

*Journal of Organometallic Chemistry*, 262 (1984) 89–122  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

### XLVIII \*. ADDITION UND RINGSCHLUSS BEI REAKTIONEN VON $\alpha$ -KETODIAZOALKANEN MIT METALL–METALL-DOPPELBINDUNGEN DER METALLCARBONYL-REIHE: AUFBAU METALLACYCLISCHER STRUKTUREN

WOLFGANG A. HERRMANN \*, GANGOLF W. KRIECHBAUM \*\*, CHRISTINE BAUER,  
BASILE KOUMBOURIS

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

HEIKE PFISTERER, ERNST GUGGOLZ und MANFRED L. ZIEGLER

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

(Eingegangen den 29. August 1983)

#### Summary

The  $\alpha$ -diazoketones **2a–h,k,l** react with the dinuclear organorhodium complex **1** with elimination of dinitrogen and concomitant addition of their carbonyl-flanked carbene moieties upon the metal–metal double bond. The  $\mu$ -alkylidene complexes **3f–h** thus accessible, represent the final products; the trimethylsilyl derivative **3i** was synthesized for comparison. By contrast, the derivatives **3a–e,l** behave rather as IR-spectroscopically identified intermediates that, at room temperature, undergo rapid consecutive intramolecular cycloaddition reactions yielding the novel compounds **4a–e** and **5l**, respectively. Formation of **4a–e** results from nucleophilic attack of the keto groups of the bridging ligands upon one of the metal carbonyl units. This type of cyclization process comprises the construction of a new oxygen–carbon bond. The metallacyclic structures thus obtained have been elucidated in the cases of **4c** and **4e** by means of single crystal X-ray diffraction techniques and no longer obey the structural criteria of type-3  $\mu$ -alkylidene complexes. An internal experiment concurrently carried out by use of the diazoalkane **2e** furnished proof that the cyclization process occurred regioselectively: only the more nucleophilic keto-oxygen

\* XLVII. Mitteilung; Ref. 1.

\*\* Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843 (U.S.A.).

atom is subject to ring closure, whereas the oxygen atom of the ester carbonyl group does not participate in this reaction. The bis(acyl)methylene derivatives **3f–h** resist cyclization and retain their structures even at elevated temperatures (cf. boiling tetrahydrofuran). The carbocyclic diazo precursor **2k** (diazodimedone) requires more drastic conditions (boiling benzene) for the reaction with compound **1** to occur; here, the cycloadduct **5k** is formed following nitrogen elimination. According to a single crystal X-ray diffraction study, the ketocarbene fragment derived from **2k** has been added across the dinuclear metalcarbonyl core, finally acting as a bridging structural unit. In contrast to the cycloadducts **4a–e**, a new carbon–carbon bond is formed during the synthesis of **5k**. The dimetallacycle **5l** results from a two-step cyclo-elimination between the bisdiazalkane **2l** and the organorhodium compound **1**.

### Zusammenfassung

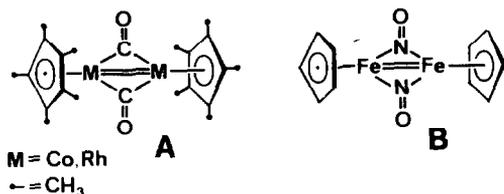
Die  $\alpha$ -Diazoketone **2a–h,k,l** reagieren mit dem zweikernigen Organorhodium-Komplex **1** unter Stickstoff-Eliminierung und Addition ihrer carbonylflankierten Carben-Bausteine an die Metall–Metall-Doppelbindung. Die so erreichbaren  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe **3f–h** sind in Substanz isolierbar; das Trimethylsilyl-Derivat **3i** wurde aus Vergleichsgründen synthetisiert. Die Derivate **3a–e,l** besitzen dagegen den Charakter IR-spektroskopisch nachweisbarer Zwischenstufen, welche bei Raumtemperatur rasch verlaufenden intramolekularen Cycloadditionsreaktionen unterliegen und dabei die isolierbaren Endprodukte **4a–e** und **5l** ergeben. Die Bildung von **4a–e** ist auf eine nucleophile Addition der Keto-Gruppen der Brückenliganden an eine der beiden Metallcarbonyl-Funktionen zurückzuführen. Diese Cyclisierung beinhaltet die Knüpfung einer neuen Sauerstoff–Kohlenstoff-Bindung; es entstehen metallacyclische, für die Derivate **4c** und **4e** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärte Strukturen, die den strukturchemischen Kriterien für  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe vom Typ **3** nicht mehr genügen. Ein mit dem Diazoalkan **2e** durchgeführtes internes Konkurrenzexperiment weist die Regiospezifität des Ringschlusses nach, dem ausschliesslich das stärker nucleophile Keto-Sauerstoffatom, nicht aber jenes der Ester-Carbonylgruppe unterliegt. Die Bis(acyl)methylen-Komplexe **3f–h** widersetzen sich dem konsekutiven Ringschluss und behalten selbst bei höheren Temperaturen (siedendes Tetrahydrofuran) ihre Konstitution bei. Das carbocyclische Derivat **2k** (Diazodimedon) erfordert für die Reaktion mit der Organometall-Komponente **1** drastischere Bedingungen (siedendes Benzol) und ergibt dann im Zuge der Stickstoff-Abspaltung das Cycloaddukt **5k**, welches nach Ausweis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse das addierte Ketocarbene-Fragment als verbrückenden Strukturbestandteil aufweist. Im Gegensatz zu den Cycloaddukten **4a–e** beinhaltet die Bildung von **5k** die Knüpfung einer neuen Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung. Das 1,3-Bisdiazoalkan **2l** ergibt in einer zweistufigen Cyclo-eliminierungsreaktion den neuen Dimetallacyclus **5l**.

---

### Einleitung

Die Carben-Addition an Metall–Metall-Doppelbindungen ist eine Standardreaktion für die Synthese von  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen. Ihre wichtigsten Vorteile sind leichte Zugänglichkeit der Edukte, milde Reaktionsbedingungen, übersichtlicher Reaktionsverlauf mit häufig quantitativer Produktausbeute, bequeme Aufarbeitung

der Zielverbindungen und grosse Substituentenvielfalt bei den Brückenliganden [2-6]. Besonders gut untersucht sind die zweikernigen Eisen-, Cobalt- und Rhodium-Komplexe **A** und **B**, die mit aliphatischen Diazoalkanen im Temperaturbereich  $-80 \dots 0^\circ\text{C}$  rasch die entsprechenden  $\mu$ -Methylen-Komplexe vom Typ **C** ergeben. An zahlreichen Beispielen erprobt, hat eine von den Hydrazon-Vorstufen



ausgehende Variante dieses Synthesepinzips jetzt auch einen ersten Zugang zu Derivaten mit alicyclischen Alkyliden-Brücken (Dimetallspirane) eröffnet [7,8]. Die Vielfalt so erreichbarer Methylen-Brücken ermöglichte durch systematische Variation der Brückensubstituenten auch die empirische Ermittlung jener elektronischer und sterischer Effekte, die sich auf die Konstitution der Metallcarbonyl-Gerüste in den Komplexen dieser Reihe niederschlagen. Dabei zeigte sich, dass elektronenschiebende und sterisch anspruchsvolle Substituenten sowohl in der Methylen-Brücke als auch in der übrigen Ligandsphäre allgemein die Carbonyl-Verbrückung im



Verbindungstyp **C** fördern, ohne dass dadurch die Integrität der Methylen-Brücken angetastet wird; darüber hinaus beeinflusst die Natur der Metallzentren die thermodynamisch begünstigte Konstitution dieser Dimetallacyclopropane [9,10]. In Abwesenheit weiterer Fremdliganden (z.B. Schwefeldioxid, Alkine) endeten bisher alle Umsetzungen von Diazoverbindungen der Aliphatenreihe mit zweikernige Metall-Metall-Doppelbindungen aufweisenden Komplexen auf der Stufe der  $\mu$ -Methylen-Derivate **C**. Wie in vorläufigen Mitteilungen gezeigt wurde [11,12], können carbonylf flankierte  $\mu$ -Alkyliden-Liganden intramolekulare Cyclisierungsprozesse nach sich ziehen, die zu anderweitig nicht erreichbaren oligocyclischen Organometall-Komplexen führen. Da sich solche Konsekutivreaktionen nicht auf Einzelbeispiele zu beschränken schienen, haben wir gezielt das Reaktivitätsmuster von ausgewählten  $\alpha$ -Ketodiazoalkanen gegenüber der Standardverbindung **1** abgetastet und dabei nicht nur neuartige Dimetallacyclen erhalten, sondern auch einen Einblick in ihre mehrstufige Bildungsweise gewonnen. Hierüber berichtet die vorliegende Arbeit.

## A. Präparative Ergebnisse

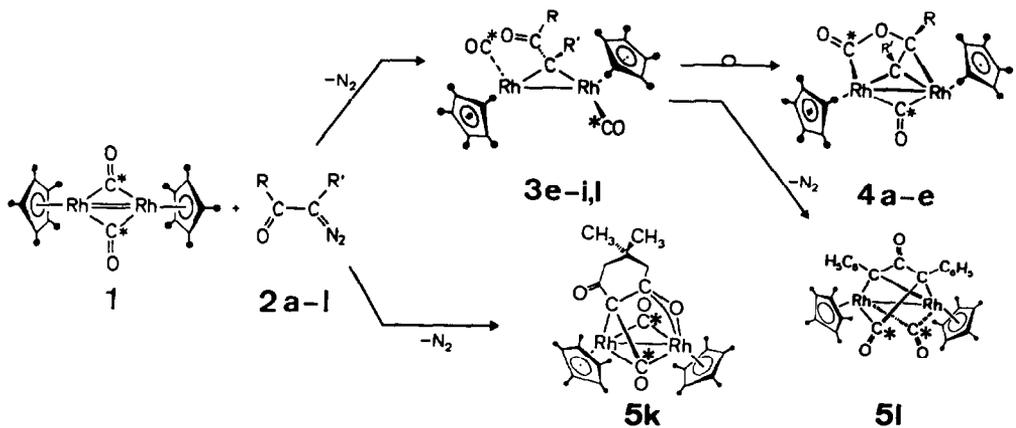
### 1. Herkömmliche $\mu$ -Alkyliden-Komplexe

Unter den für die Carben-Addition mit anderen Diazoalkanen üblichen Standardbedingungen (Tetrahydrofuran,  $-40 \dots +25^\circ\text{C}$ ) reagiert der zweikernige Rhodium-Komplex **1** auch mit den in Schema 1 aufgeführten  $\alpha$ -Diazoketonen **2a-h** und **2l** unter zügiger  $\text{N}_2$ -Entwicklung. Lässt man die Ansätze auf Raumtemperatur kommen, so isoliert man nur in jenen Fällen die herkömmlichen  $\mu$ -Alkyliden-

Komplexe, bei denen an die Brücken-Kohlenstoffatome zwei Acyl-Substituenten gebunden sind. Die so gewinnbaren Komplexe **3f–h** besitzen wegen des stark elektronenziehenden Charakters ihrer Brückenliganden erwartungsgemäss terminale Carbonyl-Gruppen. Die Konstitution solcher Komplexe ist anhand von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des 1,3-Dioxoindanylid(2)-Derivats **3h** und etlicher anderer Komplexe dieser Serie mehrfach nachgewiesen [2–4,13]. Aus Vergleichsgründen wurde auch das  $\mu$ -Trimethylsilylmethylen-Derivat **3i** synthetisiert (Schema 1); es bildet sich wie **3f–h** in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn Trimethylsilyldiazomethan (**2i**) auf den Metallkomplex **1** einwirkt. Das silylsubstituierte Dirhodocyclopropan **3i** ähnelt dem Grundkörper mit  $\text{CH}_2$ -Brücke nicht nur hinsichtlich der Konstitution (terminale CO-Gruppen!), sondern auch bezüglich der thermischen und photochemischen Stabilität: Selbst gegen tagelanges Erhitzen oder Bestrahlung in Tetrahydrofuran ist **3i** vollkommen resistent. Nicht unerwartet sind die Bis(acyl)methylen-Liganden nach Ausweis der IR-Spektren ( $\nu(\text{CO})$ , Tab. 1; vgl. Ref. 3) die bisher stärksten  $\pi$ -Akzeptor-Brücken der Carben-Serie, während der Silylmethylen-Ligand demgegenüber als stärkerer  $\sigma$ -Donator wirkt.

## II. Dimetallacyclen: Neuartige Ringschlussreaktionen unter C/C- und C/O-Verknüpfung

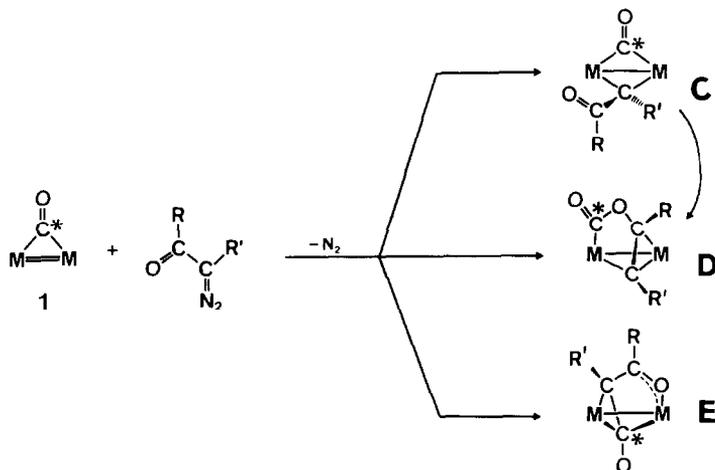
Werden ausgehend von **2f–i** die soeben erwähnten Dimetallacyclopropane **3f–i** isoliert (Strukturtyp C), so treten bei Verwendung der einfach carbonylflankierten Diazoalkane **2a–e** als isolierbare Endprodukte die Komplexe **4a–e** auf, die anhand ihrer spektroskopischen Daten sowie der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **4c**



	a	b	c	d	e	f	g	h	i*)	k	l
R	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$		$\text{N}_2=\text{C}(\text{SiR}_3)\text{H}$ R = $\text{CH}_3$		$\text{C}(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_5$
R'	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$				$\text{C}_6\text{H}_5$
*) Typ 3, Brückenglied $\text{C}-\text{H}$ $\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$								1,3-Dioxo-2-diazoindan		Diazodimedon	

SCHEMA 1. Produktspektrum der Umsetzungen der zweikernigen Organorhodium-Verbindung **1** mit den  $\alpha$ -Diazoketonen **2a–h,k,l** und mit Trimethylsilyldiazomethan (**2i**). Der Komplex **3e** ist als Zwischenstufe IR-spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Text).

und **4e** als Konstitutionsisomere **D** der erwarteten  $\mu$ -Ketomethylen-Systeme **3a–e** ausgewiesen sind (Schema 2; Tab. 1–3). Die Produktausbeuten sind auch hier nahezu quantitativ; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich, doch lassen sich die neuen, in Lösung kaum luftempfindlichen Komplexverbindungen aus polaren Lösungsmittelgemischen wie Diethylether/Methylenchlorid umkristallisieren. Das offenkettige Bisdiazookalkan **2l** liefert unter analogen Bedingungen den elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisierten Komplex **5l**, dessen Bildung zweifache  $N_2$ -Eliminierung voraussetzt. Das von **2l** abgeleitete Dicarben  $(C_6H_5)\ddot{C}-C(=O)-\ddot{C}(C_6H_5)$  addiert sich dabei konstitutionell intakt über das ungesättigte zweikernige Metallcarbonyl-Gerüst der Organometall-Vorstufe **1**.



SCHEMA 2. Konstitutionstypen C, D und E bei  $\alpha$ -Ketocarben-Additionen an den Rhodium-Komplex **1**.

Das alicyclische Bis(acyl)diazookalkan Diazodimedon (**2k**) bedarf für seine Umsetzung schärferer Bedingungen und führt nach Schema 1 zwar übersichtlich, aber erst in siedendem Tetrahydrofuran zum stickstofffreien, sowohl gelöst als auch kristallin luftbeständigen Zweikernkomplex **5k**. Obwohl hier durch Totalanalyse und Massenspektrum (EI/FD-Methoden) die analytische Zusammensetzung eines den Carben-Baustein der Diazo-Vorstufe **2k** enthaltenden, die Bruttoformel  $C_{30}H_{40}O_4Rh_2$  aufweisenden Additionsprodukts sicherzustellen war (Tab. 12), widersprachen die Infrarot- und Kernresonanzspektren (Tab. 1–3) den gängigen Strukturtypen C und D. Wie eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überraschend zeigte (Abschnitt B), unterliegt auch das dem Diazoketon **2k** zugrundeliegende Ketocarben einer Cycloaddition an das Metallcarbonyl-Gerüst von **1**, allerdings mit umgepolter Additionsrichtung. Auf diese Weise kommt unter C/C-Verknüpfung der neue Strukturtyp E zustande. Durch  $^{13}CO$ -Markierung des Komplexedukts **1** konnten im Cycloadditionsprodukt **5k** die Carbonyl-Liganden exakt lokalisiert werden (\*CO, vgl. Schema 1). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt  $\nu(CO)$ -Banden bei 1798, 1661, 1565 und 1497  $cm^{-1}$ . Im Spektrum der  $^{13}CO$ -markierten Probe (ca. 40%  $^{13}CO$ ) erscheinen intensive Isotopenbegleiter der 1798- und 1565  $cm^{-1}$ -Banden (Fig. 1). Während erstere einer metallverbrückenden Carbonyl-Funktion entspricht (C(2)–O(2); vgl. Fig. 7), wird letztere vom Cycloadditionsbaustein C(1)–O(1) (vgl. Fig. 7) hervorgerufen und weist mit ihrer niederfrequenten Lage und im Einklang

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN INFRAROT-DATEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER NEUEN  $\mu$ -METHYLEN-KOMPLEXE 3f-i UND METALLACYCLEN 4a-e SOWIE 5k,l<sup>a</sup>

Verb.	$\nu(^{12}\text{CO})$	$\nu(^{13}\text{CO})$ <sup>b</sup>	Weitere typische Banden (KBr)	Lösungsmittel
4a	1811sst, 1678st			KBr
4a	1809sst, 1664st			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
4b	1810sst, 1683sst			KBr
4b	1807sst, 1679sst			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
4c	1812sst, 1695sst	1770, 1645	2950s, 2902st, 1378st, 969st, 692st	KBr
4c	1814sst, 1695sst	1773, 1655		THF
4d	1810sst, 1685st	1770, 1650	2898st, 1597st, 1505sst, 1244sst, 1180st, 1038st	KBr
4d	1815sst, 1697st			THF
4e	1831sst, 1693sst		2982s, 2902m, 1376st, 1254st, 1201st	KBr
4e	1834sst, 1694st			THF
3f	1970(Sch), 1956sst; 1623st	1922, 1913; ---		KBr
3f	1966sst; 1676sst	1927; ---		THF
3g	1964sst; 1678sst	1925; ---		THF
3h	1964sst (KBr); 1967sst (n-Pentan); 1964sst (THF)		2949s, 2897m; 1643st ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1584st, 1219sst, 730sst	KBr
3i	1941 (KBr); 1968 (Sch), 1949 (n-Pentan); 1961 (Sch), 1941 (THF)			
5k	1798sst; 1661sst; 1565sst	1757; --- 1531		KBr
5k	1799sst; 1667sst; 1582st	1758; --- 1546	1353sst, 1250st	KBr
5l	1816sst, 1670st; 1573st, 1557st 1557st	1780, 1635; ---, ---		KBr
5l	1822sst, 1673st; 1598st, 1572	1778, 1634; ---, ---		THF

<sup>a</sup> Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 283-B; Reproduzierbarkeit  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur vermessen. <sup>b</sup> <sup>13</sup>C-O-Markierung (10–40% <sup>13</sup>C-O-Gesamt) in der metallorganischen Komponente I (vgl. Schema 1).

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN (δ-Werte, ppm) DER NEUEN μ<sub>2</sub>-METHYLEN-KOMPLEXE 3f–i UND METALLACYCLEN 4a–e SOWIE 5k,l<sup>a</sup>

Verb.	δ(C <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	δ(CH <sub>3</sub> ) (Metallacyclus)	Ubrige Signale (δ)	Solvens
4a	1.82 [s, 30H]	1.49 [t, 3H; <sup>3</sup> J(Rh,H) 0.5]; 2.81 [s, 3H]	–	CDCl <sub>3</sub>
4b	1.57 [d, 15H; <sup>3</sup> J(Rh,H) 0.6] 1.74 [d, 15H; <sup>3</sup> J(Rh,H) 0.7]	1.59 [d, 3H; <sup>3</sup> J(Rh,H) 1.2]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.31 [mc, 5H]	CDCl <sub>3</sub>
4c	1.52 [s, 30H]	3.69 [s, 3H]; 3.87 [s, 3H]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.80–7.25 [m, 10H] C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 6.51–6.87 [m, 8H]	THF-d <sub>6</sub> CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
4d	1.52 [d, 15H; <sup>3</sup> J(Rh,H) 0.8] 1.53 [d, 15H; <sup>3</sup> J(Rh,H) 0.8]			
4e	1.80 [s, 15H]; 1.81 [s, 15H]		CH <sub>2</sub> 4.25 [q, 2H; <sup>3</sup> J(H,H) 7.0] CH <sub>2</sub> 4.19 [q, 2H; <sup>3</sup> J(H,H) 7.2] CH <sub>3</sub> 1.31 [t, 3H; <sup>3</sup> J(H,H) 7.0] CH <sub>3</sub> 1.29 [t, 3H; <sup>3</sup> J(H,H) 7.2]	CDCl <sub>3</sub>
3f	1.67 [s, 30H]	2.11 [s, 6H]	–	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
3f	1.64 [s, 30H]	2.13 [s, 6H]	–	CDCl <sub>3</sub>
3h	1.86 [s, 30H]	–	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.58 [mc, 4H] Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.51 [s, 9H];	CDCl <sub>3</sub>
3i	1.91 [s, 30H]	–	μ-CH 7.83 [t, 1H; <sup>2</sup> J(Rh,H) ≈ 1.5]	CDCl <sub>3</sub>
5k	1.617 [s, 15H], 1.623 [s, 15H]	0.93 [s, 6H]	CH <sub>2</sub> 2.03 [s, 2H]; CH <sub>2</sub> 2.08 [s, 2H]	CDCl <sub>3</sub>
5l	1.30 [s, 30H]		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.00–7.70 [m, 10H]	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Alle Spektren wurden bei normaler Spektrometertemperatur aufgenommen und gegen int. TMS standardisiert. J in Hz. Bruker WH 270 und Nicolet 300-WB.

TABELLE 3

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR-SPEKTREN}$  ( $\delta$ -Werte, ppm) DER VERBINDUNGEN **4c**, **d**, **3f** UND **5f**<sup>a</sup>

Verb.	$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$	$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$	$\delta(\text{Rh}-\text{JCO})$	Ubrige Signale	Solvens
<b>4c</b>	103.73, 109.83 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 4.9]	8.51, 9.16 [2 $\times$ s]	C(1) 190.82 [dt; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 52]; C(5) 227.17 [ABXY-System mit A = C(1), B = C(5), X, Y = Rh(1) bzw. Rh(2)]; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 58]	C(4) 137.5 [t; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 3.3]; C(3) 98.5 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 13]; $\text{C}_6\text{H}_8$ 125.09, 126.41, 126.70, 127.85, 129.07, 146.68	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
<b>4d</b>	104.81 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 4.0]; 103.67 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 5.3]	8.67, 9.26 [2 $\times$ s]	C(1) 191.38 [dt; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 52]; C(5) 227.78 [ABXY-System mit A = C(1), B = C(5), X, Y = Rh(1) bzw. Rh(2)]; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 55.7]	$\text{OCH}_3$ 54.5, 54.7 [2 $\times$ s]; $\text{C}_6\text{H}_4$ 113.23, 114.28, 128.11, 140.13, 157.30, 158.47; C(4) 129.4 [breit]; C(3) 99.92 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 11.9]	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
<b>3f</b>	100.31 [s]	9.63 [s]	197.36 [t; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 44.0] <sup>b</sup>	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ 196.95 [s, breit]; $\mu-\text{C}(\text{COCH}_3)_2$ nicht beobachtet	$\text{CDCl}_3$
<b>5f</b>	102.03, 104.91 [2 $\times$ s]	6.81, 7.37 [2 $\times$ s]	(Rh <sub>2</sub> -CO 224.84 [“t“], $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 43]; Acyl-CO 212.81 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ 25]	$\text{C}_6\text{H}_5$ 124.97, 125.44, 125.67, 125.94, 126.40, 126.75, 127.39, 133.71, 134.44; C-C(=O)-C 158.58 <sup>d</sup> ; (Rh <sub>2</sub> -C) 176.0 [dd; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ ca. 10]; (Rh-C) 96.2 [d; $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$ ca. 10]	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$

<sup>a</sup> Bruker WH-270. Alle Spektren wurden bei normaler Spektrometertemperatur aufgenommen und sind gegen TMS ( $\delta = 0$  ppm) standardisiert. Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. <sup>b</sup> Intramolekularer CO-Austausch. <sup>c</sup> Messtemperatur  $-40^\circ\text{C}$ . Bei Raumtemperatur ergeben die beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden nur den einfachen Signalsatz, während die CO-Acyl-Gruppe als Triplet mit  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$  ca. 12 Hz erscheint (vgl. Text). <sup>d</sup> Zuordnung unsicher.

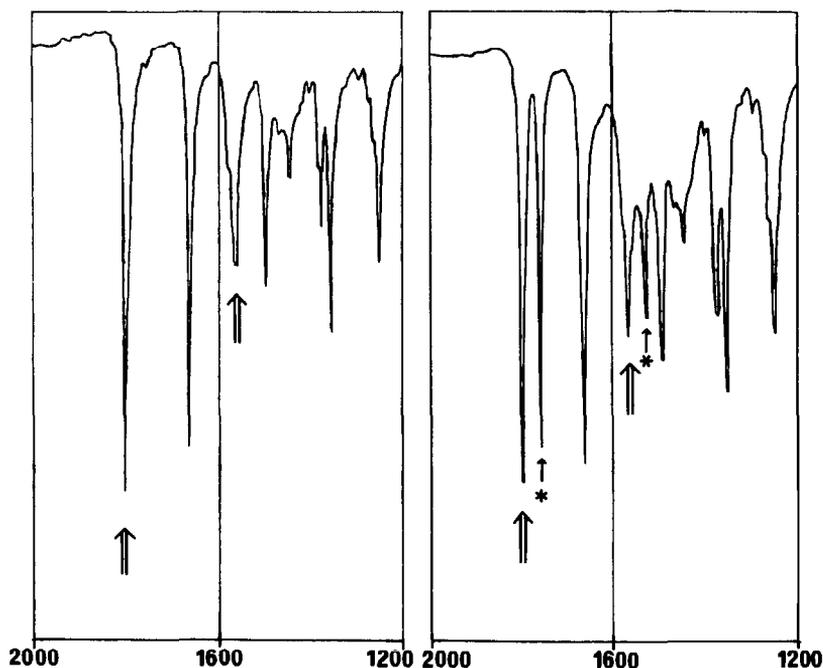


Fig. 1. Infrarot-Spektren von KBr-Presslingen des metallorganischen Cycloadditionsprodukts **5k**. Der links wiedergegebene Spektrenausschnitt stammt von einer unmarkierten Probe, während die Abbildung rechts das Teilspektrum der zu ca. 40%  $^{13}\text{C}$ -markierten Substanz zeigt ( $^{13}\text{C}$  nur in den ursprünglichen Rh-CO-Molekülgruppen; vgl.  $\star$ -Indizes in Schema 1).  $^{13}\text{C}$ -Isotopenbegleiter sind mit  $\star\uparrow$  gekennzeichnet, die zugehörigen  $\nu(^{12}\text{C}\text{O})$ -Banden mit  $\uparrow$ . Zahlenangaben in  $\text{cm}^{-1}$ .

mit dem grossen Atomabstand (122.3 pm; Tab. 9) eine stark erniedrigte CO-Bindungsordnung nach. Die durch Isotopenmarkierung und aufgrund röntgenstrukturanalytisch ermittelter Bindungsabstände vorgenommene Bandenzuordnung geht aus Fig. 2 hervor.

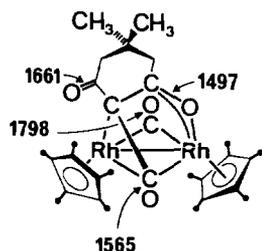


Fig. 2. Zuordnung der CO-Valenzschwingungsbanden (Medium: KBr) des Diazodimedon-Derivats **5k**; Zahlenangaben in  $\text{cm}^{-1}$ .

## B. Kristall- und Molekülstrukturen der neuen Metallacyklen

### I. Cycloadditionen mit C/O-Verknüpfung

Nachdem der Strukturtypus der Komplexserie **4** anhand des zuerst synthetisierten

TABELLE 4

LAGEPARAMETER (Rh:  $\times 10^5$ ; O,C,H:  $\times 10^4$ ) UND THERMISCHE PARAMETER (Rh:  $\times 10^4$ ; O,C,H:  $\times 10^3$ ) DES METALLORGANISCHEN CYCLOAD-  
DUKTS **4c**<sup>a</sup>

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i>
Rh(1)	29310(3)	1793(3)	4226(2)	410(3)	381(3)	318(3)	-12(3)	60(2)	-12(3)	370(2)
Rh(2)	19689(3)	-2515(3)	12090(2)	367(3)	334(3)	320(3)	6(3)	25(3)	-38(3)	344(2)
C(1)	1989(4)	615(4)	-147(3)	50(4)	53(5)	50(4)	4(4)	9(4)	0(4)	51(3)
C(3)	1595(4)	908(4)	774(3)	40(4)	41(4)	37(4)	6(3)	-2(3)	4(3)	40(2)
C(4)	2417(4)	849(4)	1011(3)	40(4)	26(4)	30(4)	4(4)	9(3)	-2(3)	32(2)
C(5)	2095(4)	-713(5)	431(3)	45(5)	61(5)	42(5)	5(4)	4(4)	-12(4)	50(3)
C(41)	2892(4)	1420(4)	1446(3)	33(4)	36(4)	44(4)	-3(3)	13(3)	4(3)	37(2)
C(42)	2932(4)	2231(4)	1296(3)	51(5)	35(4)	62(5)	0(4)	13(4)	1(3)	50(3)
C(43)	3399(4)	2768(4)	1679(4)	65(5)	40(4)	88(6)	-15(4)	27(5)	0(4)	63(3)
C(44)	3829(5)	2498(5)	2203(4)	59(6)	51(6)	62(6)	-28(5)	15(5)	-10(5)	57(3)
C(45)	3807(4)	1710(4)	2363(3)	47(4)	74(5)	48(4)	-10(4)	1(4)	0(4)	57(3)
C(46)	3345(4)	1162(4)	1985(3)	46(4)	43(5)	38(4)	-6(4)	7(4)	-7(4)	43(3)
C(11)	4228(4)	-174(5)	765(3)	45(4)	57(4)	38(4)	-6(4)	11(3)	3(4)	47(2)
C(12)	4603(4)	-451(5)	1391(3)	51(5)	104(7)	54(5)	-4(5)	3(4)	16(4)	71(3)
C(13)	4217(4)	629(5)	539(3)	40(4)	47(4)	55(5)	-12(3)	17(3)	-6(4)	46(3)
C(14)	4580(4)	1357(4)	876(4)	49(5)	75(6)	96(7)	-31(5)	26(5)	-20(4)	72(4)
C(15)	3839(4)	612(5)	-91(4)	38(4)	63(5)	52(5)	8(5)	20(4)	4(4)	50(3)
C(16)	3736(4)	1330(4)	-519(4)	72(6)	73(6)	84(6)	24(5)	35(5)	-2(5)	74(4)
C(17)	3655(4)	-218(5)	-262(3)	45(4)	62(5)	41(4)	0(5)	13(3)	2(5)	49(3)
C(18)	3317(4)	-520(5)	-882(3)	74(6)	100(7)	36(4)	-9(4)	16(4)	4(5)	70(3)
C(19)	3895(4)	-690(5)	268(3)	45(4)	48(5)	50(4)	-2(4)	15(4)	5(4)	47(3)
C(20)	3845(4)	-1600(4)	291(4)	88(6)	51(5)	78(6)	-8(4)	26(5)	7(5)	71(3)
C(21)	1726(4)	-347(4)	2200(3)	56(4)	38(5)	32(4)	4(4)	7(3)	-9(4)	42(2)
C(22)	1718(4)	292(4)	2680(3)	64(5)	63(5)	38(4)	-4(4)	3(3)	-7(4)	56(3)
C(23)	1027(4)	-595(4)	1771(3)	53(4)	40(4)	34(4)	9(3)	13(3)	-4(3)	42(2)
C(24)	207(3)	-262(4)	1702(3)	36(4)	76(5)	64(5)	7(5)	17(4)	1(4)	58(3)
C(25)	1244(4)	-1290(4)	1460(3)	48(5)	41(5)	49(6)	5(4)	14(4)	-13(4)	46(3)

C(26)	695(4)	-1797(4)	1027(3)	77(6)	64(5)	76(6)	-11(5)	18(5)	-43(5)	72(3)
C(27)	2057(4)	-1455(4)	1685(3)	59(5)	39(4)	46(4)	5(4)	20(4)	0(4)	47(3)
C(28)	2494(5)	-2188(4)	1524(3)	88(6)	40(4)	86(7)	7(4)	23(5)	8(5)	70(3)
C(29)	2343(4)	-894(4)	2155(3)	49(4)	45(4)	42(4)	11(3)	9(3)	5(3)	45(2)
C(30)	3123(4)	-949(4)	2582(3)	58(5)	71(6)	63(5)	28(4)	0(4)	6(4)	65(3)
C(31)	961(4)	1340(4)	1036(3)	38(4)	40(4)	53(4)	10(3)	5(4)	6(3)	44(2)
C(32)	170(4)	1284(4)	739(3)	48(5)	74(6)	53(5)	2(4)	-2(4)	14(4)	60(3)
C(33)	-425(5)	1636(5)	991(4)	44(5)	102(7)	74(7)	2(6)	-5(5)	23(5)	75(4)
C(34)	-263(5)	2042(5)	1524(4)	49(5)	87(7)	75(6)	9(5)	18(5)	29(5)	69(4)
C(35)	505(4)	2126(4)	1820(4)	59(5)	69(6)	63(5)	-8(4)	15(4)	13(4)	63(3)
C(36)	1105(4)	1764(4)	1581(3)	43(4)	57(5)	55(4)	-4(4)	16(4)	8(4)	50(3)
O(1)	1878(3)	663(3)	-695(2)	78(4)	110(4)	31(3)	15(3)	1(2)	13(3)	74(2)
O(2)	1373(3)	871(3)	135(2)	43(3)	61(4)	37(3)	10(3)	-2(2)	7(3)	48(2)
O(5)	1909(3)	-1270(3)	114(2)	77(4)	65(3)	56(3)	-27(3)	3(3)	-30(3)	67(2)

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
H(42)	2627	2424	923	H(43)	3412	3328	1572	H(46)	3332	605	2101
H(44)	4154	2868	2466	H(45)	4118	1524	2736	H(12C)	5157	-330	1455
H(12A)	4530	-1022	1430	H(12B)	4359	-172	1689	H(14C)	4338	1440	1230
H(14A)	4488	1821	617	H(14B)	5138	1281	999	H(16C)	4050	1253	-832
H(16A)	3903	1811	-294	H(16B)	3190	1380	-700	H(18C)	3692	-872	-1023
H(18A)	3205	-73	-1157	H(18B)	2838	-811	-865	H(20C)	3305	-1767	176
H(20A)	4041	-1781	698	H(20B)	4158	-1831	16	H(22C)	1781	46	3075
H(22A)	1225	578	2602	H(22B)	2145	663	2665	H(24C)	28	-118	1284
H(24A)	206	207	1955	H(24B)	-139	-663	1824	H(26C)	292	-2015	1231
H(26A)	983	-2330	880	H(26B)	455	-1470	690	H(28C)	2984	-2025	1407
H(28A)	2178	-2467	1191	H(28B)	2599	-2539	1861	H(30C)	3398	-445	2586
H(30A)	3438	-1370	2450	H(30B)	3026	-1068	2985	H(34)	-683	2279	1699
H(32)	44	1002	358	H(33)	-963	1590	788	H(36)	1635	1811	1798
				H(35)	618	2432	2190				

<sup>a</sup>  $U_{11} = 0.08 \text{ \AA}^2$ .

TABELLE 5  
 LAGEPARAMETER (Rh:  $\times 10^5$ ; C.O.:  $\times 10^4$ ) UND THERMISCHE PARAMETER (Rh:  $\times 10^4$ ; C.O.:  $\times 10^3$ ) DES METALLORGANISCHEN CYCLOADDUKTS  
 4e

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>eq</sub>
Rh(1)	7808(14)	9101(6)	29857(7)	299(6)	409(7)	309(6)	84(6)	10(5)	-2(6)	341(4)
Rh(2)	12587(14)	19931(6)	21853(7)	338(7)	348(7)	411(7)	70(6)	-32(5)	-16(6)	372(4)
C(1)	2029(16)	1094(7)	2046(8)	32(8)	40(9)	28(8)	5(6)	2(6)	2(6)	33(5)
C(2)	3717(17)	938(8)	2069(9)	50(9)	40(9)	43(9)	8(8)	-1(7)	-17(8)	45(5)
C(3)	5805(22)	684(13)	1301(11)	52(12)	189(27)	53(12)	-2(14)	37(10)	12(14)	100(10)
C(4)	5985(29)	735(17)	432(17)	75(17)	200(33)	127(23)	-18(23)	17(16)	-13(20)	134(15)
C(5)	777(15)	726(6)	1707(8)	27(7)	32(8)	33(8)	8(6)	-5(6)	-7(6)	31(5)
C(6)	972(18)	52(7)	1475(9)	37(9)	45(10)	36(9)	4(8)	5(7)	-7(8)	40(5)
C(7)	-104(22)	-852(8)	787(12)	74(13)	41(11)	100(15)	-14(11)	-20(11)	-17(10)	73(8)
C(8)	-1764(25)	-1067(9)	493(12)	100(16)	53(13)	75(14)	-17(10)	-6(11)	-12(11)	77(8)
C(9)	-287(18)	1701(7)	1271(9)	53(10)	38(9)	36(8)	11(7)	2(7)	-21(8)	42(5)
C(10)	-569(18)	1655(7)	2770(9)	45(9)	42(9)	40(9)	10(7)	-5(8)	8(8)	43(5)
C(11)	-566(17)	469(9)	3934(10)	24(8)	10(14)	444(14)	32(10)	-8(7)	3(9)	56(6)
C(12)	-2338(22)	526(14)	3967(12)	47(12)	217(30)	71(15)	77(15)	6(10)	19(6)	112(12)
C(13)	634(20)	906(9)	4305(9)	59(11)	76(12)	37(9)	23(10)	3(8)	24(10)	57(6)
C(14)	316(32)	1490(12)	4815(11)	168(25)	113(20)	39(12)	-11(12)	22(14)	72(18)	106(11)
C(15)	2150(19)	665(8)	4224(9)	45(10)	59(11)	38(9)	15(8)	6(8)	-1(9)	47(6)

C(16)	3698(22)	918(10)	4590(11)	70(12)	91(15)	52(11)	-8(11)	-10(9)	-2(12)	72(7)
C(17)	1892(20)	102(8)	3746(10)	58(11)	49(11)	48(10)	38(9)	-11(8)	14(9)	53(6)
C(18)	3198(26)	-337(9)	3552(13)	100(17)	66(14)	81(15)	24(12)	7(13)	49(13)	83(9)
C(19)	237(20)	-6(9)	3550(9)	65(12)	74(13)	35(9)	35(9)	0(8)	-12(10)	58(7)
C(20)	-523(30)	-586(11)	3109(14)	135(21)	86(17)	97(18)	41(14)	-31(15)	-79(16)	109(11)
C(21)	847(21)	3051(8)	2110(11)	74(13)	38(9)	71(12)	16(10)	17(11)	-13(10)	60(7)
C(22)	-754(22)	3342(9)	1931(14)	47(13)	54(12)	122(17)	6(12)	-5(11)	35(10)	76(8)
C(23)	1627(23)	2899(8)	2920(12)	78(13)	33(10)	80(14)	-1(9)	-11(11)	-16(9)	65(7)
C(24)	985(31)	3069(11)	3715(13)	152(23)	77(15)	72(15)	-10(13)	24(15)	18(16)	10(11)
C(25)	3160(20)	2645(8)	2824(11)	49(10)	34(9)	86(13)	-6(9)	-17(10)	-14(8)	58(7)
C(26)	4447(26)	2457(10)	3547(13)	95(17)	69(14)	93(17)	8(12)	-53(14)	-16(12)	90(9)
C(27)	3364(22)	2608(8)	2001(11)	77(13)	33(10)	75(13)	20(9)	-12(11)	-14(9)	63(7)
C(28)	4857(20)	2416(9)	1650(14)	39(10)	61(13)	147(20)	17(13)	42(12)	24(10)	80(9)
C(29)	1936(18)	2852(6)	1553(11)	44(9)	10(7)	77(12)	8(7)	0(9)	-1(6)	44(6)
C(30)	1671(22)	2936(9)	654(11)	81(13)	65(13)	57(11)	30(10)	10(10)	0(11)	68(7)
O(1)	-3917(11)	1035(6)	1213(5)	33(5)	47(7)	42(6)	10(5)	-7(4)	-4(5)	41(3)
O(2)	4671(11)	908(6)	2670(6)	26(5)	88(9)	54(7)	-4(7)	3(5)	8(6)	56(4)
O(3)	4143(11)	875(6)	1327(6)	30(5)	68(8)	49(6)	1(5)	6(5)	-2(6)	48(4)
O(6)	2150(14)	-250(5)	1686(7)	52(7)	45(7)	74(8)	-6(6)	-3(6)	9(6)	58(4)
O(7)	-257(13)	-192(5)	1048(6)	51(7)	53(7)	54(7)	-13(6)	-1(6)	17(6)	53(4)
O(9)	-1185(13)	1987(6)	802(7)	54(7)	63(8)	66(8)	23(7)	-21(6)	13(7)	63(4)
O(10)	-1729(12)	1884(6)	2928(7)	33(6)	71(9)	83(9)	18(7)	23(6)	18(6)	61(5)

Derivats **4c** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in seinen Grundzügen erkannt war (Fig. 3 und 4), bedurfte aus Gründen der exakten Konstitutionsermittlung auch das Produkt **4e** des zweifach carbonylflankierten Diazoalkans **2e** einer Röntgenbeugungsanalyse. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen besteht darin, dass in beiden Fällen die Ketomethylen-Einheit einer Cycloaddition unterliegt, während sich die strukturchemisch äquivalenten Esterfunktionen von **3e** an der Reaktion nicht beteiligten. Die Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel, beste Ebenen sowie wichtige kristallographische Daten der beiden Komplexe sind in Tab. 4–7 und 11 niedergelegt \*. Nachfolgend sind die hervortretenden Strukturmerkmale näher erläutert.

Mit 269.7 (**4c**) und 270.1 pm (**4e**) fallen die Metall–Metall-Abstände in einen

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE STRUKTURDATEN DES DIMETALLACYCLUS **4c** (Fig. 3, 4)

<i>Bindungslängen</i> (pm)				
Rh(1)–Rh(2)	269.7(1)	Rh(1)–C(5)	206.3(8)	
Rh(1)–C(4)	202.8(7)	Rh(2)–C(5)	193.9(8)	
Rh(2)–C(4)	205.6(8)	C(5)–O(5)	117.3(9)	
Rh(2)–C(3)	219.8(6)	C(4)–C(41)	149.4(9)	
Rh(1)–C(1)	201.4(6)	C(3)–C(31)	150.0(9)	
C(1)–O(1)	120.4(8)			
C(1)–O(2)	138.5(9)	C–C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	134.7–141.0	
O(2)–C(3)	141.0(7)	Rh(1)–C(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	220.2–230.5	
C(3)–C(4)	142.5(9)	Rh(2)–C(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	224.9–235.0	
<i>Bindungswinkel</i> (°)				
Rh(1),C(4),Rh(2)	82.6(2) <sup>a</sup>	C(4),C(3),O(2)	116.9(6)	
Rh(1),C(5),Rh(2)	84.7(3)	C(3),O(2),C(1)	111.9(5)	
Rh(1),C(4),C(3)	108.1(4)	Rh(1),C(5),O(5)	132.8(1)	
Rh(2),C(4),C(3)	75.9(4)	Rh(2),C(5),O(5)	141.9(6)	
C(1),Rh(1),C(4)	79.6(3)	Rh(1),C(4),C(41)	121.1(5)	
Rh(1),C(1),O(2)	114.7(4)	Rh(2),C(4),C(41)	127.3(5)	
C(3),C(4),C(41)	126.5(6) <sup>b</sup>			
<i>Geraden und Ebenen</i>				
A	Rh(1)	Rh(2)		
B	Rh(1)	C(4)	Rh(2)	
C	C(41)	C(4)	C(3)	
D	C(41)	C(4)	C(3) C(31)	
<i>Schnittwinkel</i> (°)				
	B	C	D	
A	90.0	151.9 <sup>c</sup>	139.7	
B		113.2 <sup>d</sup>	117.9	
C			13.5	

<sup>a</sup> "Interner Winkel"  $\alpha$ . <sup>b</sup> "Externer Winkel"  $\beta$ . <sup>c</sup> Hieraus errechnet sich der Diederwinkel  $\theta$  zu 118.1° ("Orthogonalitätskriterium", Ref. 2,11). <sup>d</sup> Interplanarwinkel  $\varphi$ , Ref. 2,11.

\* Die vollständigen Listen der thermischen Schwingungsparameter sowie der Strukturparameter sind auf Wunsch von den Autoren erhältlich (M.L.Z.).

TABELLE 7

AUSGEWÄHLTE STRUKTURDATEN DES DIMETALLACYCLUS **4e** (Fig. 5, 6)

<i>Bindungslängen (pm)</i>							
Rh(1)–Rh(2)	270.1(2)			C(10)–O(10)			117(2)
Rh(1)–C(1)	204(1)			C(1)–C(2)			148(2)
Rh(2)–C(1)	203(1)			C(2)–O(2)			123(2)
Rh(1)–C(5)	218(1)			C(2)–O(3)			134(2)
Rh(1)–C(10)	196(1)			O(3)–C(3)			149(2)
Rh(2)–C(10)	207(2)			C(3)–C(4)			149(3)
Rh(2)–C(9)	201(1)			C(5)–C(6)			149(2)
C(1)–C(5)	140(2)			C(6)–O(6)			122(2)
C(5)–O(1)	139(1)			C(6)–O(7)			131(2)
O(1)–C(9)	141(2)			O(7)–C(7)			147(2)
C(9)–O(9)	120(2)			C(7)–C(8)			153(3)
Rh(1)–C(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	222.9–227.2						
Rh(2)–C(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	220.8–230.7						
<i>Bindungswinkel (°)</i>							
Rh(1),C(1),Rh(2)	83.2(5) <sup>a</sup>			C(9),O(1),C(5)			112.9(10)
C(2),C(1),C(5)	126.6(13) <sup>b</sup>			O(1),C(5),C(1)			117.2(12)
Rh(1),Rh(2),C(1)	48.2(4)			C(5),C(1),Rh(2)			108.5(9)
Rh(2),Rh(1),C(1)	48.6(4)			Rh(1),C(1),C(5)			76.0(8)
Rh(1),C(10),O(10)	142.6(13)			Rh(2),C(1),C(2)			122.5(10)
Rh(2),C(10),O(10)	132.9(12)			C(1),C(5),C(6)			122.1(12)
Rh(1),C(10),Rh(2)	84.0(6)			O(1),C(5),C(6)			112.8(11)
Rh(2),C(9),O(1)	112.9(9)			C(1),C(2),O(2)			126.5(14)
Rh(2),C(9),O(9)	131.8(12)			C(1),C(2),O(3)			111.5(11)
C(1),Rh(2),C(9)	80.5(8)			C(6),O(7),C(7)			116.0(13)
				C(2),O(3),C(3)			114.7(11)
<i>Geraden und Ebenen</i>							
A	Rh(1)	Rh(2)					
B	Rh(1)	C(1)	Rh(2)				
C	Rh(1)	Rh(2)	C(10)				
D	C(5)	C(1)	C(2)				
E	Rh(2)	C(1)	C(5)				
F	O(1)	C(5)	C(6)				
G	C(11)	C(13)	C(15)	C(17)	C(19)		
H	C(21)	C(23)	C(25)	C(27)	C(29)		
<i>Schnittwinkel (°)</i>							
	B	C	D	E	F	G	H
A	90.0	90.0	148.6 <sup>c</sup>	44.2	46.5	152.6	33.4
B		30.6	67.9 <sup>d</sup>	107.3	77.6	68.3	60.2
C			59.5	125.2	99.7	62.8	56.7
D				162.0	139.2	5.4	116.1
E					29.9	156.8	72.5
F						136.2	59.0
G							119.5

<sup>a</sup> Winkel  $\alpha$ . <sup>b</sup> Winkel  $\beta$ . <sup>c</sup> Hieraus ermittelt sich der Diederwinkel  $\theta$  ("Orthogonalitätskriterium", vgl. Ref. 2,11) zu 121.4°. <sup>d</sup> Interplanarwinkel  $\varphi$ , Ref. 2,11.

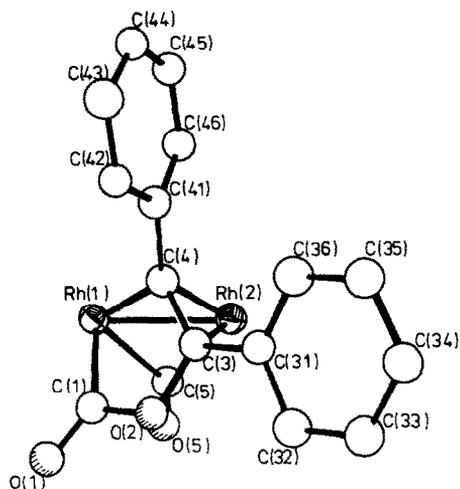


Fig. 3. ORTEP-Zeichung des Cycloaddukts **4c**. Die zentrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Molekülparameter finden sich in Tab. 6.

Wertebereich, der für zahlreiche zwei- und mehrkernige Rhodium-Komplexe mit formalen Metall–Metall-Einfachbindungen typisch ist [14–18]. Die an der Cycloaddition unbeteiligt gebliebene Carbonylgruppe übt infolge der unterschiedlichen Elektronenbilanz der beiden Rhodiumatome die Funktion eines unsymmetrischen Brückenliganden aus (**4c**: Rh(1)–C(5) 206.3, Rh(2)–C(5) 193.9 pm; **4e**: Rh(2)–C(10) 207.4, Rh(1)–C(10) 196.3 pm). Die ursprünglichen Diazo- bzw. Carben-Kohlenstoffatome C(4) (bei **4c**) und C(1) (bei **4e**) haben ihren in den unmittelbaren Vorläuferspezies **3c,e** vorhandenen  $\mu$ -Methylen-Charakter verloren, obwohl die "internen Winkel  $\alpha$ " [2] in einem für solche Komplexe durchaus typischen Bereich

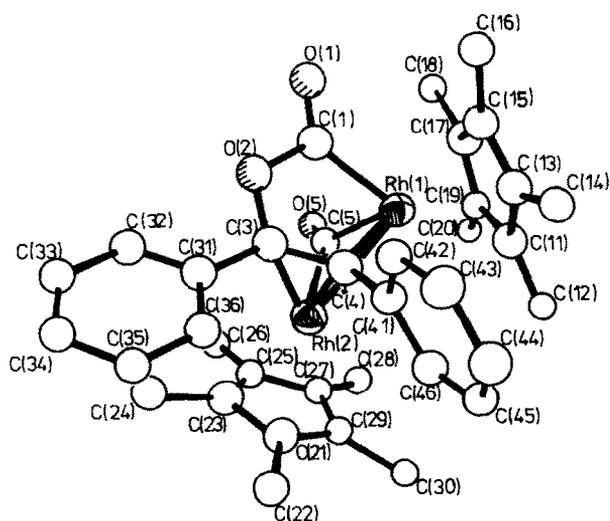


Fig. 4. Vollständige Molekülstruktur des Cycloaddukts **4c**. Diese Darstellung macht die Faltung der fünfgliedrigen Metallacyclen-Struktur deutlich.

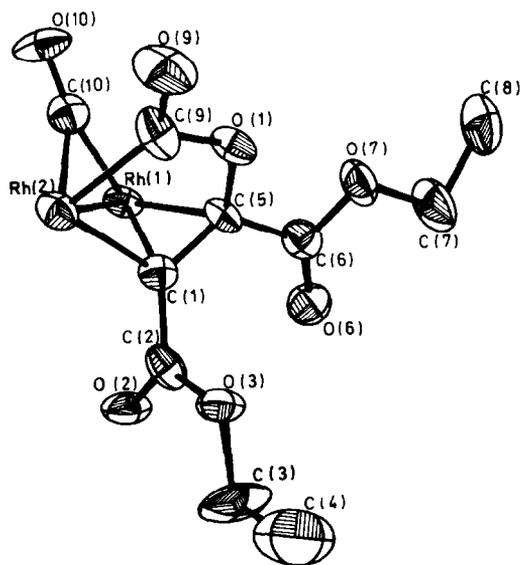


Fig. 5. ORTEP-Darstellung des vom  $\alpha$ -Diazoketon **2e** abgeleiteten Cycloaddukts **4e** ( $C_5Me_5$ -Liganden sind weggelassen). Strukturparameter vgl. Tab. 7.

liegen (vgl. Fussnoten zu Tab. 6,7). Doch schon die “externen Winkel  $\beta$ ” genügen den geometrischen Bedingungen für Dimetallacyclopropane nicht (Tab. 6,7).

Neben C(4) bzw. C(1) sind auch die den fünfgliedrigen Ringsystemen zugehörigen benachbarten Kohlenstoffatome C(3) bzw. C(5) metallkoordiniert. Die Abstände C(3)–C(4) (142.5 pm) und C(1)–C(5) (139.8 pm) sind verhältnismässig kurz; diesen Baugruppen ist ein  $\pi$ -olefinartiger Komplexierungsmodus zuzuschreiben. Die C–O-Abstände entlang des metallacyclischen Strukturgerüsts sind mit 138.5 und 141.0 pm

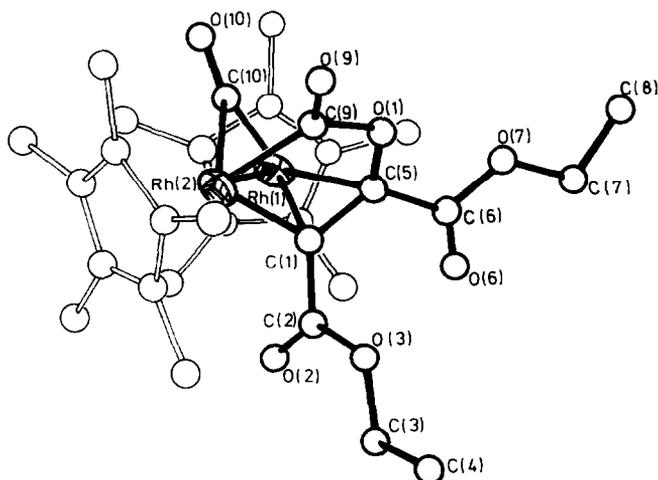


Fig. 6. Kugel-Stab-Zeichung der Molekülstruktur von **4e**. Die Numerierung der Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

(4c) bzw. 139(1) und 141(2) pm (4e) nur unwesentlich kürzer als bei authentischen Einfachbindungen zwischen diesen Atomen (z.B. CH<sub>3</sub>OH, 142.7 pm; CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, 143.7 pm [19]). Dagegen weist die aus einer der ursprünglichen Metallcarbonyl-Gruppen durch O/C-Kupplung entstandene C(1)–O(1)- bzw. C(9)–O(9)-Bindung mit 120.4 (4c) bzw. 120(2) pm (4e) Doppelbindungscharakter auf; als Vergleichsverbindungen seien Formaldehyd (120.9 pm) und Kohlendioxid zitiert (116.3 pm) [19].

Den interessantesten Vergleich zu den  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen 3 zieht die Frage nach dem Orthogonalitätskriterium nach sich [2a,2c,11]. Hiernach liegen Carben-Brücken dann vor, wenn der Diederwinkel  $\theta$  – definiert als Schnittwinkel zwischen dem Metall–Metall-Vektor und der Carben-Ebene CRR' – im Wertebereich 90–100° liegt. Bei 4c beträgt dieser Winkel 118.1, bei 4e 121.4°. Die Interplanarwinkel  $\varphi$  [2a,c] betragen 113.2 bzw. 112.1°. Somit ist der Methylen-Charakter des Keto-carbens zugunsten der Bildung einer  $\pi$ -olefinartigen Koordination von C(3), C(4) bzw. C(5), C(1) an ein Rhodium-Atom verlorengegangen, obwohl die symmetrische Brückenstellung der ursprünglichen Diazo- bzw. Methylen-Kohlenstoffatome erhalten geblieben ist. Letztere befinden sich in *trans*-Stellung zur Carbonylbrücke: Die Knickwinkel zwischen den entsprechenden Ebenen sind gering (z.B. Ebenenpaar B/C bei 4e, 149.4°; Tab. 7).

In keiner der beiden Strukturen sind die Fünfring-Gerüste planar. So bilden bei 4e die Teilstrukturen C(1),C(2),C(5) und O(1),C(5),C(6) miteinander einen Schnittwinkel von 139.2° (Ebenenpaar D/F; Tab. 7).

Es fällt auf, dass der sich vom Metallatom aus öffnende Winkel verhältnismässig spitz ist (4c:  $\angle$ C(1),Rh(1),C(4) 79.6°; 4e:  $\angle$ C(1),Rh(2),C(9) 80.5°), während die übrigen Winkel der Metallafünfringe meist nur wenig kleiner als 120° sind. Nicht mehr als Tetraederzentren sind die ursprünglichen  $\mu$ -Alkyliden-Kohlenstoffatome C(4) bzw. C(1) aufzufassen; sie sind eher als Teile  $\pi$ -olefinischer Komplexstrukturen zu betrachten. Diese Interpretation stützend, betragen die Winkelsummen dieser Atome innerhalb der Fünfring-Strukturen 355.7 (4c) bzw. 357.6 (4e).

Fig. 3 und 5 lassen erkennen, dass die Geometrieveränderungen auf dem Wege von 3c,e zu 4c,e nicht sonderlich gross sind und die Cyclisierungen deshalb mit nur geringen Aktivierungsbarrieren verknüpft sein sollten. Die terminalen CO-Gruppen in den Vorläuferspezies stehen nämlich ebenso wie die Rh–CO-Bausteine der Cycloaddukte nahezu senkrecht auf dem Metall–Metall-Vektor. Zum Zustandekommen des Ringschlusses (Verknüpfungen C(1)–O(2) bei 4c und C(9)–O(1) bei 4e) müssen lediglich die Substituentenebenen C(3),C(4),C(41) bzw. C(2),C(1),C(5) relativ zu den Bezugsebenen Rh(1),C(4),Rh(2) bzw. Rh(1),C(1),Rh(2) verdrillt werden. Auf diese Weise geht auch die für  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe typische Orthogonalitätsbeziehung zwischen den betreffenden Ebenen verloren; die Keto-Kohlenstoffatome C(3) bzw. C(5) verlassen also ihre ursprünglichen, zu beiden Metallatomen äquidistanten Positionen, um mit einem von beiden eine Bindungsbeziehung aufzunehmen (C(3)–Rh(2) 219.8 pm, C(5)–Rh(1) 217.8 pm; Tab. 6 und 7). Die beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe schliessen spitze Winkel ein (z.B. 4e: 60.5°, Ebenenpaar G/H; Tab. 7).

## II. Cycloaddition mit C/C-Verknüpfung

Eine wichtige geometrische Voraussetzung für das Gelingen der intramolekularen C/O-Kupplungsprozesse 3 → 4 hatte darin bestanden, dass die in den kupplungs-

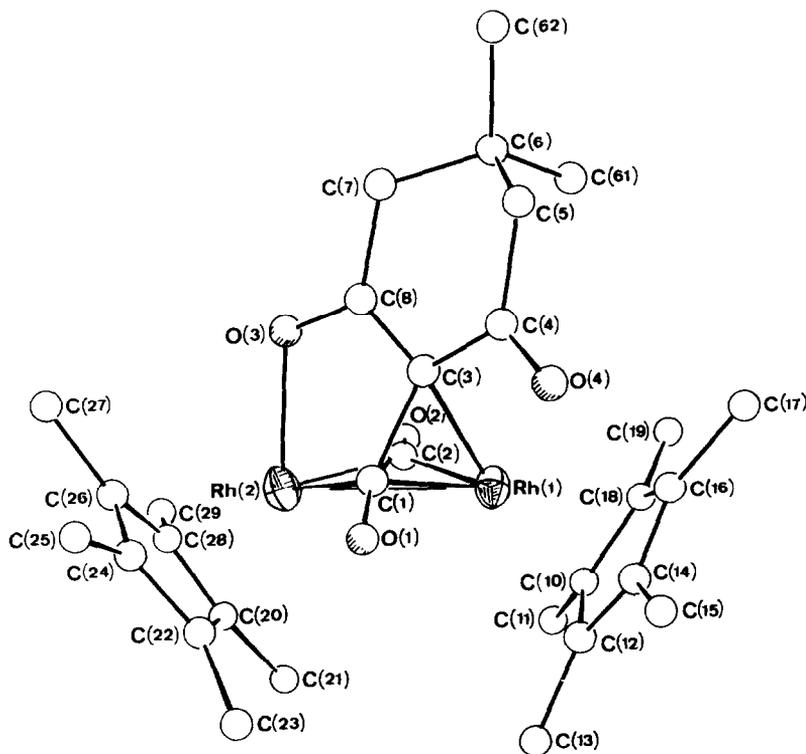


Fig. 7. Molekülstruktur des metallorganischen C/C-Kupplungsprodukts **5k** (ohne H-Atome). Für die Rh-Atome sind 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide eingezeichnet. An den beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist nur die Numerierung der Kohlenstoffatome angegeben.

aktiven Komplexen **3** vorhandenen  $\alpha$ -Ketomethylen-Brücken um ihre C(Methylen)-C(Keton)-Achse verdrillbar sind (Bindung C(3)-C(4) bei **3c**  $\rightarrow$  **4c**). Von cyclischen  $\alpha$ -Diazoketonen wie Diazodimedon (**2k**) abgeleitete Carbene besitzen hingegen starre Molekülgerüste und lassen schon deshalb ein Cycloadditionsverhalten mit anderen strukturchemischen Konsequenzen erwarten. Wie das Formelschema 1, die Fig. 7 und die zugehörigen Strukturdaten der Tabellen 8–11 verdeutlichen, unterliegt das aus **2k** hervorgehende alicyclische, zweifach carbonylflankierte Sechsrings-Carben 1,3-Dioxo-5,5-dimethylcyclohexylen(2) zwar wie die oben diskutierten formal analogen Systeme einer glatten Cycloaddition an die stöchiometrisch noch intakte Organometall-Vorstufe **1**, doch erfolgt hier keine nucleophile Keto-Addition an eine (geöffnete) Carbonyl-Brücke (Fig. 1–4) unter C/O-Verknüpfung, sondern eine Addition des Ketocarbens quer über das sogar konstitutionell noch unveränderte zweikernige Metallcarbonyl-Gerüst. Der hier erstmals verifizierte Strukturtypus **E** kommt dadurch zustande, dass sich das Carben-Kohlenstoffatom C(3) an eine der beiden Metallcarbonyl-Brücken addiert (Fig. 7,8) und dabei die neue C(1)-C(3)-Bindung (152.1 pm) und die neue Rh(1)-C(3)-Bindung knüpft (224.5 pm); das Keto-Sauerstoffatom O(3) vervollständigt den Ringschluss mit seiner Metallfixierung ( $\rightarrow$  O(3)-Rh(2) 210.7 pm) am anderen Ende der Metall-Metall-Bindung. Die so erzeugte Fünfringstruktur C(1)-C(3)-C(8)-O(3)-Rh(2) (Fig. 7) ist nahezu eben (Ebenenpaare G/K, 7.1, und G/M, 8.3°; Tab. 10). Die Winkelsumme innerhalb

TABELLE 8  
ATOMKOORDINATEN DES C/C-KUPPLUNGSPRODUKTS 5k<sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Rh(1)	0.3080(0)	0.1978(0)	0.1523(0)	C(14)	0.4933(5)	0.2601(3)	0.2174(4)
Rh(2)	0.1556(0)	0.0906(0)	0.1904(0)	C(15)	0.5062(6)	0.2920(3)	0.3114(4)
C(1)	0.1872(5)	0.1765(2)	0.2673(3)	C(16)	0.4327(5)	0.2901(2)	0.1339(4)
O(1)	0.2277(4)	0.1797(2)	0.3486(2)	C(17)	0.3798(6)	0.3592(2)	0.1274(4)
C(2)	0.2274(5)	0.1296(2)	0.0718(3)	C(18)	0.4538(5)	0.2478(2)	0.0592(4)
O(2)	0.2258(4)	0.1115(2)	-0.0049(2)	C(19)	0.4222(7)	0.2613(3)	-0.0419(4)
C(3)	0.1053(5)	0.2283(2)	0.2110(3)	C(20)	0.2757(6)	-0.0022(2)	0.1993(3)
C(4)	0.0991(5)	0.2973(2)	0.2432(3)	C(21)	0.4173(6)	-0.0142(2)	0.1593(4)
O(4)	0.1792(4)	0.3192(2)	0.3041(2)	C(22)	0.2533(7)	0.0208(2)	0.2918(4)
C(5)	-0.0198(6)	0.3393(3)	0.2014(4)	C(23)	0.3665(8)	0.0360(3)	0.3659(4)
C(6)	-0.0863(5)	0.3190(2)	0.1080(4)	C(24)	0.1080(7)	0.0215(2)	0.3015(3)
C(61)	0.0116(7)	0.3302(3)	0.0322(4)	C(25)	0.0334(8)	0.0407(3)	0.3874(4)
C(62)	-0.2214(6)	0.3595(3)	0.0882(4)	C(26)	0.0382(6)	-0.0016(2)	0.2168(4)
C(7)	-0.1253(6)	0.2470(3)	0.1106(4)	C(27)	-0.1187(6)	-0.0092(3)	0.1973(4)
O(3)	-0.0249(4)	0.1427(2)	0.1404(2)	C(28)	0.1434(6)	-0.0190(2)	0.1550(4)
C(8)	-0.0107(5)	0.2037(2)	0.1546(3)	C(29)	0.1228(7)	-0.0525(3)	0.0635(3)
C(10)	0.5169(5)	0.1890(3)	0.0962(3)				
C(11)	0.5732(6)	0.1341(3)	0.0412(4)				
C(12)	0.5442(6)	0.1982(3)	0.1954(3)				
C(13)	0.6225(6)	0.1527(3)	0.2605(4)				

<sup>a</sup> Die in diese Tabelle nicht aufgenommenen Positionen der H-Atome werden zusammen mit den Listen der thermischen Parameter sowie der Strukturparameter auf Wunsch von den Autoren zur Verfügung gestellt.

TABELLE 9

## WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL DES C/C-KUPPLUNGSPRODUKTS 5k

*Bindungslängen (pm)*

Rh(1)–Rh(2)	270.8(1)	C(1)–O(1)	122.3(6)
Rh(1)–C(2)	194.8(5)	C(2)–O(2)	117.8(6)
Rh(2)–C(2)	206.0(5)	C(10)–C(12)	146.1(7)
Rh(1)–C(1)	213.5(5)	C(12)–C(14)	140.2(7)
Rh(2)–C(1)	209.7(5)	C(14)–C(16)	144.8(7)
Rh(1)–C(3)	224.5(5)	C(16)–C(18)	141.5(7)
C(1)–C(3)	152.1(7)	C(10)–C(18)	143.7(7)
C(3)–C(8)	142.1(7)	C(10)–C(11)	149.9(8)
C(8)–O(3)	127.4(6)	C(12)–C(13)	149.3(7)
Rh(2)–O(3)	210.7(3)	C(14)–C(15)	151.4(7)
C(3)–C(4)	149.2(7)	C(16)–C(17)	150.3(7)
C(4)–O(4)	121.6(6)	C(18)–C(19)	150.8(7)
C(4)–C(5)	151.5(7)	C(20)–C(22)	145.7(7)
C(5)–C(6)	151.9(7)	C(22)–C(24)	139.5(9)
C(6)–C(7)	152.3(7)	C(24)–C(26)	144.1(7)
C(7)–C(8)	151.2(7)	C(26)–C(28)	143.3(8)
C(6)–C(61)	150.8(8)	C(28)–C(20)	141.6(7)
C(6)–C(62)	154.0(8)	C(20)–C(21)	152.0(8)
		C(22)–C(23)	150.4(8)
Rh(1)–C(10)	220.3(5)	C(24)–C(25)	152.9(9)
–C(12)	228.8(5)	C(26)–C(27)	150.6(8)
–C(14)	232.3(5)	C(28)–C(29)	150.0(7)
–C(16)	225.7(5)		
–C(18)	224.9(5)	Rh(2)–C(20)	221.8(5)
		–C(22)	221.5(5)
		–C(24)	221.9(5)
		–C(26)	224.0(5)
		–C(28)	230.7(4)

*Nichtbindende Abstände (pm)*

Rh(1)–O(4)	359.6	Rh(1)–O(1)	302.9
Rh(2)–C(3)	288.0	Rh(2)–O(1)	298.3
C(1)–O(4)	297.6	Rh(1)–O(2)	295.8
Rh(1)–O(3)	334.9	Rh(2)–O(2)	299.5

*Bindungswinkel (°)*

Rh(1),C(2),Rh(2)	85.0(2)	C(3),C(8),C(7)	123.1(4)
Rh(1),C(2),O(2)	141.1(4)	O(3),C(8),C(7)	116.2(4)
Rh(2),C(2),O(2)	133.6(4)	C(8),C(7),C(6)	114.1(4)
Rh(1),C(1),Rh(2)	79.6(2)	C(7),C(6),C(5)	109.3(4)
Rh(1),C(1),O(1)	126.7(4)	C(6),C(5),C(4)	117.3(4)
Rh(2),C(1),O(1)	125.9(3)	C(5),C(4),C(3)	117.2(4)
C(3),C(1),O(1)	126.9(4)	C(5),C(4),O(4)	119.7(4)
C(3),C(1),Rh(2)	104.4(3)	C(4),C(3),C(8)	118.1(4)
C(3),C(1),Rh(1)	73.6(3)	C(3),C(4),O(4)	123.0(4)
Rh(1),C(3),C(1)	65.8(3)	C(61),C(6),C(62)	109.1(4)
Rh(1),C(3),C(4)	115.8(3)	C(8),O(3),Rh(2)	111.5(3)
Rh(1),C(3),C(8)	109.4(3)	O(3),Rh(2),Rh(1)	87.2(1)
C(1),C(3),C(4)	121.4(4)	O(3),Rh(2),C(1)	81.0(2)
C(1),C(3),C(8)	114.4(4)	O(3),Rh(2),C(2)	79.9(2)
C(3),C(8),O(3)	120.7(4)		

dieser Struktureinheit beträgt  $532.0^\circ$ , während die Atome C(1), C(3) und C(8) von der trigonal-planaren Koordination praktisch nicht abweichen (Winkelsummen  $357.2$ ,  $353.9$  bzw.  $360.0^\circ$ ). Erwartungsgemäss ist der geometrische Charakter der Ketofunktion C(8)–O(3) bei ihrer Addition an das Metallatom Rh(2) nicht verlorengegangen

TABELLE 10

EBENEN, BESTE EBENEN UND INTERPLANARWINKEL DES C/C-KUPPLUNGSPRODUKTS **5k**<sup>a</sup>

<i>Ebene A</i>	Rh(1)*	Rh(2)*	C(1)*			
<i>Ebene B</i>	Rh(1)*	Rh(2)*	C(2)*			
<i>Ebene C</i>	Rh(1)*	Rh(2)*	C(1)*	C(2)*		
Abstand v.d. Ebene	14.48	13.83	-13.43	-14.88		
<i>Ebene D</i>	Rh(1)*	Rh(2)*	C(1)*	C(3)*		
	3.28	-24.75	68.34	-46.87		
<i>Ebene E</i>	Rh(1)*	Rh(2)*	C(1)*	C(2)*	C(3)*	
	57.13	3.07	49.64	-36.94	-72.90	
<i>Ebene F</i>	Rh(1)*	C(1)*	C(3)*	Rh(2)	C(2)	
				-195.93	-193.39	
<i>Ebene G</i>	Rh(2)*	C(1)*	O(3)*	Rh(1)	C(2)	
				209.85	201.87	
<i>Ebene H</i>	Rh(2)*	C(1)*	C(3)*	O(3)*	C(8)*	Rh(1)
	15.20	-20.10	16.69	-14.29	2.50	193.56
<i>Ebene I</i>	C(3)*	C(4)*	C(5)*	C(6)*	C(7)*	C(8)*
	15.66	-2.55	-21.44	32.24	-18.48	-5.44
<i>Ebene K</i>	C(3)*	C(4)*	C(5)*			
<i>Ebene L</i>	C(6)*	C(7)*	C(8)*			
<i>Ebene M</i>	C(3)*	C(4)*	C(8)*			
<i>Ebene N</i>	C(5)*	C(6)*	C(7)*			
<i>Ebene O</i>	C(10)*	C(12)*	C(14)*	C(16)*	C(18)*	Rh(1)
	-1.98	0.49	1.19	-2.45	2.76	-190.77
<i>Ebene P</i>	C(20)*	C(22)*	C(24)*	C(26)*	C(28)*	Rh(2)
	2.27	-1.13	-0.42	1.82	-2.54	188.00

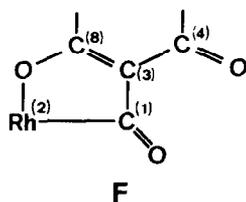
Interplanarwinkel ( $^\circ$ )<sup>b</sup>

	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P
A	21.1	9.7	29.8	13.6	71.6	93.7	87.1	82.3	88.6	87.6	97.3	47.1	61.5	125.2
B		11.3	50.6	30.4	85.8	80.5	71.5	66.7	74.2	107.8	81.9	30.4	58.2	124.5
C			39.4	20.3	77.9	87.5	79.7	74.9	81.7	97.2	90.1	38.9	59.2	125.6
D				22.5	49.6	106.4	104.7	100.6	104.0	62.4	112.9	71.3	66.9	111.7
E					58.2	89.2	84.9	80.5	85.3	84.7	94.4	49.0	52.7	112.7
F						81.2	88.2	87.4	84.2	68.2	89.4	84.7	51.3	62.4
G							11.7	15.4	7.1	147.2	8.3	50.2	39.7	52.6
H								4.8	5.0	156.3	10.4	41.1	41.1	64.3
I									8.3	155.6	15.4	36.3	38.7	68.0
K										151.9	9.1	43.8	38.8	59.7
L											154.2	133.7	117.5	100.6
M												51.6	47.0	56.1
N													38.6	98.8
O														66.9

<sup>a</sup> Die Ebene definierende Atome sind mit \* gekennzeichnet. Die Abstände der Atome von der Ebene sind in pm angegeben. <sup>b</sup> Winkel zwischen den Normalen der Ebenen.

(C(8)–O(3) 127.4 pm); ihr hat sich die ursprüngliche, jetzt in den Dimetallacyclus inkorporierte Metallcarbonyl-Gruppe C(1)–O(1) angepasst, die eine Bindungslänge von 122.3 pm aufweist – deutlich länger als jene in einer herkömmlichen CO-Brücke (z.B. C(2)–O(2) 117.8 pm; Tab. 9). Ihren gravierendsten strukturchemischen Niederschlag findet die Ketocarben-Addition in der Abknickung der C(1)–O(1)-Bindung aus der Ebene A (Rh(1),C(1),Rh(2); Tab. 10). Dennoch bleibt diese CO-Brücke nahezu symmetrisch in Bezug auf die Metall–Metall-Bindung (C(1)–Rh(1) 213.5, C(1)–Rh(2) 209.7 pm; Fig. 8); letztere überschreitet mit einer Länge von 270.8 pm den Standardbereich für formale, einfach verbrückte RhRh-Einfachbindungen (260–268 pm; [14–18]) nicht signifikant.

Das Cycloaddukt **5k** bietet die Möglichkeit zum Strukturvergleich komplexierter und freier Ketogruppen: Während die C(4)–O(4)-Bindung den für aliphatische Ketone typischen Abstand aufweist (121.6 pm), erfährt die metallfixierte C(8)–O(3)-Funktion eine signifikante Abstandsaufweitung (127.4 pm; Tab. 9). Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse an beiden CO-Gruppen schlagen sich ferner auf die benachbarten C–C-Bindungen nieder. So ist die Bindung C(3)–C(4) mit 149.2 pm nur unwesentlich kürzer als die übrigen CC-Einfachbindungen des Moleküls (Tab. 9). Die C(3)–C(8)-Bindung hingegen findet sich diesbezüglich verkürzt (142.1 pm) und liegt auf dem halben Wege zu einer Doppelbindung. Diese Abstandsmuster lassen die Enol-Formulierung **F** als Grenzformel im Molekül-Grundzustand



gerechtigt erscheinen. Die beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nehmen bezüglich des Metall–Metall-Vektors *cis*-Positionen ein und bilden einen Interplanarwinkel von 66.9°.

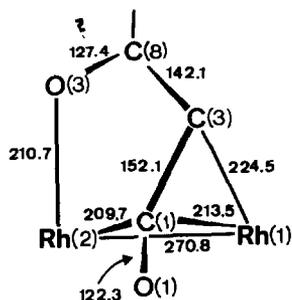


Fig. 8. Detailzeichnung der zentralen Dimetallacyclen-Struktur von **5k**.

### C. Zum mehrstufigen Bildungsmechanismus der Cycloaddukte 4 und 5

Durch routinemässige  $^{13}\text{C}$ -Markierung der Startverbindung **1** ist für die hier beschriebenen neuen Verbindungsklassen **4** und **5** sichergestellt, dass alle Carbonyl-Funktionen der Edukte bei der Synthese der Cycloaddukte **4** und **5** ihre Identität bewahren; CO-Eliminierungen erfolgen nicht. Dem Zwischenstufencharakter der Dimetallacyclopropane **3a–e,l** (Typ C) auf dem Wege zu den Endprodukten **4a–e** (Typ D) bzw. **5l** konnte aus Erfahrungsgründen zwar hohe Wahrscheinlichkeit beigemessen werden, doch bedurfte sein sicherer Nachweis des glücklichen Umstandes, dass das  $\alpha$ -Diazoketon **2e** (Diazo-oxobernsteinsäure-diethylester) bei seiner Einwirkung auf den Zweikernkomplex **1** ( $-78^\circ\text{C}$ ) zunächst quantitativ das IR-spektroskopisch schlüssig charakterisierte  $\mu$ -Alkyliden-Derivat **3e** ergibt ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), das erst oberhalb ca.  $-30^\circ\text{C}$  der übersichtlichen intramolekularen Ringschlussreaktion zur isolierbaren Folgestufe **4e** unterliegt. Die damit nachgewiesene Schrittfolge **1** + **2e**  $\rightarrow$  **3e**  $\rightarrow$  **4e** darf daher auch für die in Schema 1 aufgenommenen Analogbeispiele als gesichert angenommen werden. Eine zusätzliche Stütze für diesen mehrstufigen Mechanismus liefert die Isolierung der Bis(acyl)methylen-Derivate **3f–h**; letztere widerstehen allerdings selbst bei thermischer Belastung konsekutiven Ringschlussreaktionen.

Das  $\alpha$ -Diazoketon **2e** bietet ferner die Voraussetzung für ein internes Konkurrenzexperiment, das Auskunft über die Bedeutung der Nucleophilie der Keto-Sauerstoffatome für die Cyclisierung gibt: Für **3e** eröffnet nämlich sowohl die Ester-Carbonylgruppe des Substituenten  $\text{R}'$  als auch die dem brückenständigen Kohlenstoffatom benachbarte Ketofunktion (Schema 1) die Möglichkeit zum intramolekularen Angriff auf einen terminalen Metallcarbonyl-Liganden\*. Nach sämtlichen verfügbaren Daten (IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR) tritt bei der Umsetzung von **1** mit **2e** *ausschliesslich* das Konstitutionsisomer **4e** auf, das aus der Vorläuferspezies **3e** durch Cycloaddition der stärker nucleophilen  $\alpha$ -Keto-Funktion hervorgeht. Eine zweifelsfreie Konstitutionszuordnung wurde darüber hinaus durch Röntgenstrukturanalyse erzielt (Abschnitt B; Fig. 5, 6; Tab. 5, 7, 11). Dieses Ergebnis zeigt prägnant, dass der Carbonyl-Baustein der Estergruppe  $\text{R}'$  keine Bereitschaft zur Cycloaddition aufweist. Hiermit im Einklang bleiben auch nachträgliche Cycloadditionen der stabilen, ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisierten  $\mu$ -Bis(alkoxycarbonyl)methylen-Komplexe [3,20] selbst bei Anwendung drastischer thermischer sowie photochemischer Bedingungen aus.

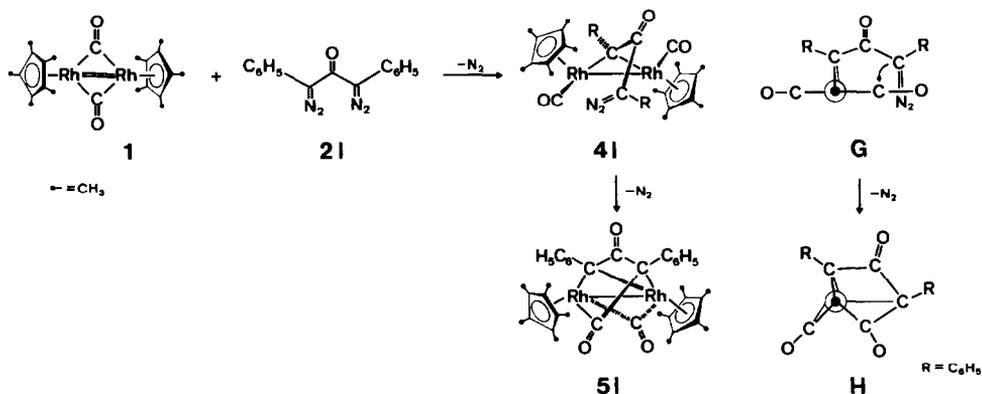
Der Angriff des Keto-Sauerstoffatoms der Methylen-Vorstufen **3** auf die Metallcarbonylgruppen der Komplexfragmente wird sinngemäss durch zunehmende Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffatoms verstärkt (hier: C(1) in **3c** bzw. **4c** sowie C(9) in **3e** bzw. **4e**). Dieser Umstand begründet offensichtlich den Befund, dass die mit **1** homologe Cobalt-Verbindung mit den  $\alpha$ -Diazoalkanen **2a–e** zwar reagiert und Verbindungen vom Typ **3**, aber keine Cycloadditionsprodukte des Bautyps **4** ergibt. Vertraut man in erster Näherung der Korrelation zwischen CO-Valenzschwingungsfrequenz und der Elektrophilie von Kohlenmonoxid-Liganden, so sind die CO-Gruppen in  $\mu$ -Alkyliden-Cobalt-Komplexen der Konstitution **3**

\* Hinweise auf die Beteiligung der prinzipiell möglichen CO-verbrückten Konstitutionsisomeren von **3** an der Bildung der Cycloaddukte **4** liegen nicht vor, doch würde dies am Reaktionsmechanismus grundsätzlich nichts ändern.

aufgrund ihrer im Vergleich zu den analogen Rhodium-Derivaten niederfrequenten CO-Absorptionen durch eine deutlich geringere Elektrophilie ausgewiesen.

Um der Ringschlussreaktion **3** → **4** zugänglich zu sein, gilt für die Carben-Brücken von **3** zusätzlich eine wichtige konformative Voraussetzung: Die beiden Ligandhälften müssen eine Verdrillung um die zentrale C–C-Bindung zulassen (hier: C(3)–C(4) in **3c** bzw. C(1)–C(5) in **3e**), denn nur dann ist der Aufbau der fünfgliedrigen Ringsysteme möglich. Ist das Ketocarben hingegen wie in **2f** Bestandteil eines starren Ringsystems, so kann die Reaktion einerseits auf der Stufe der Dimetallacyclopropane **3** enden, was bei **3i** für das  $\mu$ -[1,3-Dioxoindanylidene(2)]-Fragment belegt ist; letzteres ist gegen konsekutive Cycloadditionen vollkommen resistent [20]. Bei Anwendung schärferer Reaktionsbedingungen kann es andererseits zu einer Ketocarben-Addition kommen: Diazodimedon (**2k**) liefert hierfür ein Beispiel, doch ist eine reaktionsmechanistische Interpretation des Produkts **5k** aufgrund der andersartigen Reaktionsbedingungen nicht ohne weiteres möglich. Es gibt keine Anhaltspunkte dafür, dass hier der sonst übliche Weg über  $\mu$ -Alkylden-Zwischenstufen eingeschlagen wird.

Einen mehrstufigen Verlauf nimmt auch die Reaktion des Bisdiazalkans **2l** mit der zweikernigen Rhodium-Verbindung **1** (Schema 3): Bei Raumtemperatur bildet sich in Tetrahydrofuran zunächst rasch der leuchtend rote Zwischenkomplex **4l**, der in Lösung begrenzte Zeit haltbar und IR-spektroskopisch charakterisiert ist ( $\nu(\text{CO})$  1970m, 1946  $\text{cm}^{-1}$  sst;  $\nu(\text{N}_2)$  2059  $\text{cm}^{-1}$  st \*). Beim Einengen der Lösung verlieren sowohl die  $\nu(\text{CO})$ -Banden als auch die  $\nu(\text{N}_2)$ -Bande an Intensität, während sich die beginnende Cycloaddition **4l** → **5l** durch das Auftreten der beiden neuen  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1822 und 1673  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen gibt. Der rotbraune Rückstand besteht ausschliesslich aus dem stickstofffreien Dimetallacyclus **5l**. Die Bandenzuordnung ist durch  $^{13}\text{C}$ O-Markierung des Komplexedukts **1** gesichert. Die Projektionsformeln **G** und **H** (Schema 3) lassen die günstigen sterischen Voraussetzungen für diesen nachgeschalteten Cycloadditionsschritt gemäss **4l** (**G**) → **5l** (**H**) +  $\text{N}_2$  erkennen. Auch dieser Cyclisierungsmodus war bisher unbekannt.



SCHEMA 3. Stufenweise Bildung des Dimetallacyclus **5l**. Die Projektionsformeln **G** und **H** zeigen die Moleküle **4l** bzw. **5l** (ohne  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden; Projektionsrichtung: Rh–Rh-Bindung).

\* In THF gelöstes freies **2l** weist  $\text{N}_2$ -Valenzschwingungsbanden bei 2070 und 2040  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Für den Dimetallacyclus **51** sind die Kernresonanzspektren nicht nur konstitutionsbeweisend (Tab. 2 und 3), sondern sie zeigen auch den strukturdynamischen Charakter dieser Verbindung. In den bei  $-40^{\circ}\text{C}$  aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergeben die beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden getrennte Signalsätze, und die acylische CO-Funktion koppelt nur mit einem Rhodiumatom. Bei Raumtemperatur hingegen erscheint nur jeweils ein Signal für die metallgebundenen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Kohlenstoffatome (breit) und für die Methylgruppen; ferner ergibt das Acyl-Kohlenstoffatom (Rh-CO) ein Triplett-Signal mit der gemittelten Rh,C-Kopplungskonstante von ca. 12 Hz, während sich das Triplett-Signal der metallverbrückenden CO-Gruppe ( $^1J(\text{Rh},\text{C})$  43 Hz) bei Temperaturerhöhung nicht verändert. Obwohl die übrigen Signale weniger sicher zugeordnet werden können, lassen die beschriebenen Spektrenveränderungen auf ein temperaturabhängiges dynamisches Verhalten der aus dem ursprünglichen Dicarben-Fragment und einer CO-Gruppe bestehenden Brückegeometrie des Komplexmoleküls **51** schließen, wobei offensichtlich die acylische CO-Funktion mit verhältnismässig geringer Energiebarriere zum anderen Metallatom hinüberschwingen kann und dabei auch das benachbarte C-Atom einen Wechsel des Metalls in der Gegenrichtung vornimmt. Die Spektren zeigen allerdings auch klar, dass die verbrückende CO-Gruppe am fluktuierenden Verhalten des Dimetallacyclus nicht beteiligt ist (keine Äquilibrierung Acyl-CO vs. Brücken-CO). Der annähernd  $\text{C}_5$ -symmetrische Übergangszustand dieses Austauschprozesses erklärt die Äquilibrierung der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Positionen.

### Schlussfolgerung

Carbonylverbrückte Metall-Metall-Doppelbindungen sind über die Standardreaktion der Carben-Addition dem stufenweisen Aufbau metallacyclischer Strukturen zugänglich, wenn die Carben-Übertragung von  $\alpha$ -Diazoketonen ausgeht. Die nachgeschaltete Cyclisierung der spektroskopisch nachweisbaren Dimetallacyclopropan-Zwischenstufen gelingt, wenn die Keto-Bausteine der Brückenliganden genügend nucleophil sind und die Carbonyl-Gruppen der Organometall-Vorstufe über ausreichende Elektrophilie verfügen; die dem Ringschluss unterliegende  $\alpha$ -Ketocarben-Brücke muss über konformative Beweglichkeit insoweit verfügen, als eine gewisse Drehbarkeit um die Bindung zwischen dem Brücken- und dem Keto-Kohlenstoffatom gewährleistet ist. 2-Oxo-1,3-bisdiazoalkane ergeben in zweistufiger  $\text{N}_2$ -Eliminierung vergleichbare Dimetallacyclen, während sich starre, von cyclischen  $\alpha$ -Ketodiazoalkanen wie Diazodimedon abgeleitete Carbene in umgekehrter Richtung über das Metallcarbonyl-Gerüst addieren.

Nach diesen Befunden schliesst sich das Reaktionsverhalten funktionalisierter Diazoalkane gegenüber Metall-Metall-Doppelbindungen der Metallcarbonyl-Reihe im ersten Schritt in der Regel zwar jenem des Grundkörpers Diazomethan und der einfachen Diazokohlenwasserstoffe an (Bildung von  $\mu$ -Methylen-Komplexen), wird aber um nachgeschaltete, zu Dimetallacyclen führende Ringschlussprozesse ergänzt. Das sich seit längerem abzeichnende Synthesepotential der  $\alpha$ -Diazoketone erfährt hiermit eine nochmalige Bereicherung.

### Experimenteller Teil

Angaben zur Arbeitstechnik finden sich in früheren Experimentalarbeiten dieser Reihe sowie in den Vorbemerkungen zu den Präparatevorschriften in Ref. 21. Alle

Arbeiten wurden in Stickstoff-Atmosphäre (Schlenk-Technik) durchgeführt. Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit ist wegen der Empfindlichkeit der Startverbindung **1** unerlässlich. Die  $^{13}\text{C}$ -markierten Folgeprodukte von **1** wurden unter sinngemässer Übertragung der nachfolgenden Arbeitsvorschriften auf  $1\text{-}[^{13}\text{C}]$  als Startmaterial synthetisiert.

Die Felddesorptions(FD)-Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT-311-A-Spektrometer an gesättigten Aceton- oder Toluol-Lösungen der entsprechenden Komplexe unter folgenden Messbedingungen aufgenommen: Fadenheizung 15–20 mA; SEV 1.8–2.0 kV;  $T_{\text{O}}$  100–150°C;  $P_{\text{O}} < 10^{-6}$  Torr; Emitter-Strom 0.1 mA; Emitter-Spannung 4.2 kV. Zur Aufnahme der EI-Massenspektren diente ein Massenspektrometer Varian MAT CH 7.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt (unkorrigierte Werte; Büchi SMP-20).

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturvorschriften synthetisiert: Bis[( $\mu$ -carbonyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh-Rh*) (**1**) [22], 2-Diazo-3-oxo-butan (Acetyl-methyl-diazomethan; **2a**) [23], 1-Diazo-1-phenyl-2-oxo-propan (Acetyl-phenyl-diazomethan; **2b**) [24], Benzoyl-phenyl-diazomethan (Azibenzil, **2c**) [25], *p*-Methoxybenzoyl-*p*-methoxyphenyldiazomethan (**2d**) [26], 2-Diazo-3-oxo-bernsteinsäure-diethylester (**2e**) [27], 3-Diazo-2,4-dioxopentan (Di-acetyldiazomethan, **2f**) [28], 4-Diazo-3,5-dioxoheptan (Dipropionyldiazomethan, **2g**) [28], 2-Diazo-1,3-dioxo-indan (**2h**) [29], Trimethylsilyl-diazomethan (**2i**) [30], Diazodimedon (**2k**) [29b], 1,3-Bisdiazo-1,3-diphenyl-2-oxopropan (**2l**) [31].

Abkürzung: THF = Tetrahydrofuran; Elementaranalysen: Tab. 12.

1.  $\mu$ -Carbonyl-1,1- $\mu$ -2,4- $\mu'$ -(1,2-dimethyl-4-oxo-3-oxa-1,1,2,4-butantetrayl)-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh-Rh*) (**4a**)

Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird unter magnetischem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  (Trockeneis/Aceton) tropfenweise mit 10 ml einer THF-Lösung von 98 mg (1.0 mmol) **2a** versetzt. Beim langsamen Aufwärmen beginnt sich die dunkelblaue Lösung rasch unter zügiger Gasentwicklung grün zu färben. Man lässt die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Lösungsmittel dann unter vermindertem Druck. Der zuweilen etwas ölige, dunkelbraune Rückstand wird mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet und ist nach zweimaligem Waschen mit *n*-Pentan und nachfolgender Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether analysenrein (braune, nadelförmige Kristalle). Ausb. 570 mg (89%). **4a** schmilzt bei  $169\text{--}179^\circ\text{C}$  (Zers); gut löslich in Aceton, THF und Methylenchlorid, mässig löslich in Diethylether und nahezu unlöslich in *n*-Pentan. Die grünbraunen Lösungen sind im Gegensatz zu den Kristallen luftempfindlich.

2.  $\mu$ -Carbonyl-1,1- $\mu$ -2,4- $\mu'$ -(2-methyl-4-oxo-1-phenyl-3-oxa-1,1,2,4-butantetrayl)-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh-Rh*) (**4b**)

Zu einer Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man unter magnetischem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  148 mg (1.0 mmol) kristallines **2b** und lässt dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Ab ca.  $-50^\circ\text{C}$  tritt unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung eine Farbänderung von tiefblau nach olivgrün auf. Man rührt die schliesslich bräunliche Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur und entfernt sodann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der feste, dunkelbraune Rückstand wird

TABELLE 11  
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER DIRHODACYCLEN 4c, 4e UND 5k

	4c	4e	5k
Molekülformel	$C_{36}H_{40}O_3Rh_2$	$C_{30}H_{40}O_3Rh_2$	$C_{30}H_{40}O_4Rh_2$
Molmasse (a.m.u.)	726.5	718.4	670.5
Farbe	weinrot	dunkelrot	dunkelblau
Kristallgröße (mm)	$0.4 \times 0.4 \times 0.4$	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$	$0.5 \times 0.4 \times 0.2$
kristallisiert aus	$(C_2H_5)_2O/CH_2Cl_2$ ( $-35^\circ C$ )	$(C_2H_5)_2O/CH_2Cl_2$ ( $-35^\circ C$ )	$(C_2H_5)_2O/CH_2Cl_2$ ( $-35^\circ C$ )
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C_{2h}^2-C_2/c$ (No. 15)	$C_{2h}^2-P2_1/n$ (No. 14)	$C_{2h}^2-P2_1/n$
Z	8	4	4
Dichte (röntg., $Mg\ m^{-3}$ )	1.55	1.58	1.574
Gitterkonstanten (pm)			
a	1716.9(7)	862.2(2)	949.3(2)
b	1657.5(4)	2106(1)	2049.5(4)
c	2225.7(5)	1675.7(9)	1456.3(2)
$\beta$	99.69(3)°	96.47(3)°	93.79(1)°
Zellvolumen (pm <sup>3</sup> )	$6243 \times 10^6$	$3024 \times 10^6$	$2827 \times 10^6$
Lin. Absorptionskoeff. $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	10.7	11.2	11.8
$r_{opt}$ (cm)	0.19	0.18	0.17
F(000)	2960	1464	1368
Systematische Ausbischungen	$h0l, hkl$	$0k0, h0l$	$0k0, h0l$
Messbereich (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda$ 71.069 pm)	$2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$	$2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
Diffraktometer	AED Syntex	AED Syntex	AED Syntex
Reflexzahl (unabhängige, $\theta$ - $2\theta$ -scan)	3628 [ $I > 2.5\sigma(I)$ ]	2270 [ $I > 2.5\sigma(I)$ ]	3702 [ $I > 3\sigma(I)$ ]
R-Werte: anisotrop	0.043	0.058	0.044
isotrop	0.068	0.089	0.092
gewichtet ( $R_w$ )	0.036	-	0.030

TABELLE 12  
ANALYTISCHE DATEN DER NEUEN  $\mu$ -METHYLEN-KOMPLEXE 3f,h,i UND METALLACYCLEN 4a-e SOWIE 5k,l<sup>a</sup>

Verb.	Summenformel	Molmasse Gef. (ber.)	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))		
			C	H	Rh
4a	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub>	602 <sup>b</sup> (602,39)	51.78 (51.84)	5.91 (6.02)	33.98 (34.16)
4b	C <sub>31</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub>	664 <sup>b</sup> (664,46)	56.27 (56.04)	5.64 (5.76)	31.08 (30.97)
4c	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub>	726 <sup>c</sup> (726,53)	59.50 (59.52)	5.75 (5.55)	28.75 (28,33)
4d	C <sub>38</sub> H <sub>49</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub>	786 <sup>c</sup> (786,54)	58.17 (58.03)	5.42 (5.63)	26.29 (26.17)
4e	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub> Rh <sub>2</sub>	718 <sup>c</sup> (718,42)	50.39 (50.16)	5.59 (5.61)	29.04 (29.04)
3f	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>	630 <sup>b</sup> (630,39)	51.44 (51.44)	5.75 (5.76)	32.98 (32.65)
3h	C <sub>31</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>	676 <sup>c</sup> (676,41)	54.73 (55.05)	4.99 (5.07)	30.51 (30.43)
3i	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> Si	620 <sup>b</sup> (620,65)	49.96 (50.35)	6.32 (6.49)	33.01 (33.16)
5k	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>	670 <sup>c</sup> (670,47)	53.72 (53.74)	6.38 (6.01)	30.89 (30.71)
5l	C <sub>37</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub>	738 <sup>c</sup> (738,34)	60.25 (60.19)	5.34 (5.46)	27.99 (27.87)

<sup>a</sup> Der N-Gehalt sämtlicher Substanzen war geringer als 0.15%. <sup>b</sup> EI-Massenspektrum (Varian MAT CH-5). <sup>c</sup> FD-Massenspektrum (Toluol; Varian MAT 311-A).  
<sup>d</sup> Dampfdruckosometrisch in Chloroform.

nach dem Trocknen im Hochvakuum mit etwa 20 ml Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingengt und aus Methylenchlorid/Diethylether (2 + 1 Vol.-Teile) bei  $-35^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 622 mg (94%); rotbraune, luftstabile Nadeln.

Fp.  $178^{\circ}\text{C}$  (Zers.); gut löslich in Aceton, Methylenchlorid, THF, Diethylether, mässig löslich in n-Pentan. Im festen Zustand ist **4b** verhältnismässig luftstabil.

3.  $\mu$ -Carbonyl-1,1- $\mu$ -2,4- $\mu'$ -(4-oxo-1,2-diphenyl-3-oxa-1,1,2,4-butantetrayl)-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**4c**)

Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 222 mg (1.0 mmol) kristallinem **2c** versetzt. Unter Rühren lässt man dann auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ab ca.  $-45^{\circ}\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung ein Farbumschlag von tiefblau nach grün eintritt. Dabei bildet sich eine klare Lösung, die nach 1 h im Vakuum eingedampft wird. Der meist ölige Rückstand wird durch Verrühren mit 20 ml n-Pentan mikrokristallin. Nach Filtrieren und Waschen mit 20 ml kaltem n-Pentan ( $0^{\circ}\text{C}$ ) wird der Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (1 + 3 Vol.-Teile) bei  $-35^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 630 mg (87%). Nadel- oder rautenförmige, luftstabile Kristalle.

Fp.  $142^{\circ}\text{C}$  (Zers.). **4c** ergibt luftempfindliche, grünbraune Lösungen in Diethylether und anderen polaren, organischen Solventien; wenig löslich in n-Pentan.

4.  $\mu$ -Carbonyl-1,1- $\mu$ -2,4- $\mu'$ -[1,2-bis(4-methoxyphenyl)-4-oxo-3-oxa-1,1,2,4-butantetrayl]-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**4d**)

Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 282 mg (1.0 mmol) kristallinem **2d** in 10 ml THF versetzt. Bei dieser Temperatur erfolgt keine IR-spektroskopisch nachweisbare Reaktion. Man lässt nun auf Raumtemperatur erwärmen. Bei etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine Farbänderung nach tiefgrün, die erst bei  $-25^{\circ}\text{C}$  voll entwickelt ist. Nach 45 min Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet, und die Lösung hat einen braungrünen Farbton angenommen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein fester Rückstand, der mit 10 ml n-Pentan versetzt und kräftig gerührt wird. Dabei entsteht ein fahlgrüner Niederschlag, der abfiltriert wird. Die hellgelbe n-Pentan-Lösung wird verworfen und der Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Ausb. 716 mg (91%). Rautenförmige, luftstabile Kristalle, die bei  $83^{\circ}\text{C}$  schmelzen. Mit grünbrauner Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid, THF, kaum löslich in n-Pentan, mässig löslich in Diethylether und Aceton.

5.  $\mu$ -Carbonyl-1,1- $\mu$ -2,4- $\mu'$ -(1-methoxyoxoacetyl-2-methoxycarbonyl-4-oxo-3-oxa-1,1,2,4-butantetrayl)-bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**4e**)

Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 214 mg (1.0 mmol) **2e** in 5 ml THF versetzt. Es erfolgt unter heftiger Gasentwicklung eine schlagartige Farbänderung von tiefblau nach rot. Das IR-Spektrum zeigt dann zwei intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $1975$  und  $1694\text{ cm}^{-1}$ . Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur tritt ab  $-30^{\circ}\text{C}$  eine erneute Farbänderung von rot nach gelbbraun auf, die mit dem Auftreten zweier neuer  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $1834$  und  $1705\text{ cm}^{-1}$  einhergeht; die Intensitäten letzterer nehmen auf Kosten der  $1975\text{ cm}^{-1}$ -Bande an Intensität zu. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und nimmt dann erneut ein IR-Spektrum auf; von den

$\nu(\text{CO})$ -Banden sind nur mehr jene bei 1834, 1705 und  $1694\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel ab und wäscht den verbleibenden festen Rückstand mit n-Pentan. Das Rohprodukt wird sodann in Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird bei  $-35^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen, während man den Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (1 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Aus beiden Fraktionen erhält man grünschwarze, metallisch glänzende Nadeln, die bei  $175\text{--}176^\circ\text{C}$  schmelzen. Ausb. 683 mg (95%). Mit gelbbrauner Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid, THF, kaum löslich in n-Pentan, mässig löslich in Diethylether und Aceton.

6. [ $\mu$ -Bis(acetyl)methylen]bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3f**)

532 mg (1.0 mmol) **1** werden in 50 ml THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 132 mg (1.05 mmol) **2f** versetzt. Beim Aufwärmen der tiefblauen Lösung macht sich ab etwa  $0^\circ\text{C}$  eine Reaktion unter Farbänderung und zügiger  $\text{N}_2$ -Entwicklung bemerkbar. Man rührt die schliesslich leuchtend rot gefärbte Lösung noch ca. 1 h bei Raumtemperatur. Nachdem man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt hat, trocknet man den dunklen, meist öligen Rückstand mehrere Stunden im Hochvakuum. Anschliessend extrahiert man mit Diethylether/Hexan (3 + 1 Vol.-Teile) und kristallisiert bei  $-35^\circ\text{C}$  aus wenig Diethylether. Der in Form glänzender Quader anfallende Komplex **3f** ist bis etwa  $192^\circ\text{C}$  beständig. Ausb. 595 mg (95%). Gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien und in kristalliner Form unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff.

7. [ $\mu$ -Bis(propionyl)methylen]bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3g**)

Diese Verbindung wurde unter sinngemässer Anwendung der für die Synthese von **3f** angegebenen Arbeitsvorschrift dargestellt. Ausb. > 94%. Rote, luftbeständige Kristalle.

8. ( $\mu$ -1,3-Dioxo-2-indanyliden)bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3h**)

Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) **1** in 70 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 86 mg (0.5 mmol) **2h** in 10 ml THF versetzt. Es ist IR-spektroskopisch keine Reaktion nachweisbar. Erst beim langsamen Erwärmen treten ab ca.  $0^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$ -Entwicklung und Farbänderung von tiefblau nach rot ein. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet und die Lösung tiefrot. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und wäscht den festen, roten Rückstand mit wenig n-Pentan. Aus Methylenchlorid/Diethylether kristallisiert **3h** bei  $-35^\circ\text{C}$  in analysenreiner Form. Ausb. 321 mg (95%). Dunkelrote, rautenförmige, luftstabile Kristalle. Fp.  $230\text{--}231^\circ\text{C}$ . Mit dunkelroter Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran; mässig löslich in n-Pentan, Benzol und Diethylether; die Lösungen sind bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar.

9.  $\mu$ -Trimethylsilylmethylen-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3i**)

Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml THF wird auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit insgesamt 2 ml (Überschuss) der frisch

destillierten Diazoverbindung **2i** versetzt. Es setzt sofort eine  $N_2$ -Entwicklung ein, die von einem Farbumschlag von blau nach rot begleitet ist. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zur Entfernung von überschüssigem **2i** wird der verbleibende ölige Rückstand 2 h bei  $40^\circ C$  im Hochvakuum getrocknet und anschliessend aus n-Pentan bei  $-78^\circ C$  umkristallisiert. Ausb. 577 mg (89%). Schwarzrote, metallisch glänzende, längere Zeit luftbeständige Kristalle, die sich ab  $116^\circ C$  unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zersetzen und bei  $167-172^\circ C$  schmelzen. **3i** ist mit dunkelroter Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich.

#### 10. Synthese des Cycloaddukts **5k**

Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 100 mg (0.6 mmol) kristallinem Diazodimedon **2k** versetzt und dann 10–15 h unter Rückfluss gekocht. Dabei tritt ein allmählicher Farbumschlag von tiefblau nach dunkelrot ein. Die Reaktion wird nach Ablauf von 10 h IR-spektroskopisch verfolgt. Lässt sich kein Komplexedukt **1** mehr nachweisen ( $\nu(CO)$   $1732\text{ cm}^{-1}$ ), so wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand über Kieselgel 60 (Akt. II-III; Säule: l 30 cm,  $\varnothing$  1.0 cm;  $+15^\circ C$ ) chromatographiert. Dabei eluiert man mit n-Pentan bzw. Benzol gelbe Zonen, die organische, nicht näher charakterisierte Folgeprodukte von **2i** enthalten. Nachdem man mit Diethylether die Säule gründlich gespült hat, eluiert man mit Diethylether/Methylenchlorid (50/50 Vol.-%) eine intensiv rote Zone, die das Cycloaddukt **5k** enthält. Der beim Abdampfen des Laufmittels im Vakuum verbleibende feste Rückstand wird aus Diethylether/Methylenchlorid (9 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 297 mg (89%). Dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle. Zers.  $> 178^\circ C$  (Schwarzfärbung). Mit roter Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, THF und Aceton.

#### 11. Synthese des Metallacyclus **5l**

Eine Lösung von 236 mg (1.0 mmol) kristallinem **2l** in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur tropfenweise einer äquimolaren Lösung (532 mg) von **1** in 50 ml THF zugesetzt. Dabei erhält man unter heftiger  $N_2$ -Entwicklung eine dunkelrote Lösung. Nach 1 h Rühren zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den rotbraunen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether um. Ausb. ca. 700 mg (95%). Metallisch glänzende rotbraune Kristalle (Fp.  $221^\circ C$ ), die sich in n-Hexan und Diethylether wenig, in Methylenchlorid und THF gut lösen.

#### 12. Strukturbestimmung der Komplexverbindungen **4c**, **4e** und **5k**

Die Kristalle wurden in üblicher Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Sie waren kleiner als die optimale Kristalldicke (**4c** 0.187 cm; **4e** 0.178 cm; **5k** 0.169 cm;  $Mo-K_\alpha$  0.71069 Å). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, die aus den Einstellwinkeln von diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex R3; monochromatische  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung) berechnet wurde. Die Reflexintensitäten wurden durch  $\theta$ - $2\theta$ -Abtastung (3-Wertmessung) gemessen. Nur die Reflexe mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$  wurden zur Rechnung verwendet und bei **4c** und **5k** mit dem Faktor  $w = 1/\sigma^2(F)$  gewichtet. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit 6 Reflexen durchgeführt ( $\psi$ -scan). **4c** kristallisiert in der Raumgruppe  $C_{2h}^6-C_2/c$  ( $Z = 8$ ), **4e** und **5k** in der Raumgruppe  $C_{2h}^5-P2_1/n$  ( $Z = 4$ ). Die Lageparameter der Metallatome konnten  $3d$ -Pattersonsynthesen entnommen werden, die Lagen der

restlichen Nichtwasserstoffatome anschliessenden 3d-Fourier- bzw. Differenz-fouriersynthesen. In **4c** und **5k** wurden die Lagen der H-Atome mit dem Programm HFIX [32] festgelegt und zusammen mit dem  $U$ -Wert ( $U = 0.08 \text{ \AA}^2$ ) festgehalten. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate, alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [32] auf einer Nova 3 (Data General). Die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [33].

Die in Tab. 11 aufgeführten  $R$ -Indices sind wie folgt definiert:  $R = [\sum |F_c - F_{\text{obs}}|] / \sum F_{\text{obs}}$ ;  $R_w = [\sum |F_c - F_{\text{obs}}| \sqrt{w}] / [\sum F_{\text{obs}} \sqrt{w}]$ .

Der "Goodness of fit"  $\{[\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2] / (n - p)\}^{0.5}$  betrug 1.46 (**4c**), 4.86 (**4e**) bzw. 1.32 (**5k**) bei  $n = 3628$  (**4c**), 2270 (**4e**) bzw. 3699 (**5k**) sowie  $p = 370$  (**4c**), 352 (**4e**) bzw. 400 (**5k**) ( $n =$  Anzahl berücksichtigter Reflexe,  $p =$  Anzahl Parameter).

## Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung insbesondere durch die Degussa AG, durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie. Hierfür sprechen wir unseren herzlichen Dank aus.

## Literatur

- 1 K.K. Mayer, E. Fischer, Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 235.
- 2 Zusammenfassende Darstellungen: (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.
- 3 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 4 W.A. Herrmann, J. Plank, J. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 5 (a) W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C21; (b) W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 6 Ausgewählte neuere Arbeiten: (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) I.R. McKeer und M. Cowie, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L107 (M-M-Einfachbindungen); (c) P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C12; (d) 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 (M-M-Einfachbindungen).
- 7 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C18.
- 8 W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 10 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J.M. Huggins, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 11 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.
- 12 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C54.
- 13 Vgl. Ref. 11 (*Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 434) und das dort aufgelistete Datenmaterial zur Röntgenstrukturanalyse von **3h**. Bisher unveröffentlichte Kristallstrukturen der Serie  $(\mu\text{-L})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO}))_2$ : (a)  $L = \text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ ;  $d(\text{Rh-Rh})$  261.8(2) pm; (b)  $L = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ;  $d(\text{Rh-Rh})$  266.3(1) pm; (c)  $L = \text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $d(\text{Rh-Rh})$  272.2(1) pm.
- 14 Trinh-Toan, R.W. Broach, S.A. Gardner, M.D. Rausch und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 279 und die dort zitierte Literatur.
- 15 E.F. Paulus, *Acta Crystallogr.*, B, 25 (1969) 2206; E.F. Paulus, E.O. Fischer, H.P. Fritz und H. Schuster-Woldan, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 3.

- 16 W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 63 und die dort zitierte Literatur.
- 17 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, Chem. Ber., 114 (1981) 716.
- 18 W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, Chem. Ber., im Druck.
- 19 A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. Auflage, S. 239, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 20 Ch. Bauer, Dissertation, Universität Regensburg 1983.
- 21 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen in G. Brauer (Hrsgb.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie 3. Auflage, 3. Band, S. 1799 ff., Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- 22 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, Z. Anorg. Allgem. Chem., 487 (1982) 85.
- 23 (a) O. Diels und K. Pflaumer, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 48 (1915) 223; (b) H. Morrison, S. Danishefsky und P. Yates, J. Org. Chem., 26 (1961) 2617.
- 24 M. Regitz, Chem. Ber., 98 (1965) 1210.
- 25 C.D. Nenitzescu und E. Solomonica, Org. Synth., Coll. Vol. II, (1947) 496.
- 26 (a) H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 44 (1911) 2210; (b) H. Droscher und E.F. Jenny, Helv. Chim. Acta, 51 (1968) 643.
- 27 H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 49 (1916) 1978; *ibid.*, 49 (1916) 1982.
- 28 (a) M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber., 99 (1966) 3128; (b) W.R. Roush, D. Feitler und J. Rebeck, Tetrahedron, (1974) 1391.
- 29 (a) M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber., 97 (1964) 1482; (b) M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem., 690 (1965) 125.
- 30 J.M. Grossmann, R.N. Haszeldine und A.E. Tipping, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 483.
- 31 B.M. Trost und P.J. Whiteman, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 7534; *ibid.*, 96 (1974) 7421.
- 32 G.M. Sheldrick, SHELXTL Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut, Universität Göttingen.
- 33 H. Hanson, F. Herman, J.D. Lea und S. Skillman, Acta Cryst., 17 (1964) 1040.