

Journal of Organometallic Chemistry, 258 (1983) 81–99
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

IL *. ALKYLIDEN-COBALT-KOMPLEXE: SYNTHESE, KONSTITUTION, STRUKTUR UND FOLGEREAKTIONEN

WOLFGANG A. HERRMANN*, CHRISTINE BAUER, JOHN M. HUGGINS **,

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

HEIKE PFISTERER und MANFRED L. ZIEGLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Juni 1983)

Summary

The dinuclear cobalt complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ (Me = CH₃; **1**) adds, when treated with the diazoalkanes **2a–2n**, under mild reaction conditions (–80... +25°C), carbenes (CRR') of different structures to the metal–metal double bond. The novel μ -alkylidene complexes **3c–3l**, **4a,b,e,n** and **5m** are formed in mostly quantitative yields following elimination of nitrogen. The triply bridged derivatives **3** are generally more stable than in the series of the analogous rhodium compounds described earlier; usually they form at room temperature the isolated final products. Consecutive structural isomerization and/or decarbonylation yield the secondary products of type **4** and **5**. The μ -alkylidene complexes **5** open the hitherto best and most straightforward method for the stepwise construction of multiply alkylidene-bridged organometallics: for example, this bis(μ -alkylidene) derivatives **6** and **7** are quantitatively formed when the precursors **5a** and **5c**, respectively, are treated with diazomethane or diazoethane. The first phosphorylmethylene complex **4n** has been obtained by reaction of the cobalt complex **1** with the argentio diazohydrocarbon **2n** via elimination of dinitrogen and hydrolysis. The μ -methylene complex $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ occurs as a mixture of the singly- and the triply-bridged isomers **4a** and **3a**, both in the solid state and in solution (IR evidence). According to a single-crystal X-ray analysis, *trans*-oriented sets of equivalent ligands (CO/CO and

* XLVIII. Mitteil.: siehe Ref. 1.

** Alexander von Humboldt-Stipendiat 1980/82. Neue Anschrift: University of South Carolina, Department of Chemistry, Columbia S.C. 29205 (U.S.A.).

C_5Me_5/C_5Me_5) are present in the molecule. The dicobaltacyclopropane geometry is characterized by a nearly equilateral Co(1),C,Co(2) triangle having the following bond parameters: $d(CO-C)$ 190.7(10) and 194.3(8) pm, $d(Co-Co)$ 250.2(2) pm (crystal data for **4a**: monoclinic, $C_{2h}^5-P2_1/c$; a 966.9(4), b 1688.2(7), c 1419.9(6) pm, β 109.86(3)°; $Z = 4$).

Zusammenfassung

Der zweikernige Cobalt-Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu-CO)]_2$ (Me = CH₃; **1**) addiert unter milden Reaktionsbedingungen (−80... +25°C) Carbene (CRR') unterschiedlichster Konstitution an seine Metall-Metall-Doppelbindung, wenn er mit den Diazoalkanen **2a–2n** behandelt wird. Unter rascher N₂-Eliminierung bilden sich dabei die neuen μ -Alkyliden-Komplexe **3c–3l**, **4a,b,e,n** sowie **5m** in meist quantitativer Ausbeute. Die dreifach verbrückten Derivate **3** sind durchwegs beständiger als in der Serie der früher beschriebenen analogen Rhodium-Verbindungen und stellen in der Regel die bei Raumtemperatur isolierbaren Endprodukte dar. Konsekutive Konstitutionsisomerisierung und/oder Decarbonylierung führen zu den Folgeprodukten **4** bzw. **5**. Die μ -Alkyliden-Komplexe **5** eröffnen den bisher besten und übersichtlichsten Weg zum stufenweisen Aufbau von mehrfach alkyliden-überbrückten Organometall-Verbindungen: So entstehen die Bis(μ -alkyliden)-Derivate **6** und **7** quantitativ, wenn die Vorstufen **5a** bzw. **5c** mit Diazomethan oder Diazoethan versetzt werden. Durch Umsetzung des Argentiodiazoalkans **2n** mit dem Cobalt-Komplex **1** bildet sich nach N₂-Eliminierung und Hydrolyse der erste Phosphorylmethylen-Komplex **4n**.

Der im festen Zustand wie auch in Lösung als Gleichgewicht zwischen den einfach und dreifach verbrückten Konstitutionsisomeren **4a** bzw. **3a** vorliegende Methylen-Komplex $(\mu-CH_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)]_2$ besitzt nach Ausweis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse *trans*-ständige Sätze äquivalenter Liganden (CO/CO bzw. C_5Me_5/C_5Me_5). Die Dicobaltacyclopropan-Struktur wird durch ein nahezu gleichseitiges Co(1),C,Co(2)-Dreieck mit $d(Co-C)$ 190.7(10) bzw. 194.3(8) pm und $d(Co-Co)$ 250.2(2) pm beschrieben (Kristalldaten von **4a**: monoklin, $C_{2h}^5-P2_1/c$; a 966.9(4), b 1688.2(7), c 1419.9(6) pm, β 109.86(3)°; $Z = 4$).

Einleitung

In vorangehenden Veröffentlichungen haben wir über die Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen berichtet und nach diesem Syntheseprinzip zahlreiche μ -Alkyliden-Komplexe synthetisiert, strukturell charakterisiert und davon ausgehend den stufenweisen Aufbau von Methylen-Brücken vollzogen [2–19]. Durch gezielte Variation sowohl der Organometall-Vorstufen einschliesslich der Metalle und der Stützliganden als auch der Alkyliden-Substituenten konnten wir ferner Voraussagen über die Konstitution der μ -Alkyliden-Komplexe in Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Randbedingungen wagen [6,7]. Obwohl das Datenmaterial über verbrückte Carben-Komplexe in der Organometall-Chemie von Cobalt und Rhodium am dichtesten ist [19a,20], wurden vergleichende Untersuchungen nur sporadisch angestellt [6,7,8,10]. Die vorliegende Arbeit berichtet

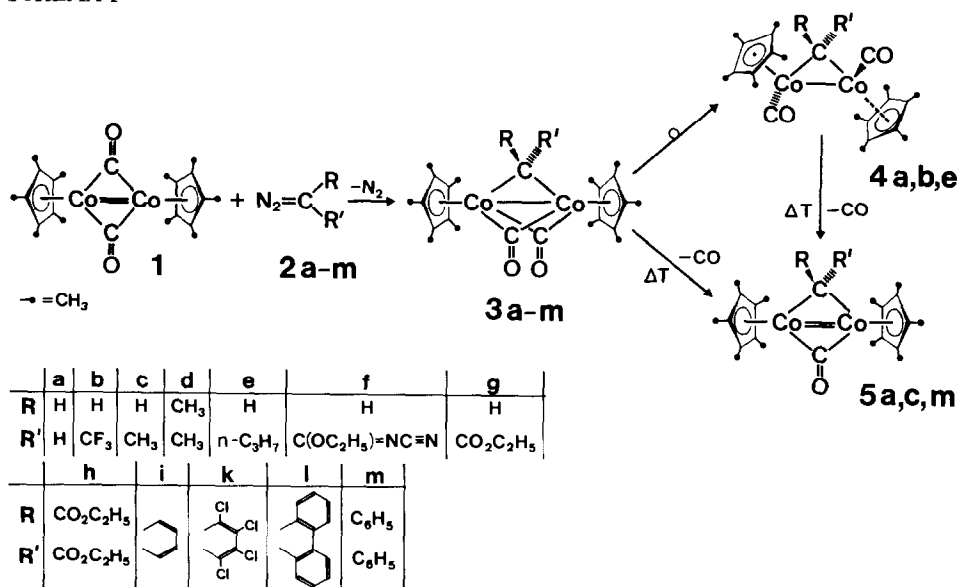
zunehmend über Synthesen, Konstitution, Struktur und Folgereaktionen von neuen μ -Alkyliden-Cobalt-Komplexen, deren Rhodium-Analoga bekannt sind [10].

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Produktcharakterisierung

I. Carben-Addition an eine Cobalt-Cobalt-Doppelbindung

Versetzt man eine Lösung der bequem zugänglichen zweikernigen Organometall-Verbindung **1** in Tetrahydrofuran im Temperaturbereich $-80/+25^\circ\text{C}$ mit den Diazoalkanen **2a–2l**, so erfolgt unter zügiger N_2 -Entwicklung und Farbänderung die Anlagerung der entsprechenden Carben-Bausteine CRR' als Brückenliganden; lediglich Diphenyldiazomethan (**2m**) erfordert drastischere Bedingungen zu seiner Umsetzung mit **1** (Schema 1). Für die in Ausbeuten zwischen 75 und 100% durch

SCHEMA 1



unmittelbare Umkristallisation der Rohprodukte ohne weitere Aufarbeitung gewinnbaren, kristallin längere Zeit luftbeständigen, in polaren organischen Solventien fast ausnahmslos gut löslichen Komplexe wurde der Konstitutionsbeweis anhand der IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geführt (Tab. 1–3), während die Zusammensetzung jeder Verbindung durch Elementaranalyse und EI- bzw. FD-Massenspektren gesichert ist (vgl. Experimenteller Teil). Alle spektroskopischen Daten fügen sich nahtlos in das wohlbekanntes Erscheinungsbild typischer Dimetallacyclopropane [19] ein und bedürfen deshalb hier keiner weiteren Diskussion.

Diphenyldiazomethan (**2m**) reagiert bei Raumtemperatur mit **1** nur sehr langsam, ergibt aber in siedendem Tetrahydrofuran zu 49% den luftempfindlichen μ -Diphenylmethylen-Komplex **5m** (Schema 1, Tab. 1 und 2). Das Produktspektrum umfasst somit alle drei Verbindungsklassen, die wir auch bei Carben-Additionen an den mit **1** homologen Rhodium-Komplex beobachtet hatten [2,8,10,19]. **4a,b,e** besitzen die Strukturcharakteristika der bereits bekannten Cyclopentadienyl-Komplexe vom Typ $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ mit $\text{CRR}' = \text{CH}_2$ [20a,b], $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$,

$C(CO_2C_2H_5)_2$ [21] und Indandion-1,3-yliden(2) [22], während **5a,c,m** strukturmisch dem Komplex $(\mu-CO)(\mu-CH_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_2$ [20d] entsprechen. Ausser dem C_4H_8 -Derivat (**3e/4e**) liegt die CH_2 -Verbindung als Isomerengemisch **3a/4a** vor (vgl. Tab. 1), das aber im 1H -NMR-Spektrum (Tab. 2) als solches nicht sichtbar

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN INFRAROT-SPEKTREN (cm^{-1}) DER NEUEN μ -ALKYLIDEN-COBALT-KOMPLEXE 3-7^a

Verb.	$\nu(Co)C\equiv O$	Weitere typische Banden	Medium
3c	1827sst, 1780sst		KBr
3c	1829sst, 1786sst		THF
3d	1826sst, 1782sst	2974s, 2958s, 2902m, 1374st, 1142st, 1010st	KBr
3d	1827m, 1782sst		THF
3d	1825s, 1778sst		CH_2Cl_2
3e	(1930s), 1828sst, 1786sst(br)	2958m, 2945m, 2905st, 2875st, 1377st, 864st, 773st	KBr
3e	1928sst, 1829m, 1786sst		THF
3f	1862sst, 1810sst	2127sst $\nu(CN)$	KBr
3f	1856st, 1803m	2178st $\nu(CN)$	C_6H_6
3f	1856m, 1813sst	2168st $\nu(CN)$	CH_2Cl_2
3g	1853st, 1803st	2982m, 2807st, 1654st, 1382st, 1268st	KBr
3g	1847st, 1796sst	1659s(Sch), 1638m-st	THF
3h	1862sst, 1819sst	2975m, 2901m, 1669st(Sch) 1649sst, 1138sst	KBr
3h	1859st, 1818sst	1650m.br	THF
3i	1831sst, 1788sst,	2895m, 1073m, 1015st, 842st, 747sst	KBr
3i	1833st, 1794sst		THF
3i	1832st, 1790sst		CH_2Cl_2
3k	1858st, 1818st		KBr
3l	1820sst, 1776sst		KBr
4a	1938m(Sch), 1914s, 1792m		KBr
4a	1929sst, 1786s		CH_2Cl_2
4a	1930sst, 1791s		C_6H_6
4b	1947sst	1381m, 1234st, 1048st	KBr
4b	1946sst		THF
4n	1976st(Sch), 1943sst	2894m, 1383st, 1141st, 810st, 790sst	KBr
4n	1976st(Sch), 1949sst		n-Pentan
4n	1943sst		THF
5a	1769sst		KBr
5c	1770sst		THF
5m	1767sst	2865s, 1378m, 701st	KBr
6	1805sst	2969m, 2947m, 2905st, 2860st 1378st, 1025st, 989st	KBr
6	1808sst (THF)		
7	1849sst (KBr); 1847 (THF); 1851 (CH_2Cl_2)		

^a Beckman-Infrarotgitterspektrometer 4240 und Perkin Elmer-Gitterspektrophotometer 283-B. Alle Spektren wurden bei normaler Spektrometertemperatur aufgenommen.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN (δ -Werte in ppm) AUSGEWÄHLTER μ -ALKYLIDEN-KOMPLEXE 3–5 ^a

Verb.	$\delta(C_5(CH_3)_5)$	Übrige Signale (δ ; J in Hz)	Solvens
3c	1.63 (s, 30H)	C(H)CH ₃ 5.05 (q, 1H; ³ J(H,H) 7.1); C(H)CH ₃ 1.61 (d, 3H)	CD ₂ Cl ₂
3d	1.56 (s, 30H)	C(CH ₃) ₂ 1.36 (s, 6H)	CDCl ₃
3h	1.51 (s, 30H)	CH ₂ 3.93 (q, 4H; ³ J(H,H) 7.0); CH ₃ 1.22 (t, 6H)	CD ₂ Cl ₂
3k	1.47 (s)		CD ₂ Cl ₂
3l	1.14 (s, 30H)	C ₆ H ₄ 7.40–7.63 (m, 2H), 7.00–7.23 (m, 6H)	THF- <i>d</i> ₈
4a	1.69 (s, 30H)	CH ₂ 5.25 (s, 2H)	CD ₂ Cl ₂
4b	1.77 (s, 30H)	CH 4.57 (q, 1H; ³ J(H,F) 18.0)	CD ₂ Cl ₂
4n	1.55 (s, 30H)	CH 5.05 (d, ¹ H; ² J(P,H) 13.1); C ₆ H ₅ 7.77–7.26 (m, 10H)	CDCl ₃
5a	1.58 (s, 30H)	CH ₂ 10.70 (s, 2H)	C ₆ D ₆
5c	1.63 (s, 30H)	C(H)CH ₃ 5.05 (q, 1H; ³ J(H,H) 7.1); C(H)CH ₃ 1.61 (d, 3H)	CD ₂ Cl ₂
5m	1.45 (s, 30H)	C ₆ H ₅ 7.20–7.64 (m, 10H)	THF- <i>d</i> ₈

^a Bruker WH-90 und Bruker WH-270. Alle Spektren wurden bei 25–29°C an frisch bereiteten Proben aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind gegen int. TMS standardisiert.

ist; vermutlich erfolgt die Isomerisierung rasch auf der NMR-Zeitskala (vgl. Lit. 20b). Die Reaktion von **2b** mit dem Cobalt-Komplex **1** verläuft wie jene der übrigen Diazoalkane so rasch, dass sich das als Zwischenstufe zweifellos passierte Isomer **3b** einem Nachweis entzieht. Der bis zur Stufe **3** eingeschlagene Reaktionsweg ist mechanistisch bisher nicht nachzuvollziehen; stickstoffhaltiger Primäraddukte sind wir hier ebensowenig wie in der analogen Rhodium-Chemie habhaft geworden.

In Erwartung einer analogen Reaktion wurde eine Methylenchlorid-Lösung von **1** mit der stöchiometrischen Menge des Argentiodiazoalkans **2n** bei Raumtemperatur versetzt. Die bei **2a–2l** übliche rasche Reaktion blieb indessen aus. Erst nach mehreren Tagen hatte sich die ursprünglich grüne Lösung nach rotbraun verfärbt, und im IR-Spektrum fehlten die Banden der Ausgangsverbindungen. Die Massenspektren (EI- und FD-Spektren) und Elementaranalysen zeigten, dass auf dem Wege zum Produkt **4n** das Silberatom infolge Hydrolyse durch einen Wasserstoffsubstituenten ersetzt, die N₂-Funktion eliminiert und damit ein herkömmlicher μ -Alkylden-Komplex erzielt worden ist (Gl. 1). Die lange Reaktionsdauer lässt vermuten, dass nicht das Diazoalkan **2n**, sondern erst sein Hydrolyseprodukt (H statt Ag) mit **1** reagiert. Aus den IR- und ¹H-NMR-Daten (Tab. 1 und 2) folgt für den erstmals eine phosphoryl-substituierte Alkylden-Brücke aufweisenden Komplex

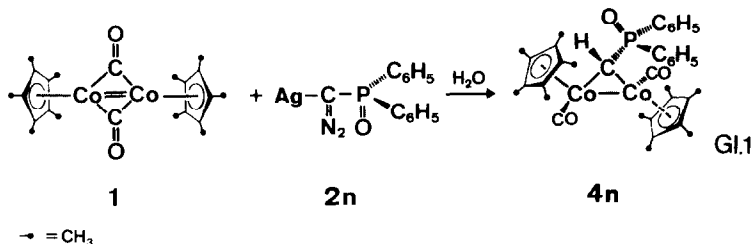
TABELLE 3

¹³C-NMR-DATEN (ppm) DER ALKYLIDEN-KOMPLEXE 3h, 3l, 4a UND 5a ^a

Verb.	$\delta(C_5(CH_3)_5)$	$\delta(C_5(CH_3)_5)$	$\delta(CO)$	Weitere Signale	Medium
3h	100.61	8.01	244.7	CH ₂ CH ₃ 14.57; CH ₂ CH ₃ 59.74; CO ₂ Et 176.25	CD ₂ Cl ₂
3l	99.67	7.46	^b	C ₁₃ H ₈ 113.97, 118.97, 124.36, 126.16, 126.55, 138.27, 157.65	THF- <i>d</i> ₈
4a ^c	96.04	9.92	220.4	CH ₂ 116.06	THF- <i>d</i> ₈
5a	89.61	9.18	210.1	CH ₂ 190.54	C ₆ D ₆

^a Bruker WH-270; Messtemperatur 25–29°C; int.-TMS. ^b Nicht beobachtet. ^c Messtemperatur –93°C.

4n eine Konstitution mit zwei endständigen Carbonyl-Gruppen *. Damit unterliegt auch dieser Komplex den Konstitutionsregeln, die für Verbindungen dieser Art Gültigkeit besitzen (Abschnitt II) und wonach stark elektronenziehende Carben-Substituenten (hier: $P(=O)(C_6H_5)_2$) den beiden CO-Gruppen den terminalen Koordinationstyp zudiktieren können.



II. Erfassung und Beurteilung strukturbestimmender Einflüsse: Konstitutionsregeln

Für die Reaktivität und den konstitutionsbestimmenden Einfluss der Zentralmetalle, der Stützliganden sowie der Alkylden-Brücken sind jetzt unter Einschluss der Cobalt-Komplexe 3–5 die folgenden Regeln durch eine ausreichende Zahl von Beispielen belegt:

1. Die Rhodium-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ (**1-Rh**) zeigt gegenüber Diazoalkanen allgemein eine wesentlich höhere Bereitschaft zur Carben-Addition als das isostrukturelle Cobalt-Derivat **1**. Die Reaktionen von **1-Rh** (in THF) verlaufen oft bei -80°C schlagartig und quantitativ, während die entsprechenden Umsetzungen von **1** höherer Temperatur bedürfen und mit **2m** gar erst unter Rückflussbedingungen merklich vonstatten gehen.

2. Die dreifach verbrückten, bei den Diazoalkan-Reaktionen mit **1** bzw. **1-Rh** durchlaufenen Komplexe vom Typ 3 neigen bei gleicher Konstitution der Alkylden-Brücken im Falle der Cobalt-Verbindungen weit weniger zur Isomerisierung (\rightarrow **4**) als die zugehörigen Rhodium-Derivate. Nachstehende Übersicht belegt diesen Sachverhalt:

	Typ 3	Typ 4	Typ 5
M = Co	a, c-l	a, b, e	m ^a
M = Rh	k	a-i, m	l

^a Rückflussbedingungen, THF.

Somit dominiert in der Cobalt-Serie selbst bei sterisch anspruchslosen Carben-Brücken der Konstitutionstyp 3. Diese starke Bevorzugung der dreifach verbrückten Strukturen tritt beim Grundkörper besonders deutlich zu Tage: Sowohl in Lösung als auch im festen Zustand liegt diese Verbindung als Isomerengemisch der einfach verbrückten Form **4a** und der dreifach verbrückten Spezies **3a** vor. Nach IR-Befunden dominiert die Form mit endständigen Carbonyl-Gruppen (Isomerenverhältnis ca. 80/20, Tab. 1). Letztere ist auch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

* Einen μ -Phosphoniomethanidyl-Komplex haben Kreissl et al. beschrieben: F.R. Kreissl, P. Friedrich, T.L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 314; vgl. Ref. 19a.

belegt. Nur das 1,1,1-Trifluorethyliden-Derivat erscheint in der einfach verbrückten Form **4b** – überzeugendes Beispiel für die hier vorliegende Dominanz elektronischer Effekte, denn der Ethyliden-Komplex tritt ausschliesslich als dreifach verbrücktes Isomer **3c** auf. Erwartungsgemäss fügt sich auch die μ -Propyliden(2)-Verbindung dem Konstitutionsmuster von **3**.

3. Raumerfüllende Gruppen fördern die Ausbildung des Strukturtyps **3**, wenn sie ihn nicht gar erzwingen. Als extremes Beispiel sei der sterische überladene Komplex $(\mu\text{-C}_5\text{Br}_4)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ genannt, der nach seiner Bildung analog Schema 1 in der dreifach verbrückten Form verbleibt, während die C_5H_4 -Brücke als der viel kleinere Ligand trotz seines geringeren π -Akzeptor-Charakters die Öffnung der CO-Brücken erlaubt (Fig. 1; vgl. auch Ref. 13,14).

4. Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden begünstigen im Vergleich zu Cyclopentadienyl-Liganden die Carbonyl-Verbrückung. Dies kommt deutlich beim Vergleich der Komplexe $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ [21] und $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ (**3h**) zum Ausdruck. Die beobachteten Unterschiede sind unter Berücksichtigung der Molekülgeometrien vergleichbarer Verbindungen nicht auf sterische Effekte zurückzuführen, sondern müssen der elektronenschiebenden Wirkung der zehn Methyl-Substituenten zugeschrieben werden. Solche Faktoren sind in der Serie verwandter Rhodium-Verbindungen maskiert, da die CO-Gruppen dort bevorzugt den terminalen Koordinationsmodus ausbilden (vgl. Regel 2). Während im System **3/4** die CO-Verbrückung stark dominiert, weicht sie bei den bisher bekannten Cyclopentadienyl-Komplexen der einfach verbrückten, zu **4** analogen Form [20a–20c, 21–23]. So liegen im C_5H_5 -Komplex $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ und in dessen CR_2 -Derivaten (z.B. $\text{R} = \text{CH}_3$) wesentlich geringere Anteile der Strukturen **3** vor als bei den C_5Me_5 -Analoga [20b]. Vom C_5Me_5 -Liganden können zusätzlich sterische Effekte ausgehen (vgl. Regel 3).

5. Im Einklang mit Regel 4 führen starke π -Akzeptor-Liganden zur Ausbildung des Strukturtyps **4**, falls die Isomerisierung **3** \rightarrow **4** sterisch realisierbar ist. So erklären sich die trotz gleicher sterischer Anforderungen aller Liganden und Substituenten unterschiedlichen Strukturen von **4b** (CO terminal) und **3c** (CO verbrückt). Mit dem π -Akzeptor-Charakter der Brückenliganden sowie der Hilfsliganden steigen auch die Aktivierungsbarrieren des intramolekularen CO-Austauschprozesses; diese Isomerisierung tritt bei $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ bis 100°C nicht ein ($\Delta G^\ddagger > 20 \text{ kcal mol}^{-1}$), bei $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ist sie jedoch bereits bei ca. -20°C rasch auf der NMR-Zeitskala ($\Delta G^\ddagger 12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) [24].

6. Isoelektronische Verbindungsserien mit CO bzw. NO-Liganden besitzen nach bisherigen Erfahrungen gleiche Konstitution. Als Beleg hierfür seien die Verbindungspaare $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})_2]/(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ sowie $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})_2]/[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ zitiert [5,20b]. Dennoch ist das zur Zeit verfügbare Datenmaterial nicht umfangreich genug, um diesbezüglich verlässliche Voraussagen zu treffen.

7. Die thermische und/oder photochemische Decarbonylierung der Verbindungsklassen **3** und **4** tritt bevorzugt bei elektronenreichen Zweikern-Systemen auf, welche die resultierenden $\text{M}=\text{M}$ -“Doppelbindungen” stabilisieren. Hieraus folgt, dass die Anwesenheit π -gebundener Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden die CO-Abspaltung fördert, welche die Komplexe **5** (auch Rh statt Co) ergibt. Der letztgenannte Strukturtyp wird bei den entsprechenden C_5H_5 -Derivaten nur in Ausnahmefällen verifiziert und verläuft dort nicht so übersichtlich [20b,25].

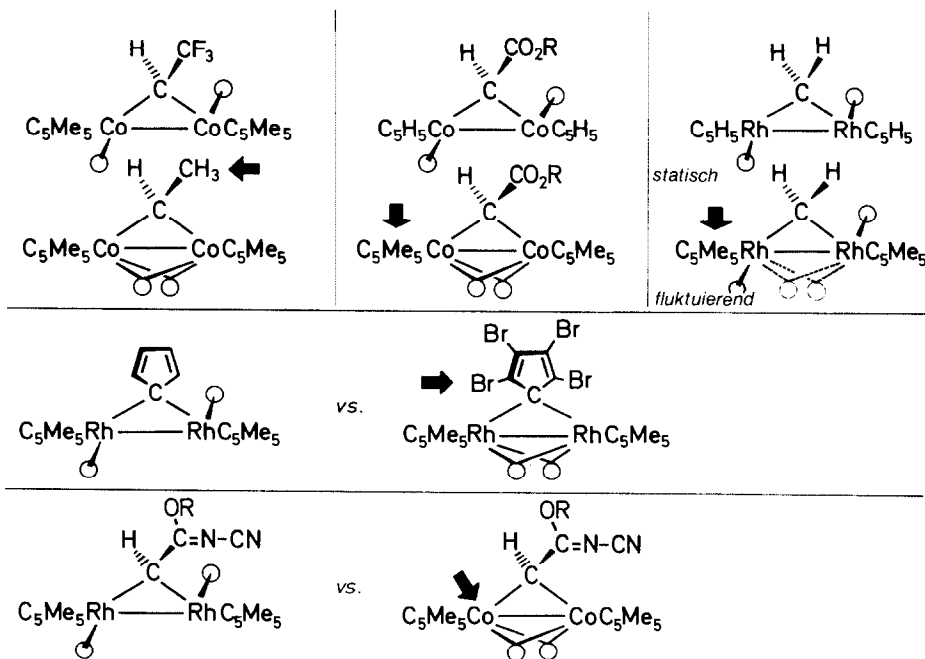


Fig. 1. Beispiele zur Konstitutionskontrolle von Dimetallacyclopropanen.

Figur 1 illustriert die hier diskutierte Konstitutionskontrolle der Dimetallacyclopropane durch elektronische (oben), sterische (Mitte) und metallbedingte Effekte (unten) anhand besonders auffälliger Beispiele im Cobalt/Rhodium-System. Die vorgenommenen Veränderungen am jeweiligen Referenzmolekül sind mit einem Pfeil gekennzeichnet; der Übersichtlichkeit wegen sind die CO-Gruppen durch Kreise symbolisiert.

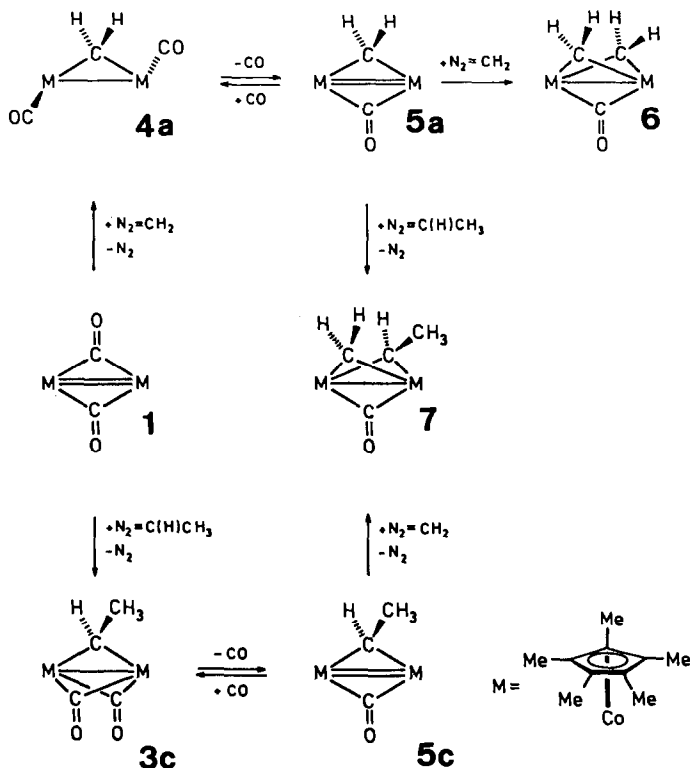
III. Die konsekutive Carben-Addition an Metall-Metall-Doppelbindungen: Aufbau mehrfach Alkylden-verbrückter Systeme

Im Fall der Cobalt-Verbindungen ist der Strukturtyp 5 durch thermische Decarbonylierung der Vorstufen 3 oder 4 übersichtlich erreichbar (Schema 1). Diese Spezies besitzen wieder eine formale Metall-Metall-Doppelbindung, die im Falle des auch anderweitig erhältlichen, röntgenographisch untersuchten Derivats 5a nachweislich erheblich kürzer ist (232.0 pm) als übliche Cobalt-Cobalt-„Einfachbindungen“ (ca. 250 pm; z.B. 4a)*. Somit boten sich insbesondere die einfachen Derivate 5a und 5c für konsekutive Carben-Additionen an. Auf diese Weise sollten mehrfach Alkylden-verbrückte Komplexe geradlinig erreichbar sein, wofür in der Organorhodium-Chemie ein Präzedenzfall existiert [4,10]. Mehrere Methylen-Brücken aufweisende Komplexe sind ansonsten selten zu findende Zufallsprodukte [26,27].

* Eine einfache Korrelation zwischen MM-Bindungslängen und formalen Bindungsordnungen ist jedoch nicht möglich, vgl. W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, J. Organomet. Chem., im Druck.

Versetzt man Lösungen von **5a** und **5c** in Tetrahydrofuran mit Diazoethan (**2c**) bzw. mit Diazomethan (**2a**), so bildet sich in beiden Fällen der Bis(μ -alkyliden)-Komplex **7** in 91% Ausbeute (Schema 2); den Bis(μ -methylen)-Komplex **6** gewinnt man analog durch Umsetzung von **5a** mit Diazomethan. Die IR-Daten (Tab. 1)

SCHEMA 2



weisen den Verbindungen die dreifach verbrückte Struktur zu wie sie auch bei der entsprechenden Rhodium-Verbindung (μ -CH₂)[μ -C(C₆H₅)₂](μ -CO)[(η^5 -C₅Me₅)-Rh]₂ angetroffen wird [4,10]. Ausgehend von **5c** und Diazoethan (**2c**) ist das Bis(μ -ethyliden)-Derivat **8** erhältlich, das bei der Thermolyse im wesentlichen in **1** und Buten(2) gespalten wird [19,28].

Ein ¹H-NMR-Spektrum konnte nur von der Verbindung **7** aufgenommen werden, da bei der Vermessung von **6** und **8** der Kernspin des Metalls ($I = 7/2$) einen störenden Einfluss ausübte und zu einer starken Signalverbreiterung führte. Bei **7** tritt für die zehn chemisch äquivalenten Methyl-Gruppen ein Singulett bei δ 1.63, für die Ethyliden-Brücke ein Dublett bei δ 2.18 bzw. ein Quartett bei δ 5.95 mit ³J(H,H) 7.2 Hz auf, während die Methylen-Brücke zwei AX-Dubletts bei δ 6.00 und 7.08 (²J(H,H) 3.3 Hz) ergibt (Toluol-*d*₈; 25°C). Versuche zur Einführung einer dritten CH₂-Funktion in den Komplex **6** durch erneute Decarbonylierung und anschließende Behandlung mit Diazomethan scheiterten bisher an der geringen Temperaturbeständigkeit dieser Verbindung. Bereits längeres Stehenlassen einer Lösung von **6** bei Raumtemperatur liefert unter hauptsächlichlicher Bildung von Ethylen (2 × CH₂) das Komplexedukt **1** [28,29]. Über Zweikernkomplexe mit konstitutionell

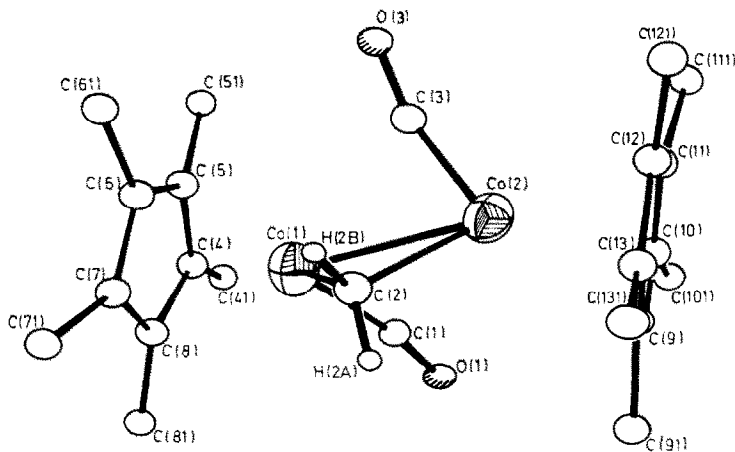


Fig. 2. Ein einzelnes Molekül von **4a**.

unterschiedlichen Alkylden-Brücken berichtete unlängst auch die Arbeitsgruppe Knox [30]. Einen weiteren chemischen Beleg für die koordinative Unsättigung der Co-Co-Bindungen von **5a** und **5c** bietet die reversible CO-Aufnahme, die in THF-Lösung unter Normalbedingungen (25°C, 1 atm) in Minutenfrist abgeschlossen ist und dabei reines **4a** bzw. **3c** ergibt. Auch die SO₂-Addition verläuft rasch [11,31].

IV. Kristall- und Molekülstruktur

Zum endgültigen Strukturbeweis für die Verbindungsklasse **4** wurde das einfachste Derivat **4a** exemplarisch einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Diese Verbindung ist kristallchemisch durch die folgenden Daten charakterisiert: monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/c$; a 966.9(4), b 1688.2(7), c 1419.9(6) pm; β 109.86(3)°; $Z = 4$; Dichte (ber.) 1.31 g cm⁻³; V 2.180 × 10⁹ pm³; lin. Absorpt.Koeff.: μ 15.33 cm⁻¹; Drehachse c ; t_{opt} 0.131 cm; systemat. Auslöschungen: $0k0$ ($k = 2n + 1$), $h0l$ ($l = 2n + 1$). Es wurden 1675 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe aufgenommen ($2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; Mo-K α -Strahlung; AED Syntex). Die Struktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst. Die H-Atome wurden mittels des Programmes H-FIX festgelegt. Die Übereinstimmungsfaktoren betragen $R_{\text{iso}} = 0.11$ und $R_{\text{aniso}} = 0.051$. Tab. 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie einige besten Ebenen*.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, gehört **4a** dem Strukturtyp der Dimetallacyclopropane an [19]. Die beiden terminalen CO-Liganden nehmen bezüglich der Co(1),C(2), Co(2)-Ebene *trans*-Positionen ein und stehen auf dieser nahezu senkrecht. Die beiden zentrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind praktisch

* Die Atomkoordinaten sowie weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 484, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mithilfe des Programms SHELXTL; Details: H. Pfisterer, Dissertation, Universität Heidelberg 1983.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE STRUKTURDATEN DER μ -METHYLEN-COBALT-VERBINDUNG 4a^a*Bindungslängen (pm)*

Co(1)–Co(2)	250.2(2)	C(4)–C(41)	151.3(12)
Co(1)–C(2)	190.7(10)	C(5)–C(51)	151.9(11)
Co(2)–C(2)	194.3(8)	C(6)–C(61)	156.1(12)
Co(1)–C(1)	169.9(9)	C(7)–C(71)	151.6(10)
Co(2)–C(3)	173.3(9)	C(8)–C(81)	151.6(10)
C(1)–O(1)	117.0(11)	C(9)–C(91)	153.0(11)
C(3)–O(3)	115.0(10)	C(10)–C(101)	150.3(13)
C(2)–H(2A)	96.0(-) ^b	C(11)–C(111)	148.2(11)
C(2)–H(2B)	96.0(-) ^b	C(12)–C(121)	150.2(10)
Co(1)–C(4)	215.3(9)	C(13)–C(131)	153.0(12)
Co(1)–C(5)	211.7(8)	C(4)–C(5)	142.4(10)
Co(1)–C(6)	208.8(7)	C(5)–C(6)	144.1(12)
Co(1)–C(7)	208.6(9)	C(6)–C(7)	142.0(12)
Co(1)–C(8)	211.0(9)	C(7)–C(8)	140.3(11)
Co(2)–C(9)	210.2(10)	C(4)–C(8)	140.2(12)
Co(2)–C(10)	207.8(10)	C(9)–C(10)	139.8(12)
Co(2)–C(11)	211.7(8)	C(10)–C(11)	145.8(12)
Co(2)–C(12)	215.5(7)	C(11)–C(12)	140.5(11)
Co(2)–C(13)	211.5(9)	C(12)–C(13)	141.2(11)
		C(9)–C(13)	143.3(11)

Bindungswinkel (°)

Co(1)–C(2)–Co(2)	81.0(3)	Co(2)–C(3)–O(3)	167.1(8)
Co(1)–Co(2)–C(2)	48.9(3)	C(1)–Co(1)–Co(2)	74.7(4)
Co(2)–Co(1)–C(2)	50.1(3)	C(3)–Co(2)–Co(1)	75.9(3)
H(2A)–C(2)–H(2B)	109.5(-)	C(1)–Co(1)–C(2)	94.5(5)
Co(1)–C(1)–O(1)	166.6(10)	C(3)–Co(2)–C(2)	96.6(4)

*Ebenen, Beste Ebenen und Interplanarwinkel (°)^c**Ebene A*

Atom	Co(1)*	Co(2)*	C(2)*	C(3)	C(1)
Abstand v.d. Ebene	0.0	0.0	0.0	155.7	–154.49

Ebene B

Atom	Co(1)*	C(1)*	O(1)*	Co(2)	C(2)	C(3)
Abstand v.d. Ebene	0.0	0.0	0.0	–5.3	135.0	–116.76

Ebene C

Atom	Co(2)*	C(3)*	O(3)*	Co(1)	C(2)	C(1)
Abstand v.d. Ebene	0.0	0.0	0.0	–17.29	125.4	–124.93

Ebene D

Atom	C(4)*	C(5)*	C(6)*	C(7)*	C(8)*	Co(1)
Abstand v.d. Ebene	0.98	–1.1	0.83	–0.23	–0.47	–173.11

Ebene E

Atom	C(9)*	C(10)*	C(11)*	C(12)*	C(13)*	Co(2)
Abstand v.d. Ebene	–1.14	0.59	0.2	–0.91	1.27	173.29

Ebene A–Ebene B	109.8
Ebene A–Ebene C	66.9
Ebene B–Ebene C	43.3
Ebene A–Ebene D	65.3
Ebene A–Ebene E	65.0
Ebene D–Ebene E	0.7

^a Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). ^b Mit Hilfe des Programmes H-FIX angenommener Wert. ^c Abstände in pm. Eine Ebene definierende Atome sind mit * gekennzeichnet.

TABELLE 5

STRUKTURVERGLEICH EINFACHER μ -ALKYLIDEN-KOMPLEXE VOM TYP 4

Verbindung	Abstände (pm)		Winkel (°) Co-C-Co'
	(Co-CRR')	(Co-Co)	
$(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (4a)	190.7(10)/194.3(8)	250.2(2)	81.0(3)
$(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (4a-Rh)	202.6(8)	267.2(1)	82.5(4)
$(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$ [20b]	192.0(2)/192.5(2)	249.7(1)	81.02(9)
$(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$	205.0(1) ^a	266.2(1) ^a	81.0(1) ^a
$(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2$ (5a) [20d]	190.9(9)	232.0(1)	74(-)
<i>Zum Vergleich:</i>			
$(\mu\text{-CO})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2$ [33]	185.1(10)	233.8(2)	78.4(5)

^a Neutronenbeugung; übrige Daten aus Röntgenstrukturanalysen.

koplanar (Interplanarwinkel 0.7°). Die durch die beiden Metallatome und die fast symmetrische Methylen-Brücke definierte Dreiringgeometrie ist mit jener des Methylcyclopentadienyl-Derivats nahezu identisch, während die analogen Rhodium-Verbindungen erwartungsgemäss längere Metall-Metall- und Metall-Kohlenstoffbindungen aufweisen (Tab. 5). Obwohl Metall-Metall-Abstände von Komplexverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung und Konstitution nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar und mit Bindungsordnungen korrelierbar sind [32], weist die mit der Carbonylierung von **5a** einhergehende drastische Aufweitung des Co-Co-Abstandes von 232.0(1) pm in **5a** [20d] auf 250.2(2) pm in **4a** auf eine weitgehende Angleichung an eine "Einfachbindung" hin. Praktisch unberührt von dieser geometrischen Veränderung bleiben die Co-C(Methylen)-Abstände (190.9 [20d] bzw. 192.5 pm; Tab. 5). Der Cobalt-Cobalt-Abstand im Dimetallacyclopropan **4a** ist ferner beträchtlich länger (Δd 16 pm) als jener des Komplexedukts **1** (238.0(2) pm; [33]). Diese Abstandsaufweitung zwischen den beiden Cobaltatomen kann nur so erklärt werden, dass der "Doppelbindungscharakter" der Verbindung **1** durch die Addition der CH_2 -Einheit verlorengegangen ist (Schema 1). Denselben Effekt begegnet man bei der Carbonylierung des ebenfalls eine Metall-Metall-Doppelbindung aufweisenden μ -Methylen-Komplexes **5a** (Schema 2).

V. Schlussbemerkung

Mit der vorliegenden Arbeit wurde das Anwendungsgebiet der bisher besten Synthesemethode für μ -Methylen-Komplexe nochmals erweitert. Die neuen Cobalt-Komplexe lassen die Aufstellung von Konstitutionsregeln zu, mit deren Hilfe die Ligandenanordnung in verwandten Spezies dieser Verbindungsklasse abschätzbar ist. Im Gegensatz zu den Rhodium-Derivaten gleicher Stöchiometrie unterliegen die hier beschriebenen Cobalt-Verbindungen der thermischen Decarbonylierung, welche übersichtlich zur erneuten Aufnahme von Carben-Brücken bereite Komplexe ergibt. Den Vorzug des hier beschriebenen Verfahrens sehen wir in der schrittweisen Einführung gleicher oder verschiedenartiger Alkyliden-Brücken in Zweikernkomplexe, wobei im Unterschied zu anderen Methoden die hohen Gesamtausbeuten, die einfache Aufarbeitung der Produkte sowie das übersichtliche Baukastenprinzip dieser Methode besonders vorteilhaft sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der früher beschriebenen Arbeitstechnik durchgeführt [34]. Wegen der ausgeprägten Oxidationsempfindlichkeit des Cobalt-Komplexes **1** ist bei seiner Handhabung auf strengen Luftausschluss zu achten. Die Synthese von **1** im 4g-Massstab erfolgte ausgehend von der einkernigen Vorstufe ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Co(CO)₂ (Me = CH₃; [35]) nach Lit. [11,33]. Für den Umgang mit den Diazo-Verbindungen **2a–2l** sei auf die anderenorts gemachten Ausführungen verwiesen [36,37]. Explosive und/oder leicht zersetzliche Diazoalkane (**2a–2e,2i**) wurden in Lösung bereitete und nach ihrer Synthese alsbald verarbeitet. Folgende Darstellungsmethoden wurden angewandt: Diazomethan (**2a**) [38], 1,1,1-Trifluordiazomethan (**2b**) [39], Diazoethan (**2c**) [40], 2-Diazopropan (**2d**) [41], 1-Diazo-n-butan (**2e**) [42], *N*-Cyano- α -diazoacetimidensäure-ethylester (**2f**) [43], Diazomalonsäure-diethylester (**2h**) [44], Diazocyclopentadien (**2i**) [45], Tetrachlordiazocyclopentadien (**2k**) [46], 9-Diazo-fluoren (**2l**) [47], Diphenyldiazomethan (**2m**) [48], Diphenyl(silberdiazomethyl)phosphinoxid (**2n**) [49]. Diazoessigsäure-ethylester (**2g**) war ein Präparat der Fa. Merck, Darmstadt; es wurde vor Gebrauch vakuumdestilliert.

1. (μ -Methylen)bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**4a**)

Eine auf ca. -80°C abgekühlte Lösung von 1.00 g (2.3 mmol) **1** in 350 ml Diethylether wird unter kräftigem Rühren mit 10 ml einer auf dieselbe Temperatur vorgekühlten ethanolfreien, ca. 1 M etherischen Lösung von Diazomethan (**2a**) im Überschuss versetzt. Unter sofort einsetzender, heftiger Gasentwicklung nimmt die anfangs tiefgrüne Lösung zuerst einen grünbraunen und anschließend einen rotvioletten Farbton an. Nach 10 min lässt man auf 0°C erwärmen und dampft bei dieser Temperatur das Lösungsmittel sowie überschüssiges **2a** im Ölpumpenvakuum ab. Das zurückbleibende dunkelgrüne Pulver wird bei 25°C in ca. 90 ml n-Pentan aufgenommen, rasch (!) filtriert und durch Abkühlen auf -80°C zur Kristallisation gebracht. Nach Trocknen im Hochvakuum ist **4a** analysenrein. Ausb. 1.02 g (97%). Rautenförmige, violette, metallisch glänzende, luftbeständige Kristalle, die bei $215\text{--}218^\circ\text{C}$ in der abgeschmolzenen Kapillare schmelzen. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Elementaranalyse: Gef.: C, 60.26; H, 7.04; Co, 25.57; N, 0.05; C₂₃H₃₂Co₂O₂ (438.41) ber.: C, 60.27; H, 7.04; Co, 25.71; N, 0.00%. Molmasse 438 (FD-Massenspektrum, Toluol).

2. [μ -1.1.1-Trifluorethyliden(2)]bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**4b**)

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) reinem, kristallinem **1** in 25 ml Tetrahydrofuran wird unter kräftigem Rühren bei -80°C mit einer etherischen Lösung (40 ml) von überschüssigem, aus 3.50 g (25.8 mmol) [CF₃CH₂NH₃]Cl frisch bereitetem **2b** versetzt und anschließend binnen 20 min auf Raumtemperatur erwärmt. Ab ca. -40°C erfolgt eine Farbveränderung der Lösung von tiefgrün nach rotbraun. Nach 30 min engt man die klare Lösung im Vakuum zur Trockne ein, extrahiert den braunen, mikrokristallinen Rückstand mit insgesamt 80 ml n-Pentan, engt das filtrierte Extrakt auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein und überlässt es dann bei $-35\text{--}78^\circ\text{C}$ der Kristallisation. Die schwarzbraunen, matten Spiesse werden im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen und erneutes Abkühlen der Mutterlauge ist weiteres Produkt gewinnbar. Gesamtausbeute 468 mg (89%). Begin-

nende Zersetzung ab 109°C unter Grünfärbung (kein Schmelzpunkt bis 250°C). Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Elementaranalyse: Gef.: C, 54.35; H, 6.20; Co, 22.18; F, 10.81; $C_{24}H_{30}Co_2F_3O_2$ (526.43) ber.: C, 54.77; H, 5.94; Co, 22.44; F, 10.85%. Molmasse 536 (massenspektrometrisch).

3. $(\mu\text{-Ethyliden})\text{bis}[(\mu\text{-carbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}](\text{Co-Co})$ (**4c**)

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C (Aceton/Trockeneis-Bad) unter kräftigem Rühren mit 20 ml einer etherischen, ca. 0.2 M Lösung von Diazoethan (**2c**) versetzt; die anfangs tiefgrüne Lösung färbt sich unter heftiger N_2 -Entwicklung binnen 1 min olivbraun. Man erwärmt langsam (ca. 30 min) auf Raumtemperatur und zieht die flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum ab. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, dessen Etherextrakt (ca. 40 ml) bei -80°C der Kristallisation überlassen wird. Die Ausbeute der braunschwarzen, metallisch glänzenden Kristalle beträgt 435 mg (81%). **4c** ist mit olivbrauner Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut bis sehr gut löslich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 60.88; H, 7.25; Co, 24.98; $C_{24}H_{34}Co_2O_2$ (472.44) ber.: C, 61.02; H, 7.26; Co, 24.96%. Molmasse 472 (FD-Massenspektrum, Toluol).

4. $[\mu\text{-Propyliden}(2)]\text{bis}[(\mu\text{-carbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}](\text{Co-Co})$ (**3d**)

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird im Aceton/Trockeneis-Kältebad abgekühlt und dann mit 15 ml einer frisch bereiteten, ca. 0.2 M etherischen Lösung von 2-Diazopropan (**2d**) versetzt, wobei unter heftiger Gasentwicklung (N_2) eine rasche Farbänderung von grün nach olivbraun eintritt. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen, zieht das Solvens unter vermindertem Druck ab und entfernt überschüssiges **2d** im Ölpumpenvakuum. Der braune Rückstand wird zur Reinigung aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1) umkristallisiert. Ausb. 475 mg (96%). Olivgrüne, metallisch glänzende Kristalle, die sich in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran mit brauner Farbe gut lösen.

Elementaranalyse: Gef. C, 61.49; H, 7.39; Co, 24.39; $C_{25}H_{36}Co_2O_2$ (486.43) ber.: C, 61.73; H, 7.46; Co, 24.24%. Molmasse 486 (FD-Massenspektrum, Toluol).

5. $[\mu\text{-n-Butyliden}(1)]\text{bis}[(\mu\text{-carbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}](\text{Co-Co})$ (**3e**)

Darstellung und Isolierung dieser Verbindung erfolgen wie für **3c** beschrieben. Ausb. quantitativ.

6. $[\mu\text{-}(N\text{-Cyanimino})\text{ethoxymethylen}]\text{bis}[(\mu\text{-carbonyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}](\text{Co-Co})$ (**3f**)

Eine Lösung von 222 mg (0.5 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 69 mg (0.50 mmol) der Diazoverbindung **2f** versetzt. Die intensiv grüne Lösung verfärbt sich dabei im Verlaufe von ca. 30 min nach braun, während gleichzeitig Gasentwicklung (N_2) zu beobachten ist. Anschliessend engt man die Reaktionslösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein und kristallisiert den festen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether bei -35°C um. Ausb. 208 mg (75%). Graubraunes, an der Luft kurzzeitig haltbares Pulver, das sich ab 170°C unter Dunkelfärbung zersetzt (kein Schmelzpunkt bis 250°C). Praktisch unlöslich in

n-Pentan, mässig löslich in Diethylether, sehr gut löslich in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran.

Elementaranalyse: Gef.: C, 58.49; H, 6.58; Co, 21.20; N, 5.10; $C_{22}H_{36}Co_2N_2O_3$ (555.47) ber.: C, 58.49; H, 6.55; Co, 21.23; N, 5.05%. Molmasse 526 ($[M - CO]^+$; EI-Massenspektrum).

7. *(μ -Ethoxycarbonylmethylen)bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (3g)*

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei $-70^\circ C$ mit 1 ml (Überschuss) Diazoessigsäure-ethylester (**2g**) versetzt. Die anfangs grüne Lösung verfärbt sich unter heftiger N_2 -Entwicklung innerhalb 1–2 min braunrot. Man erwärmt auf Raumtemperatur und zieht sodann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Es verbleibt ein öliges Rückstand, der zur Entfernung von überschüssigem **2g** kurze Zeit im Hochvakuum getrocknet wird. Der so erhaltene feste Rückstand wird aus n-Pentan bei $-35^\circ C$ umkristallisiert. Ausb. 511 mg (89%). Braunrote, metallisch glänzende Kristalle, die sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut lösen. Die Lösungen sind sehr oxidationsempfindlich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 58.62; H, 6.87; Co, 21.95; $C_{25}H_{36}Co_2O_4$ (530.44) ber.: C, 58.87; H, 6.84; Co, 22.23%. Molmasse 530 (FD-Massenspektrum, Toluol).

8. *[μ -Bis(ethoxycarbonyl)methylen]bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (3h)*

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei $-70^\circ C$ tropfenweise mit der exakt stöchiometrischen Menge (0.16 ml; 1.0 mmol) **2h** versetzt. Bei dieser Temperatur tritt noch keine Reaktion ein. Beim Erwärmen tritt ab ca. $0^\circ C$ eine langsame Farbänderung von grün nach braun ein. Man lässt noch ca. 2 h bei Raumtemperatur rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Dabei verbleibt ein fester Rückstand, der aus Diethylether umkristallisiert wird. Ausb. 584 mg (91%). Schwarze, kubische, im festen Zustand luftstabile Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind. Die Lösungen sind oxidationsempfindlich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 57.55; H, 6.65; $C_{28}H_{40}Co_2O_6$ (602.53) ber.: C, 57.81; H, 6.69%. Molmasse 602 (FD-Massenspektrum, Toluol).

9. *[μ, η^1 -Cyclopentadien(1.3)-yliden(2)]bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (3i)*

Zu einer Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **1** in 40 ml Tetrahydrofuran gibt man bei $-78^\circ C$ eine benzolische Lösung von überschüssigem tosylazid-freiem Diazocyclopentadien (**2i**). Die anfangs grüne Lösung nimmt sofort nach Zugabe der Diazoverbindung einen braunen Farbton an. Nachdem man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet, um überschüssiges **2i** abzudampfen. Der Rückstand wird direkt aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 475 mg (86%). Feine, schwarze, metallisch glänzende Kristalle, die sich ab $168^\circ C$ unter Grünfärbung zersetzen. Gut löslich in Methylenchlorid und Tetrahydrofuran.

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.74; H, 6.78; Co, 23.14; $C_{27}H_{34}Co_2O_2$ (508.43) ber.: C, 63.79; H, 6.62; Co, 23.19%. Molmasse 508 (FD-Massenspektrum, Toluol).

10. (μ -Tetrachlorocyclopentadienyliden)bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**3k**) und [μ -Fluorenyliden(9)]bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**3l**)

Beide Verbindungen wurden unter sinngemässer Anwendung der für **3h,i** angegebenen Vorschriften in 89 bzw. 93% Ausbeute synthetisiert.

11. (μ -Carbonyl)(μ -methylen)bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co=Co) (**5a**)

Eine Lösung von 250 mg (0.55 mmol) **4a** in 50 ml Tetrahydrofuran wird in einem 100 ml-Schlenkkolben mit Intensivkühler solange unter Rückfluss gekocht, bis die CO-Abspaltung vollständig ist (IR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs). Spült man die Apparatur gelegentlich mit N₂, so ist in der Regel nach 7–10 h vollständiger Umsatz erreicht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibt ein fester Rückstand, der aus Methylenchlorid/Diethylether (1/5 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Ausb. 195 mg (78%). Dunkelblaue, metallisch glänzende Kristalle, die mit intensiv blauer Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind. Die Lösungen sind überaus oxidationsempfindlich.

Elementaranalyse: Gef. C, 61.42; H, 7.46; Co, 27.15; C₂₂H₃₂Co₂O (430.43) ber.: C, 61.40; H, 7.50; Co, 27.39%. Molmasse 430 (FD-Massenspektrum, Toluol).

12. (μ -Carbonyl)(μ -ethyliden)bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co=Co) (**5c**)

Eine Lösung von 236 mg (0.5 mmol) **3c** in 50 ml Tetrahydrofuran wird in einem 100 ml-Schlenkkolben mit Intensivkühler unter Rückfluss erhitzt. Die anfangs olivbraune Lösung färbt sich langsam rotviolett, während gleichzeitig CO-Entwicklung zu beobachten ist. Eine raschere CO-Abspaltung wird durch gelegentliches Spülen der Apparatur mit N₂ erreicht. Nach Beendigung der Reaktion (IR-spektroskopische Verfolgung der Decarbonylierung) lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den verbleibenden festen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (3/5 Vol.-Teile) um. Ausb. 209 mg (84%). Blauschwarze, metallisch glänzende Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme von n-Pentan gut löslich sind. Die Lösungen sind extrem oxidationsempfindlich.

Elementaranalyse: Gef. C, 62.11; H, 7.69; C₂₃H₃₄Co₂O (444.39) ber.: C, 62.17; H, 7.71%. Molmasse 444 (FD-Massenspektrum, Toluol).

13. (μ -Carbonyl)(μ -diphenylmethylen)bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co=Co) (**5m**)

Eine Lösung von 245 mg (0.55 mmol) reinem, kristallinem **1** und 140 mg (0.72 mmol) Diphenyldiazomethan (**2m**) in 50 ml Tetrahydrofuran wird 20 h unter Rückfluss gekocht. Unter mässiger CO-Entwicklung verändert sich hierbei die Lösungsfarbe von tiefgrün nach braun. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Vakuum eingedampft und der braune, feste Rückstand aus einer möglichst konzentrierten Methylenchlorid/Diethylether-Lösung (1/7 Vol.-Teile) bei –35/–78°C umkristallisiert. Ausb. 158 mg (49%). Violettschwarze, metallisch glänzende Kristalle, die in der abgeschmolzenen Kapillare ab 120°C sintern und bei 258°C teilweise schmelzen. Mit rötlich-violetter Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran; die Lösungen sind oxidationsempfindlich.

Elementaranalyse: Gef. C, 70.63; H, 6.78; Co, 20.18; O, 3.03; C₃₄H₄₀Co₂O

(582.61) ber.: C, 70.10; H, 6.92; Co, 20.25; O, 2.75%. Molmasse 582 (FD-Massenspektrum, Toluol).

14. (μ -Diphenylphosphorylmethylen)bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (**4n**)

Zu einer Lösung von 246 mg (0.56 mmol) **1** in 30 ml Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur 196 mg (0.56 mmol) des kristallinen Phosphoryldiazoalkans **2n** in 5 ml Methylenchlorid unter kräftigem Rühren zugegeben. Es erfolgt zunächst keine sichtbare Reaktion. Lässt man anschliessend 48 h rühren, so verfärbt sich die anfangs grüne Lösung allmählich nach rotbraun; gleichzeitig fällt ein beträchtlicher Anteil an Zersetzungsprodukten aus. Nach Beendigung der Reaktion (IR-spektroskopische Verfolgung der $\nu(\text{CO})$ -Bandenintensitäten) filtriert man von ungelösten Feststoffen ab, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den verbleibenden festen Rückstand aus n-Pentan bei -35°C um. Ausb. 176 mg (61%). Rotbraune, metallisch glänzende Oktaeder, die bei 179 – 180°C in der abgeschlossenen Kapillare schmelzen. **4n** ist mit rotbrauner Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich.

Elementaranalyse: Gef. C, 63.55; H, 6.55; Ag, 0.08; Co, 44.79; N, 0.00; P, 4.73; $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{Co}_2\text{O}_3\text{P}$ (658.51) ber.: C, 63.84; H, 6.26; Ag, 0.00; Co, 44.75; N, 0.00; P, 4.70%. Molmasse 658 (FD-Massenspektrum, Toluol).

15. (μ -Carbonyl)bis(μ -methylen)bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (**6**)

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **5a** in 70 ml Tetrahydrofuran wird auf 0°C abgekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit insgesamt 10 ml einer etherischen, ca. 1 M Lösung von **2a** versetzt. Es setzt sofort eine Reaktion ein, die sich in einer heftigen, von einer Farbänderung von violett nach braunrot begleiteten N_2 -Entwicklung bemerkbar macht. Man lässt 30 min bei 0°C rühren, erwärmt dann langsam auf Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Der feste Rückstand wird aus Methylenchlorid/Diethylether bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 432 mg (92%). Braunes, mikrokristallines Pulver, das sich bei 142°C in der abgeschmolzenen Kapillare zu zersetzen beginnt. Mit braunroter Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, mässig löslich in n-Pentan und Diethylether. Die Lösungen sind sehr oxidationsempfindlich.

Elementaranalyse: Gef. C, 62.09; H, 7.25; Co, 26.39; $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{O}$ (444.43) ber.: C, 62.17; H, 7.21; Co, 26.53%. Molmasse 444 (FD-Massenspektrum, Aceton).

16. (μ -Carbonyl)(μ -ethyliden)(μ -methylen)bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co) (**7**)

Eine Lösung des μ -Methylen-Komplexes **5a** (430 mg; 1.0 mmol) in 70 ml Tetrahydrofuran wird bei -70°C mit überschüssigem Diazoethan (**2c**) versetzt, auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 15 min Rühren eingedampft (Ölpumpenvakuum). Bei der Umkristallisation des Rückstandes aus n-Pentan/Diethylether erhält man **7** in einer Ausbeute von 91% (425 mg). Braunschwarze, metallisch glänzende Kristalle, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei 170 – 175°C zersetzen. Sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran, mässig löslich in n-Pentan, Diethylether.

Elementaranalyse: Gef. C, 63.00; H, 7.97; Co, 25.33; $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}$ (458.42) ber.: C, 62.88; H, 7.92; Co, 25.71%. Molmasse 458 (FD-Massenspektrum, Toluol).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG sowie der Fa. Messer-Griesheim schulden wir Dank für die stets gewährte grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten über Übergangsmetall-Methylen-Komplexe. Herrn Prof. Dr. M. Regitz (Universität Kaiserslautern) danken wir für die freundliche Überlassung der Diazoalkane **2f** und **2n**.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, Ch. Bauer, B. Koumbouris, H. Pfisterer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 193; vgl. A.D. Clauss, P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) C31; N.M. Boag, M. Green, R.M. Mills, G.N. Pain, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 1171.
- 3 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C21.
- 4 Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C13.
- 5 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 6 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 7 Ch. Bauer, E. Guggolz, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 212; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 434.
- 8 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 9 W.A. Herrmann und J.M. Huggins, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 396.
- 10 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 11 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 12 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C18.
- 13 W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 14 W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 15 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, Ch. Bauer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 815.
- 16 P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C12.
- 17 Methylen-Addition an Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Hauptgruppenliganden und Übergangsmetallen: (a) W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363; (b) M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeier, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 315; (c) W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt und A. Schäfer, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 18 Methylen-Addition an Metall-Metall-Einfachbindungen (neue Beispiele): K.A. Azam, A.A. Frew, B.R. Lloyd, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 614; I.R. McKeer und M. Cowie, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L107.
- 19 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65; (c) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319.
- 20 Neuere Arbeiten über μ -Alkyliiden-Cobalt-Komplexe vgl. Ref. 6,11,13,14 sowie: (a) K.H. Theopold und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2489; (b) K.H. Theopold und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 464; (c) K.H. Theopold und R.G. Bergman, *Organometallics*, 1 (1982) 1571; (d) T.R. Halbert, M.E. Leonowicz und D.J. Maydonovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5102.
- 21 (a) W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1077; (b) W.A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C17.
- 22 M. Creswick, I. Bernal, W.A. Herrmann und I. Steffl, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1377.

- 23 W.A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1128.
- 24 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, unveröffentlichte Ergebnisse 1980/82.
- 25 W.A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 911.
- 26 G. Wilkinson und M.B. Hursthouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4128; R.A. Anderson, R.A. Jones, G. Wilkinson, K.M.A. Malik und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 865.
- 27 R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M.A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1771.
- 28 Diplomarbeit A. Schäfer, Universität Frankfurt 1983.
- 29 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 30 M. Cooke, D.L. Davies, J.E. Guerschais, S.A.R. Knox, K.A. Mead, J. Roué und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 862.
- 31 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 32 (a) I. Bernal, J.D. Korp, M.G. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321 und dort zit. Lit.; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345.
- 33 R. Ginsburg, L.M. Cirjak und L.F. Dahl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 468; *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940.
- 34 (a) Vgl. W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 63; (b) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1799 ff., Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 35 Vgl. M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 36 M. Regitz: *Diazoalkane - Eigenschaften und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 37 W.A. Herrmann, *Habilitationsschrift*, Universität Regensburg 1978.
- 38 Th. J. De Boer und H.J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73 (1954) 229; *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, (1963) 250.
- 39 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1458.
- 40 E.A. Werner, *J. Chem. Soc.*, 115 (1919) 1093.
- 41 S.D. Andrews, A.C. Day, P. Raymond und M.C. Whiting, *Org. Synth.*, 50 (1970) 27; A.C. Day und M.C. Whiting, *Org. Synth.*, 50 (1970) 3.
- 42 W. Kirmse und H.A. Rinkler, *Liebigs Ann. Chem.*, 707 (1967) 57.
- 43 B. Arnold und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 909; B. Arnold, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1980.
- 44 (a) M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.*, 48 (1969) 36; (b) B.W. Peace, F.C. Carman und D.S. Wulfman, *Synthesis*, (1971) 658.
- 45 M. Regitz und A. Liedhegener, *Tetrahedron*, 23 (1967) 2701; vgl. W.A. Herrmann und M. Huber, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3124.
- 46 F. Klages und K. Bott, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 735.
- 47 A. Schönberg, W.J. Awad und N. Latif, *J. Chem. Soc. [London] A*, (1951) 1368.
- 48 H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 49 (1916) 1928.
- 49 M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.*, 748 (1971) 207; M. Regitz, B. Weber und U. Eckstein, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 1002.