ihnen *anti*-ständigen Wasserstoffatom H(7a), wenn sie in *endo*-Stellung stehen<sup>13</sup>. Verwendet man in der Dreikomponentensynthese als olefinischen Reaktionspartner 2,3-Dicarbomethoxy-2,5-norbornadien (V), so entsteht der Komplex (XV), in dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Protonen H(1) und H(4), H(2) und H(3) sowie die der beiden Methylgruppen paarweise isochron sind. In Fig.1 ist das Triplett bei  $\tau$  6.54 den Brückenkopfprotonen H(1) und H(4) und das Dublett bei  $\tau$  6.77 den Protonen H(2) und H(3) zuzuschreiben. Zur Zuordnung der Protonen H(7a) und H(7s) im Bereich von  $\tau$  8 und zur genauen Bestimmung der Kopplungskonstanten wurden entkoppelte Spektren herangezogen.

Einstrahlung der Störfrequenz auf das Zentrum des AB-Systems bei  $\tau$  8.02 vereinfacht das Dublett im ursprünglichen Spektrum (a) bei  $\tau$  6.77 und das Triplett bei  $\tau$  6.54 zu je einem Singulett (b). Aus der fehlenden Kopplung zwischen H(1) und H(2) bzw. H(3) und H(4) geht auch in diesem Fall die *exo*-Ständigkeit der beiden Nitrosyl-

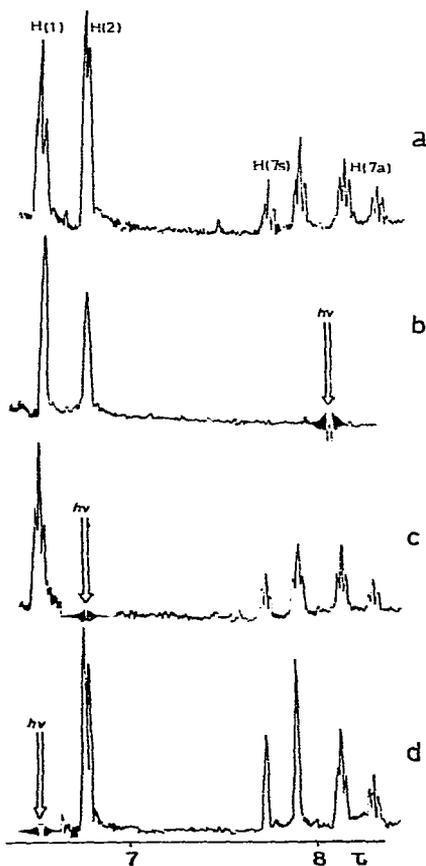


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Protonen H(1)=H(4), H(2)=H(3), H(7a) und H(7s) von Komplex (XV) mit und ohne Entkopplung.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\tau$ ) UND RELATIVE INTENSITÄTEN IN DEN  $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE (XI), (XII), (XIV)-(XVIII)<sup>a</sup>

Protonen	(XI)	(XII)	(XIV)	(XV)	(XVI) <sup>b</sup>	(XVII)	(XVIII)
H(1/4)	7.36 (2)	7.05 (2)	6.93 (2)	6.54 (2)	<sup>c</sup>	4.72 (1)	4.48 (2)
H(2/3)	7.27 (2)	6.62 (2)	7.00 (2)	6.77 (2)	7.48 (2)	6.61 (2) <sup>d,e</sup>	6.62 (4) <sup>d,f</sup>
H(5/6)	<sup>g</sup>	6.98 (2)	3.88 (2)		<sup>c</sup> (6)		
H(7a/7s) <sup>d</sup>	<sup>a</sup> (6)	8.66 (2) <sup>h</sup>	8.21 (2) <sup>i</sup>	8.02 (2) <sup>j</sup>	8.74 (2) <sup>k</sup>		
H(8/9) <sup>d</sup>					4.46 (2) <sup>l</sup>		
CH <sub>3</sub>		6.34 (6)		6.24 (6)		6.21 (3) 6.25 (3)	6.16 (6)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	5.07 (5)	5.04 (5)	5.07 (5)	5.03 (5)	5.29 (5)	5.05 (5)	5.00 (10)

<sup>a</sup> Gesättigte Lösungen in CDCl<sub>3</sub> gegen i-TMS. <sup>b</sup> In CS<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Breite Signalgruppen bei  $\tau$  6.9–7.9; sie enthalten auch H(10). <sup>d</sup> Zentrum des AB-Systems. <sup>e</sup>  $\Delta\nu$  0.16 ppm. <sup>f</sup>  $\Delta\nu$  0.35 ppm. <sup>g</sup> 6 breite Signalgruppen bei  $\tau$  8.5–9.5. <sup>h</sup>  $\Delta\nu$  0,79 ppm. <sup>i</sup>  $\Delta\nu$  0.54 ppm. <sup>j</sup>  $\Delta\nu$  0.36 ppm. <sup>k</sup>  $\Delta\nu$  0.58 ppm. <sup>l</sup>  $\Delta\nu$  0.09 ppm.

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN DEN  $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE (XI), (XII), (XIV)-(XVIII)<sup>a</sup>

	(XI)	(XII)	(XIV)	(XV)	(XVI) <sup>b</sup>	(XVII)	(XVIII)
$J[\text{H}(1)-\text{H}(2)]$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$J[\text{H}(1)-\text{H}(6)]$		1.7	3.4				
$J[\text{H}(1/4)-\text{H}(7a)]$				1.5			
$J[(1/4)-\text{H}(7s)]$				1.4			
$J[\text{H}(2)-\text{H}(3)]$						5.0	5.5
$J[\text{H}(2/3)-\text{H}(7a)]$	1.2	1.4	1.3	1.3	1.2		
$J[\text{H}(3)-\text{H}(4)]$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$J[\text{H}(7a)-\text{H}(7s)]$		11.0	9.4	10.1	10.4		
$J[\text{H}(8)-\text{H}(9)]$					6.1		

<sup>a</sup> Gesättigte Lösungen in CDCl<sub>3</sub> gegen i-TMS. <sup>b</sup> In CS<sub>2</sub>.

Gruppen klar hervor. Sättigung der Übergänge von H(2) und H(3) ergibt für die Protonen am Brückenkopf und an der Endomethylenbrücke ein ABX<sub>2</sub>-System, aus dem sich die Kopplungskonstanten  $J[\text{H}(1)-\text{H}(7s)]$  und  $J[\text{H}(1)-\text{H}(7a)]$  zu 1.5 bzw. 1.4 Hz bestimmen lassen (c). Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H(1) und H(4) bilden die Protonen H(2), H(3), H(7a) und H(7s) ein weiteres ABX<sub>2</sub>-System (d). Zwischen H(7a) und den *endo*-Protonen H(2) und H(3) tritt dabei die erwartete W-Kopplung auf. Die Kopplungskonstante beträgt 1.3 Hz. Aus den Spektren a–d ergibt sich, dass die Protonen H(2) und H(3) *endo*-ständig sein müssen und dass der bei höherem Feld gelegene Teil des AB-Systems dem Proton H(7a) zuzuordnen ist.

DISKUSSION DER  $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE (XI)-(XVIII)

Die Fernkopplung zwischen den Protonen H(2) bzw. H(3) und H(7a) erleich-

tert die Zuordnung der Resonanzsignale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2$  Olefin (XI)–(XVIII). Da die Protonen H(2) und H(3) keine weiteren Kopplungen eingehen, sind die Signale durch ihre Dublettstruktur leicht zu erkennen. Das meist sehr breite Signal der Brückenkopfprotonen H(1) und H(4) liegt im Resonanzbereich der Methinprotonen. Die Zuordnung der Teilspektren des AB-Systems der Protonen der Endomethylenbrücke zu H(7a) und H(7s) ist meist nicht möglich. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen H(1), H(2), H(3), H(4) und H(7) sind zusammen mit den Cyclopentadienylprotonen und den übrigen Protonen der Olefinkomponente für die Komplexe (XI)–(XVIII) in der Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

Vergleicht man die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe (XI)–(XVIII) miteinander und mit denen der Olefine (I)–(VIII), so lassen sich folgende Regelmässigkeiten feststellen: bei der Komplexbildung wird die Doppelbindung der Ringolefine zwischen C(2) und C(3) aufgehoben. Deshalb liegen die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Protonen H(2) und H(3) in den Kobaltkomplexen bei höherem Feld als in den freien Olefinen. Einen deutlichen Einfluss auf die Grösse dieser Verschiebung übt die Hybridisierung der Kohlenstoffatome C(5) und C(6) aus. In den Komplexen (XI), (XII) und (XVIII) sind C(5) und C(6) durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft. Die Verschiebung der Resonanzsignale von H(2) und H(3) gegenüber den freien Olefinen beträgt in (XI) und (XVIII) rund 3.3 ppm, im Komplex (XII) hingegen aufgrund der *endo*-ständigen Carbomethoxy-Gruppen nur 2.9 ppm. In (XIV) und (XV) besteht zwischen C(5) und C(6) eine Doppelbindung. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe sind die Signale von H(2) und H(3) gegenüber den Bicyclen (IV) und (V) um 3.7 ppm nach höherem Feld verschoben.

Die entschirmende Wirkung der C(2)–C(3)-Doppelbindung in den freien Olefinen erstreckt sich auch auf die Brückenkopfprotonen. Daher liegen die Resonanzsignale von H(1) und H(4) in den Kobaltkomplexen bei höherem Feld als in den ungebundenen Bicyclen. Diese Verschiebung beträgt bei (XI) und (XII) etwa 0.2 ppm, bei (XIV) und (XV) etwa 0.5 ppm.

Im Gegensatz dazu tritt H(4) im Komplex (XVIII) bei angenähert dem selben  $\tau$ -Wert in Resonanz wie im Olefin (VIII). Dieses abweichende Verhalten kann durch die Stereochemie von (VIII) und (XVIII) erklärt werden. Das Bromatom am C(1')-Kohlenstoff ist nur wenig vom Proton H(4) entfernt. Bei der Komplexbildung verringert sich der Abstand  $\text{Br}(1')\text{--H}(4)$ , so dass die Aufhebung der Doppelbindung zwischen C(2) und C(3) durch die verstärkte entschirmende Wirkung des Bromatoms kompensiert wird.

Die chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen in den Kobaltkomplexen (XI), (XII), (XIV) und (XV) liegen zwischen  $\tau$  7.36 und 6.54, die der durch Endoxobrücken entschirmten Protonen H(4) in (XVII) und (XVIII) bei  $\tau$  4.72 bzw. 4.48.

Das Zentrum des AB-Systems der Protonen an der *endo*-Methylenbrücke ist in den Kobaltkomplexen gegenüber den freien Bicyclen um 0.2 ppm nach höherem Feld verschoben. Sind H(7a) und H(7s) auch in den freien Norbornenderivaten nicht äquivalent, so sind sowohl die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten  $J[\text{H}(7a)\text{--H}(7s)]$  in den Komplexen grösser als in den Olefinen.  $J[\text{H}(2)\text{--H}(7a)]$  beträgt in allen Komplexen  $1.3 \pm 0.1$  Hz. Die Signallage der Cyclopentadienylprotonen ist unabhängig von der verwendeten Olefinkomponente ( $\tau$   $5.04 \pm 0.04$ ).

TABELLE 4

## MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE (XI), (XII), (XIV), (XV) UND (XVI)

Ion	(XI)		(XII)		(XIV)		(XV)		(XVI)	
	m/e	I <sub>rel</sub>	m/e	I <sub>rel</sub>	m/e	I <sub>rel</sub>	m/e	I <sub>rel</sub>	m/e	I <sub>rel</sub>
[M] <sup>+</sup>	278	31	394	25	276	45	392	36	316	13.5
[M-NO] <sup>+</sup>	248	0.1	364	3.6	246	1.8	362	2.3	286	0.1
[M-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>			363	4.0			361	3.1		
[M-2NO] <sup>+</sup>	218	0.3	334	7.9	216	2.5	332	8.3	256	0.1
[M-(2NO+2H)] <sup>+</sup>	216	0.5								
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>					210	12	210	10.0		
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co] <sup>+</sup>	189	2.2	189	7.0	189	3.2	189	1.5	189	23
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	184	31	184	44	184	25	184	42	184	42
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>					180	14	180	14		
[C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (CO)(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			179	8.0						
[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> (CO)(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>							177	2.4		
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)] <sup>+</sup>	154	100	154	100	154	100	154	100	154	100
[C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			151	4.8						
[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>							149	4.1		
[C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>+</sup>									132	6
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co] <sup>+</sup>	124	52	124	46	124	71	124	52	124	68
[C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>									117	2.4
[C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>									115	3.7
[C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Co] <sup>+</sup>	98	6.7	98	6.2	98	11.2	98	5.6	98	7.4
[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	91	1.3	91	8.2	91	7.9	91	3.6	91	6
[C <sub>2</sub> HCo] <sup>+</sup>							84	4.8		
[C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>							78	1.6	78	4
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>					77	3.7	77	4	77	5.4
[C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	66	4.2	66	22	66	14	66	5.3	66	59
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	65	1.9	65	6.4	65	8.7	65	3.6	65	12.8
[Co] <sup>+</sup>	59	10.5	59	11	59	23	59	15	59	11.8

Metastabile Peaks wurden für folgende

Übergänge zugeordnet:

von	nach	(XI)	(XII)	(XIV)	(XV)	(XVI)
[M] <sup>+</sup>	[M-NO] <sup>+</sup>			336.3		334.3
[M] <sup>+</sup>	[M-2NO] <sup>+</sup>					281.2
[M] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>				159.8	112.5
[M] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	121.8	85.9	122.7		86.4
[M-NO] <sup>+</sup>	[M-2NO] <sup>+</sup>					304.5
[M-2NO] <sup>+</sup>	[M-(2NO+2H)] <sup>+</sup>	214.0				
[M-2NO] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co] <sup>+</sup>					46.3
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>					154.3
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)] <sup>+</sup>					131.7
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)] <sup>+</sup>	128.9	128.9	128.9	128.9	128.9
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)] <sup>+</sup>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co] <sup>+</sup>	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co] <sup>+</sup>	[C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Co] <sup>+</sup>	77.5	77.5	77.5	77.5	77.5

MASSENSPEKTREN, IR-SPEKTREN, ELEKTRONENSPEKTREN, DIPOLMOMENTE UND REDOXVERHALTEN DER KOMPLEXE (XI)-(XVIII)

Die Massenspektren der Komplexe (XI), (XII), (XIV), (XV) und (XVI) sind

TABELLE 5

 IR-SPEKTREN<sup>a</sup>, ELEKTRONENSPEKTREN<sup>b</sup> UND DIPOLMOMENTE<sup>c</sup> DER KOMPLEXE (XI), (XII), (XIV)-(XVIII)

	(XI)	(XII)	(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVIII)
$\nu(\text{NO})(\text{cm}^{-1})$	1350	1348	1349	1354	1340	1352
$\nu(\text{cm}^{-1})$	45 900 <sup>d</sup>	45 900 <sup>d</sup>	46 500 <sup>d</sup>	45 600 <sup>d</sup>		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	33 300	33 300	32 900	32 500		
$\epsilon_{\text{max}}(1/\text{Mol} \cdot \text{cm}) \cdot 10^{-4}$	2.21	2.60	2.13	2.19		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	23 000	23 000	23 100	23 100		
$\epsilon_{\text{max}}(1/\text{Mol} \cdot \text{cm}) \cdot 10^{-4}$	0.43	0.52	0.41	0.40		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	19 200 <sup>d</sup>	19 400 <sup>d</sup>	19 200 <sup>d</sup>	19 000 <sup>d</sup>		
$\mu[\text{D}]$	1.90		1.42	2.50		

<sup>a</sup> In KBr. <sup>b</sup> ca.  $10^{-4}$  M in Methanol. <sup>c</sup> In Benzol. <sup>d</sup> Schulter.

einander sehr ähnlich. Es treten aber charakteristische Unterschiede im Zerfallsmuster auf, je nachdem, ob C(5) und C(6) durch eine Einfach- oder eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind.

Alle Massenspektren enthalten den Molekül-Peak (Tabelle 4). Der wichtigste Fragmentierungsschritt des Molekül-Ions ist die Abspaltung von Olefin, gefolgt von stufenweisem NO-Verlust. Demgegenüber hat die NO-Abspaltung aus dem Molekül-Ion nur untergeordnete Bedeutung. Dabei nehmen jedoch die relativen Intensitäten der Ionen  $(\text{M}-\text{NO})^+$  und  $(\text{M}-2\text{NO})^+$  mit der elektronenanziehenden Wirkung der Substituenten an C(5) und C(6) stark zu.

In den Massenspektren der Komplexe, die sich vom Norbornadiensystem ableiten, lässt sich ferner eine interessante retro-Diels-Alder-Reaktion feststellen. Bei der Fragmentierung entsteht durch Spaltung der Bindungen zwischen C(1) und C(2) sowie zwischen C(3) und C(4) das Ion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2\text{C}_2\text{H}_2^+$ .

Die linienreichen IR-Spektren der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{NO})_2$ Olefin enthalten eine intensive Bande bei etwa  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , die weder in den Spektren der Olefine erscheint noch den Schwingungen des zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Ringes zuzuordnen ist<sup>14</sup> (Tabelle 5). Sie muss daher auf eine  $\nu(\text{NO})$ -Schwingung zurückzuführen sein. Die grosse Verschiebung gegenüber den Valenzschwingungen organischer Nitroso-Verbindungen ( $\nu(\text{NO}) 1500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>15</sup> lässt sich durch eine starke Rückbindung zwischen den *d*-Orbitalen des Kobaltatoms und dem ungesättigten System erklären.

Neben den IR-Spektren enthält Tabelle 5 die Elektronenspektren und Dipolmomente der Komplexe (XI), (XII), (XIV) und (XV). Bei der polarographischen Untersuchung einer etwa  $10^{-2}$  M Lösung von (XI) in Methanol (Leitelektrolyt  $\text{LiClO}_4$ ) wurden zwei Halbstufenpotentiale bei  $-0.88$  und  $+0.75$  V gefunden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutz und mit absoluten,  $\text{N}_2$ -gesättigten

Lösungsmitteln durchgeführt. Das aus  $\text{NaNO}_2$  und 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugte NO wurde mit KOH-Lösung, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und festem KOH gereinigt und getrocknet. Als Adsorbens in der Säulenchromatographie diente Silicagel (Merck, Korngrösse 0.05–0.2 mm), das am HV von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt wurde. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 (NaCl-Prisma) aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurden mit den Varian-NMR-Spektrometern A60 und A100 durchgeführt. Zur Spin-Spin-Entkopplung wurde am Varian HA60 die "frequency-sweep"-Methode angewandt. Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer (Ionenquelle TO 4) und die Elektronenspektren mit einem Cary-14-Recording-Spectrophotometer aufgenommen. Die Molgewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer Mechrolab bestimmt.

### 1. Darstellung und Charakterisierung der Olefine

2,3-Dicarbomethoxy-2,5-norbornadien (V) wurde durch Diels-Alder-Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Cyclopentadien gewonnen<sup>16</sup>.

Da Maleinsäureester bei der Reaktion mit Cyclopentadien ein Gemisch von *endo*- und *exo*-Addukten ergeben<sup>17</sup>, wurde zur Darstellung von 2,3-*endo*-Dicarbomethoxynorbornen (II) zunächst Maleinsäureanhydrid mit Cyclopentadien umgesetzt<sup>18</sup>. Das Anhydrid wurde mit Methanol zum Halbester solvolysiert, der mit  $\text{AgNO}_3$  in Form seines Silbersalzes isoliert werden konnte. Erhitzen mit Methyljodid führte zum 2,3-*endo*-Dicarbomethoxynorbornen (II).

#### Diels-Alder-Reaktion von 2-Bromfuran mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

11.5 g (79 mMol) 2-Bromfuran<sup>19,20</sup> und 12.0 g (85 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester werden in 30 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird so lange mit Cyclohexan versetzt, bis sich zwei Phasen bilden. Dann wird 20 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten enthält die schwerere Phase, ein gelbliches Öl, das Monoaddukt von 2-Bromfuran an Acetylendicarbonsäuredimethylester. Das Diolefin (VII) ist sehr unrein und zersetzt sich beim Erwärmen am Hochvakuum.

Während des Kochens am Rückfluss scheidet sich am Kolbenboden das 2/1-Addukt (VIII) in Form farbloser Kristalle ab. Diese werden durch zweimaliges Umfällen aus Methylenchlorid-Pentan gereinigt. Schmp. 182° unter Rotfärbung und Zersetzung. Ausb. 1.5 g (Gef.: C, 38.40; H, 2.73; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 440.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_6$  ber.: C, 38.56; H, 2.77%; Mol.-Gew., 432.1.)

#### $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (VIII)

Chemische Verschiebungen in  $\tau$ : H(2) 3.44; H(3) 3.16; H(4) 4.55;  $\text{CH}_3$  6.32; Kopplungskonstanten in Hz:  $J[\text{H}(2)\text{--H}(3)]$  5.4;  $J[\text{H}(2)\text{--H}(4)]$  0.0;  $J[\text{H}(3)\text{--H}(4)]$  1.9; gesättigte Lösung von (VIII) in  $\text{CDCl}_3$  gegen *i*-TMS als Standard.

#### Massenspektrum von (VIII)

$m/e^*$  ( $I_{\text{rel}}$ \*\*): 438 (0.3) =  $M^+$ ; 407 (1.0); 376 (1.3); 325 (20); 297 (5.8); 269 (4.5); 244 (9.6); 216 (5.4); 148 (100).

\* Bezogen auf  $^{81}\text{Br}$ .

\*\* Bezogen auf Gesamtbrom.

*Jodlaktonisierung von (VIII)<sup>10</sup>*

Etwa 50 mg des 2,1-Diels-Alder-Addukts von 2-Bromfuran an Acetylen-dicarbon säuredimethylester werden mit je 2 ml 2 N NaOH und Methanol verseift. Nach etwa einer Stunde haben sich die Kristalle gelöst.

Zur Jodlaktonisierung wird die überschüssige Natronlauge mit Trockeneis neutralisiert. Anschliessend versetzt man die Probe mit 10 ml 0.05 N Jodlösung und titriert den Jodüberschuss nach fünf Minuten mit Natriumarsenitlösung zurück.

Die erste Probe wurde etwa 30 Min nach der Verseifung titriert. Dabei konnte kein Jodverbrauch festgestellt werden. Die Titration der zweiten Probe erfolgte 15 Stdn. nach der Verseifung. Für 59.7 mg (0.14 mMol) Substanz wurden 0.29 mVal Jod verbraucht, d.h. pro Doppelbindung wird ein Äquivalent addiert.

*2. Darstellung der Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(NO)<sub>2</sub>Olefin*

*Variante A*

In eine Lösung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub> und dem entsprechenden Olefin in Hexan wird NO eingeleitet. Im Laufe einer Stunde scheidet sich ein dunkler Feststoff ab. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf eine Chromatographiesäule aufgetragen und so lange mit Hexan eluiert, bis alles nicht umgesetzte C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>2</sub> ausgewaschen ist. Dann wird mit Methylenchlorid, dem etwa 5% Äther zugegeben werden, falls die Komplexe Estergruppen enthalten, chromatographiert. Die Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(NO)<sub>2</sub>Olefin wandern als tiefrote Zonen, während geringe Mengen an Zersetzungsprodukten am oberen Ende der Säule haften bleiben. Nach weitgehender Entfernung des Lösungsmittels werden die Komplexe mit Pentan ausgefällt. Zweimaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan, Waschen mit Pentan und Trocknen am Hochvakuum ergibt die analysenreinen Verbindungen. Molverhältnisse und Ausbeuten:

		(XI)	(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVIII)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(CO) <sub>2</sub>	mg	222	976	589	263	210
	mMol	1.23	5.42	3.27	1.46	1.17
Olefin	mg	136	1900	1350	218	982
	mMol	1.45	20	14	1.65	2.27
Ausbeute	mg	292	795	893	456	160
	% d.Th.	85	55	70	88	34

*Variante B*

[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(NO)]<sub>2</sub> und das entsprechende Olefin werden in Methylenchlorid gelöst. Durch diese Lösung wird ein langsamer NO-Strom geleitet, bis die Farbe von braun nach blutrot umgeschlagen ist. Dann wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie in Methylenchlorid—bzw. in Methylenchlorid-Äther bei Komplexen mit Estergruppen—gereinigt. Nach einem geringen Vorlauf, der nicht umgesetztes [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(NO)]<sub>2</sub> enthält, wandern die Dinitroso-Komplexe als tiefrote Zonen. Nach Einengen des Eluats werden sie mit Pentan ausgefällt. Zweimaliges Umfällen aus Methylenchlorid-Pentan, Waschen mit Pentan

und Trocknen am Hochvakuum führt zu den analysenreinen Verbindungen. Mol-  
verhältnisse und Ausbeuten:

		(XI)	(XII)	(XVIII)
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co(NO)] <sub>2</sub>	mg	285	658	246
	mMol	0.93	2.13	0.80
Olefin	mg	403	993	385
	mMol	2.24	4.72	0.83
Ausbeute	mg	413	1127	548
	% d.Th.	80	67	85

#### DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. H. Polzer danken wir für die Durchführung der Doppelresonanzmessungen.

#### LITERATUR

- 1 H. Brunner und S. Loskot, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 H. Brunner und S. Loskot, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 546; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 515.
- 3 S. Loskot, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1972.
- 4 H. Brunner und S. Loskot, *Abstr. Vth Intern. Konf. Metallorg. Chem., Moskau*, 1971, S. 88.
- 5 H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 517.
- 6 T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 7 E. O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch.*, 10B (1955) 355.
- 8 R. B. King, *Organometallic Syntheses, Vol. 1*, Academic Press, New York-London, 1965. S. 115.
- 9 K. Gschwend-Steen, *Dissertation*, ETH, Zürich, 1965.
- 10 H. Stockman, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2025.
- 11 J. C. Davis und T. V. Van Auken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3900.
- 12 H. Booth, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 411.
- 13 J. Meinwald und Y. C. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2541.
- 14 H. P. Fritz, *Habilitationsschrift*, Universität München, 1962.
- 15 W. Lüttke, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 302.
- 16 O. Diels und K. Alder, *Ann.*, 490 (1931) 236.
- 17 J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3183.
- 18 K. Alder und G. Stein, *Ann.*, 514 (1934) 1.
- 19 R. M. Whittacker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 52 (1933) 352.
- 20 H. Gilman und G. F. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3302.