

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

XLVI *. METALLZENTRIERTE CC-VERKNÜPFUNG DURCH ADDITION VON ALKINEN AN METALL–METALL-DOPPELBINDUNGEN **

WOLFGANG A. HERRMANN*, CHRISTINE BAUER und ADOLF SCHÄFER

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

(Eingegangen den 30. Mai 1983)

Summary

Alkynes add readily to the metal–metal double bonds of the rhodium and cobalt complexes of composition $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-CO})]_2$ (M = Rh, **1**; M = Co, **6**) with rapid CO insertion and concomitant formation of metallacyclic structures. While phenylacetylene (**2a**) and diphenylacetylene (**2b**) undergo addition/insertion reactions with the organorhodium precursor **1** and thus yield the dimetallacycles **3a** and **3b**, respectively, an isomeric mixture consisting of the corresponding rhodacycle **3c** and the μ -ketenylmethylene complex **4** arises from treatment of **1** with the parent acetylene **2c**. Compounds **3c** and **4** reversibly interconvert in solution at ambient temperature. Regiospecific incorporation into the metal complex **1** is observed with the unsymmetrically substituted alkyne **2a**. The carbon–carbon bonds formed during these alkyne reactions are irreversibly cleaved by sulfur dioxide which molecule causes ring expansion and thus produces novel metallacycles of type **5**. The cobalt complex **6** and acetylene (**2c**) form the alkyne addition/insertion product **7c** which, although structurally homologous with the rhodium derivative **3c**, suffers from limited stability at room temperature; in solution, rapid and reversible (!) extrusion of acetylene is observed with the dicobaltacycle **7c**. With the rhodium derivative **3c**, this degradation reaction is less clean but nevertheless occurs under more drastic conditions. Insertion of sulfur dioxide suppresses extrusion of acetylene in both the cobalt and the rhodium compounds **7c** and **3c**, respectively.

Zusammenfassung

Alkine addieren sich bereitwillig an die Metall–Metall-Doppelbindungen der Rhodium- und Cobalt-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-CO})]_2$ (M = Rh, **1**; M = Co, **6**),

* XLV. Mitteilung siehe Ref. 1.

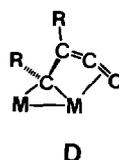
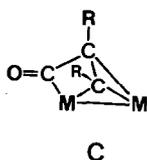
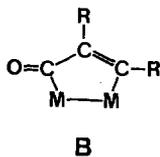
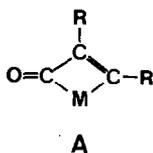
** Herrn Professor Dr. Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet.

wobei es zur raschen konsekutiven CO-Insertion unter Aufbau metallacyclischer Strukturen kommt. Während **1** mit Phenylacetylen (**2a**) und Diphenylacetylen (**2b**) durch Additions/Insertionsreaktionen die Dimetallacyclen **3a,b** ergibt, bildet sich mit dem Grundkörper Acetylen (**2c**) ein aus dem entsprechenden Metallacyclus **3c** und dem μ -Ketenylmethylen-Komplex **4** bestehendes Isomerengemisch, deren Komponenten sich bei Raumtemperatur in Lösung ineinander umlagern. Mit dem unsymmetrisch substituierten Alkin **2a** beobachtet man einen regio-spezifischen Einbau in den Komplex **1**. Die im Zuge dieser Alkin-Reaktionen geknüpften CC-Bindungen werden durch Schwefeldioxid irreversibel gespalten, wobei durch Ringerweiterung neue Metallacyclen vom Typ **5** erreichbar sind. Der Cobalt-Komplex **6** bildet mit Acetylen (**2c**) das zu **3c** homologe Insertionsprodukt **7c**, das bei Raumtemperatur in kristalliner Form eine befristete Beständigkeit aufweist, in Lösung aber einer raschen reversiblen (!) Acetylen-Extrusion und Freisetzung von intaktem **6** unterliegt. Weniger übersichtlich kommt diese Zerfallsreaktion unter drastischeren Bedingungen auch beim Rhodium-Derivat **3c** zum Zuge und wird in beiden Fällen durch die SO_2 -Insertion unterdrückt.

Einleitung

Die metallorganische Acetylen-Chemie hat in den Fünfziger- und Sechzigerjahren eine grosse Fülle metallacyclischer Strukturen hervorgebracht, die man an reaktiven Metallzentren bereitwillig ablaufenden CC-Kupplungsreaktionen verdankt [2–4]. Dominierte ursprünglich das Interesse an der komplexkatalysierten Verknüpfung von Alkinen mit Kohlenmonoxid und beobachtete man dabei bevorzugt die Bildung von Estern, Lactonen, Chinonen und Cyclopentadienonen, so hat die von Vollhardt et al. für die Synthese hochveredelter Naturprodukte wie racemisches Östron genutzte metallzentrierte Acetylen-Cyclotrimerisierung [4–6] neuerdings die Organometall-Chemie der Alkine wiederbelebt. Auch der Koordinationsmodus einfacher Acetylen-Brückenliganden – planarer Vierring oder Tetrahedran-Struktur – und seine Auswirkungen auf die Natur der Folgeprodukte beschäftigen den Theoretiker und den präparativen Metallorganiker gleichermaßen [7–9]. Schliesslich widmete man der schrittweisen Kupplung von Alkinen in der Koordinationssphäre von ungesättigten Metall–Metall-Mehrfachbindungen detaillierte Studien [10–12], die wegen ihrer besonderen Eleganz an dieser Stelle Erwähnung finden.

Die früher beschriebenen, vorwiegend mit Carbonylisen- und Carbonylcobalt-Komplexen erzielten Alkin/Kohlenmonoxid-Verknüpfungsprozesse hat man meist Zwischenstufen zugeschrieben, die durch die Strukturelemente A–C ausgewiesen sind. In Substanz isolierbare Komplexe dieser Art sind inzwischen bekannt und in der metallorganischen Eisen-, Ruthenium-, Rhodium- und Wolfram-Chemie nicht ungewöhnlich [13–18]. Während Knox et al. den ebenfalls denkbaren, mit **B** und **C** isomeren Konstitutionstypus **D** kürzlich nach einer indirekten Syntheseroute verifi-

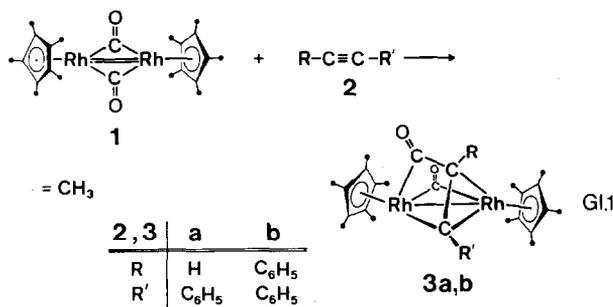


zieren konnten [17], weist die vorliegende Arbeit in Ergänzung einer vorläufigen Mitteilung [19] die präparative Erreichbarkeit solcher Verbindungen sowie der Dimetallacyclen **C** durch Acetylen-Insertion in Carbonyl-Funktionen nach, die Metall-Metall-Doppelbindungen überbrücken.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

I. Reaktionen mit Phenylacetylen und Diphenylacetylen: Starre Metallacyclen

Der zweikernige, eine formale Metall-Metall-Doppelbindung aufweisende Rhodium-Komplex **1** reagiert in Tetrahydrofuran-Lösung mit Phenylacetylen (**2a**) und Diphenylacetylen (**2b**) bei Raumtemperatur unter schlagartiger bzw. langsamer Farbänderung der Reaktionslösungen von blau nach braunrot. In praktisch quantitativen Ausbeuten entstehen nach Gl. 1 die luft- und feuchtigkeitsbeständigen Komplexverbindungen **3a** bzw. **3b**, deren Massenspektren und Elementaranalysen den Schluss zulassen, dass sich die Alkine **2a** und **2b** im Molverhältnis 1/1 formal an das Organometall-Substrat **1** addiert haben. Die spektroskopischen Daten weisen darüberhinaus das Vorliegen des Strukturtyps **C** nach (Gl. 1).



Nach Ausweis der Infrarot-Spektren (Tab. 1) ist eine der beiden Carbonyl-Funktionen in Brückenstellung verblieben, während sich die zweite als Keto-Funktion wiederfindet und an den Alkin-Baustein angekoppelt ist. Wegen des glatten Reaktionsverlaufs ist die chromatographische Aufarbeitung der Produkte nicht erforderlich; die Verbindungen sind nach einmaliger Umkristallisation analysenrein.

Einen schlüssigen Strukturbeweis liefert das exemplarisch für **3a** aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum (Fig. 1). Es ist mit der Metallacyclen-Struktur **C** im Einklang, die unlängst von Dickson et al. für ein CF₃-substituiertes Derivat (R, R' = CF₃; Gl. 1) durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte [14].

Die Resonanzlage des verbrückenden substituierten Kohlenstoffatoms CR' (R' = C₆H₅) kann mit jener von μ -Alkyliden-Komplexen verglichen werden (δ 100... 200) [20–23], während das CH-System einer olefinartig koordinierten Baugruppe ähnelt. Die sehr unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Methin-Funktionen zieht erhebliche Abschirmungsdifferenzen nach sich: Die CR'-Gruppe ist erwartungsgemäss nach tiefem Feld verschoben, wo sie bei δ 155.92 in Resonanz tritt. Das Signal bei δ 69.97 ist charakteristisch für metallfixierte olefinische Kohlenstoffatome und daher widerspruchsfrei der CH-Gruppe zuzuordnen. Abgesehen vom konstitutionsdiagnostischen Wert dieser Verschiebungsbereiche erlauben auch die Kopplungsmuster und -konstanten treffsichere Rückschlüsse auf die Struktur. So erscheint das Signal bei δ 155.92 als Dublett von Dubletts mit Rh,C-Kopplungskonstanten von 23 bzw. 24 Hz (vgl. die Daten von μ -Alkyliden-Rhodium-Komplexe in Lit.

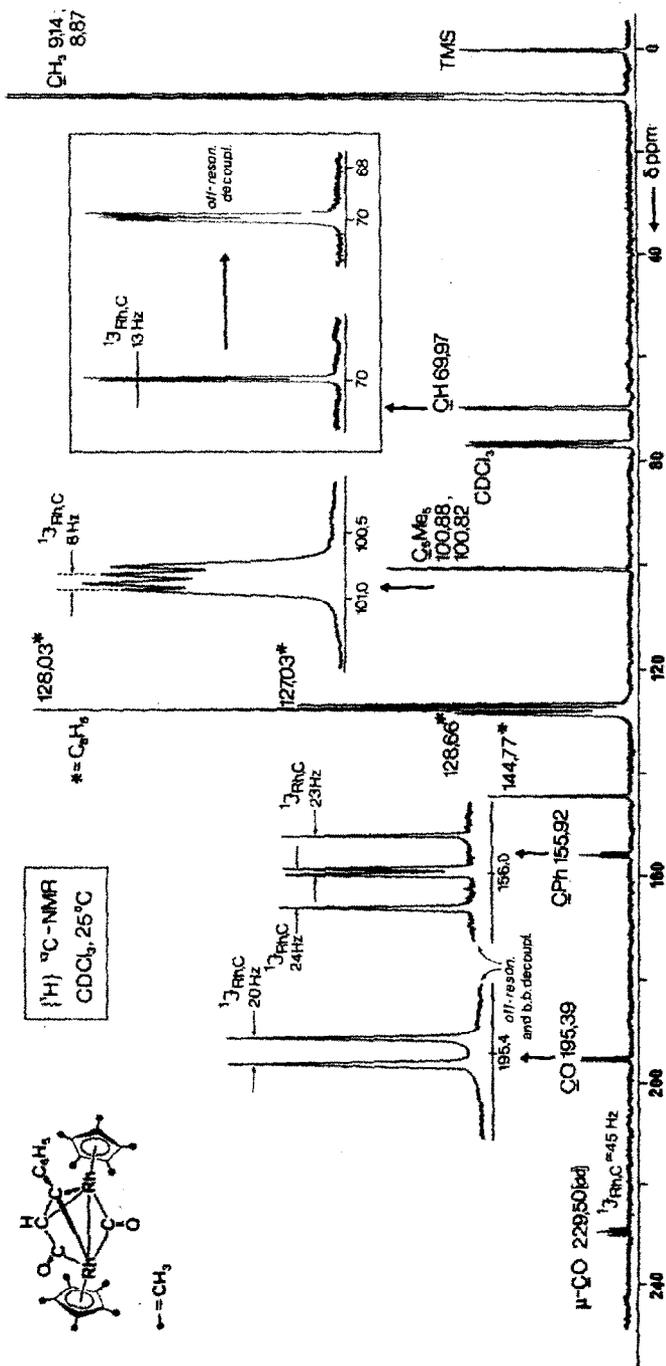


Fig. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Metallacyclus 3a, der durch Reaktion von 1 mit Phenylacetylen zustandekommt und dem Konstitutionstyp C zugehört.

[20,24] und kann demzufolge nur der metallverbrückenden CR'-Gruppe zugeordnet werden. Demgegenüber erscheint die bei δ 69.97 in Resonanz tretende CH-Gruppe wegen ihrer Koordination an nur ein Metallatom als Dublett mit einer viel kleineren Rh,C-Kopplungskonstanten ($J(\text{Rh},\text{C})$ 13 Hz). Aus den unterschiedlichen Signalen für die Methylgruppen und Gerüstkohlenstoffatome der π -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe folgt der Verlust der im Edukt ursprünglich vorhandenen Symmetrie. Die chemische Verschiebung der Carbonyl-Gruppe (δ 229.50, t; $J(\text{Rh},\text{C})$ 45 Hz) ist abermals vergleichbar mit jenen in μ -Alkylden-Komplexen [20] und anderen Carbonylrhodium-Verbindungen [24–26]. Aus der Aufspaltung des bei δ 195.39 erscheinenden Signals in ein Dublett ($J(\text{Rh},\text{C})$ 20 Hz) ist ersichtlich, dass die zugehörige ursprüngliche μ -Carbonyl-Funktion jetzt nur mehr an ein Rhodiumatom gebunden und somit im Zuge der Phenylacetylen-Reaktion in eine Keto-Funktion umgewandelt worden ist. Die übrigen Signal-Zuordnungen sind in Fig. 1 aufgeführt.

Im Einklang mit der Struktur C findet sich auch das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 3a. Während der Phenylring ein Multipllett im üblichen Verschiebungsbereich ergibt (δ 7.13–7.31), tritt das ursprüngliche Acetylen-Proton bei δ 4.46 in Resonanz; eine entsprechende Signalzuordnung hat man für einen verwandten Wolfram-Komplex getroffen [17]. Aus der bei 3a eintretenden Aufspaltung dieses Signals in ein Dublett ($^2J(\text{Rh},\text{H})$ 3.7 Hz) folgt der zwingende Schluss, dass der Wasserstoff-Kern mit nur einem Rhodiumatom ($I = 1/2$; 100%) koppeln kann und daher der "olefinischen" CR-Gruppe zugehört. Diese Interpretation erfährt durch die Signalverdoppelung des CH-Systems im off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (Fig. 1) die erforderliche Bestätigung. Analog zur Rhodium-Verbindung 1 reagiert auch das Cobalt-Derivat 6 mit Phenylacetylen unter Bildung des strukturanalogen Dimetallacyclus 7a.

Nach Ausweis der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren besitzen zumindest die Rhodium-Komplexe 3a,b starre Strukturen. Besondere Erwähnung verdient die regioselektive Reaktion des unsymmetrisch substituierten Alkins 2a, das ausschliesslich zu 3a mit C(=O)-CH-Verknüpfung führt; das Isomer mit einer C(=O)-C(C₆H₅)-Baugruppe ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

II. Reaktionen mit Acetylen: Fluktuierende Metallacyclen und ein μ -Ketenylmethylen-Komplex

In nicht voraussehender Weise verläuft die Umsetzung des Grundkörpers Acetylen (2c) mit der Rhodium-Verbindung 1 weniger uniform. Wird eine Lösung von 1 in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit Acetylen-Gas behandelt, so setzt sofort eine Reaktion ein, die an einer raschen Farbänderung von blau nach braunrot erkennbar ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rohprodukts erhält man nach Gl.2 fast quantitativ eine kristalline, analysenreine Komplexverbindung, deren Massenspektrum und Elementaranalysen die Inkorporierung eines HC \equiv CH-Bausteins in das Komplexedukt 1 nachweisen. Schon aus den IR-Spektren (Tab. 3) geht hervor, dass hier ein Gemisch aus zwei Isomeren vorliegt, von denen eines einen intakten terminalen Carbonyl-Liganden (1962 cm^{-1} ; THF), das andere eine CO-Brücke besitzt (1803 cm^{-1} ; THF). Die Bandenzuordnung zu den CO-Streckschwingungen ist durch ^{13}C O-Markierung sichergestellt (Tab. 3).

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN INFRAROT-SPEKTREN (cm^{-1}) DER VERBINDUNGEN **3a**, **3b** und **7a**^a

Verb.	$\nu(\text{CO})$	Andere typische Banden	Medium
3a	1788sst, 1703sst	2045s, 2928m, 1476st, 691st, 658st	KBr
3a	1799sst, 1707sst		THF
3a	1792sst, 1686sst		CH_2Cl_2
3b	1790sst, 1682sst	3055s, 2852s, 2805m 1380st, 754st, 746st	KBr
3b	1801sst, 1693sst		THF
7a	1775sst, 1669sst	3062s, 2900m, 1378st, 829st, 750st, 695st	KBr

^a Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 283-B. Alle Spektren wurden bei normaler Spektrometer-Temperatur aufgenommen.

Kernresonanzspektren

Da trotz zahlreicher Versuche die Gewinnung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse nicht gelang, musste die Konstitutionsaufklärung der beiden gemeinsam auftretenden Isomere mithilfe einer detaillierten NMR-Untersuchung angestrebt werden. Das in CD_2Cl_2 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum weist bei Raumtemperatur als Folge von Moleküldynamik breite Signale auf, so dass Tieftemperaturmessungen erforderlich wurden (Tab. 2).

Aus der Anzahl der Signale für die Methyl-Gruppen der Ringe bei -100°C folgt das Vorliegen eines aus zwei Komponenten bestehenden Isomerengemisches. Aufgrund identischer Kopplungskonstanten ($^3J(\text{H,H})$ 3.2 Hz) gehören die Signale bei δ 4.71 und 8.52 dem Isomer **3c** an, dessen Konstitution auch bei der Umsetzung von **1** mit substituierten Acetylenen verwirklicht worden war (Abschnitt I). Wiederum ist das Tieffeld-Signal (δ 8.52) dem Proton der Alkyliden-Brücke, das Signal bei δ 4.71 dem der Keto-Funktion benachbarten CH-Baustein zuzuordnen (Tab. 2).

Die Konstitutionsermittlung des zweiten Isomers konnte nur anhand von Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren gelingen, wobei der Einsatz einfach und mehrfach ^{13}C -markierter Proben notwendig war. Dabei wurden folgende Anreicherungsgrade erzielt: $\approx 50\%$ $^{13}\text{CO}/92\%$ $^{13}\text{CH}-^{13}\text{CH}$ (Fig. 2a); 1% $^{13}\text{CO}/92\%$ $^{13}\text{CH}-^{13}\text{CH}$ (Fig.

TABELLE 2

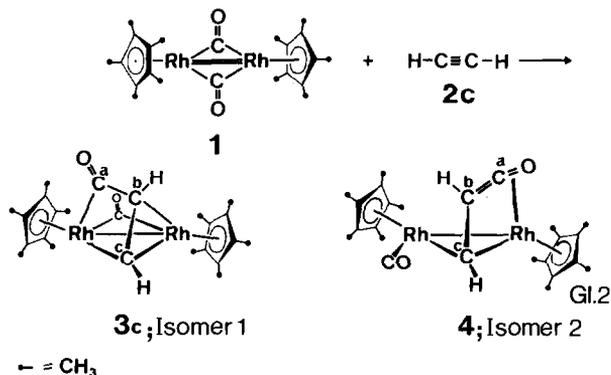
 ^1H -NMR-SPEKTREN (ppm) DER ZWEIKERNIGEN RHODACYCLEN **3c/4**^a

$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH})$	Temp. ($^\circ\text{C}$)
1.9 [s, 15H], 1.8 [s, 15H]	4.0 [breit, 1H], 8.22 [d, 1H; $^3J(\text{H,H})$ 4.5 Hz]	25
1.93, 1.89, 1.82, 1.79 [4 \times s]	3.7 [breit], 4.70 [d, $^3J(\text{H,H})$ 2.7 Hz], 8.14 [d, $^3J(\text{H,H})$ 6.0 Hz], 8.49 [d, $^3J(\text{H,H})$ 2.8 Hz]	-90
1.93, 1.90, 1.83, 1.80 [4 \times s]	3.76 [m, breit], 4.71 [d, $^3J(\text{H,H})$ 3.2 Hz], 8.18 [d, $^3J(\text{H,H})$ 7.2 Hz], 8.52 [d, $^3J(\text{H,H})$ 3.2 Hz]	-100

^a Bruker WH-270; CD_2Cl_2 , int. TMS.

2b); 7% $^{13}\text{C}\text{O}/1\% \text{ }^{13}\text{C}\text{H}-^{13}\text{C}\text{H}$ (Fig. 2c). Die Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren erfolgte durch Tieftemperatur-Messungen. Bei -90°C dominiert der Metallacyclus **3c** als "Isomer 1", während bei Temperaturen oberhalb ca. -60°C der Ketenylmethylen-Komplex **4** überwiegt ("Isomer 2"; Gl. 2, Fig. 2a–2c).

(a) *Der Metallacyclus 3c.* Das Isomer 1 (Verbindung **3c**) zeigt für den Signalsatz A1 der μ -Carbonyl-Funktion ein Dublett von Dubletts mit $^1J(\text{Rh},\text{C})$ 44 Hz. Erwartungsgemäss erfährt dieser bei Einsatz von $^{13}\text{C}_2$ -markiertem Acetylen im Gegensatz zur Ketogruppe (B1) keine Veränderung (Fig. 2a und 2c). Beim Signalsatz B1 tritt zusätzlich zur Rh–C-Kopplung (21 Hz) eine vicinale Kopplung zum Acetylen-Kohlenstoffatom auf, was zu einer starken Verbreiterung des Signals bei $\delta \approx 194.5$ führt (Fig. 2a). Das μ -Alkyliden-Kohlenstoffatom (Signalsatz C1) ist bei Verwendung von Acetylen mit natürlicher Isotopenverteilung in Fig. 2c nur schwach als Dublett von Dubletts erkennbar. Nicht unerwartet tritt eine enorme Signalverstärkung im $^{13}\text{C}_2$ -Isotopomer auf (Fig. 2a und 2b). Die Tatsache, dass alle Kopplungen zu den benachbarten Atomen in der gleichen Grössenordnung liegen ($^1J(\text{Rh},\text{C}) \approx ^1J(\text{Rh}',\text{C}) \approx ^1J(\text{C},\text{C}) \approx 27$ Hz), reduziert die Signalmultiplizität, und man beobachtet ein bei δ 151.8 zentriertes symmetrisches Quartett. Die metallgebundenen Kohlenstoffatome der C_5Me_5 -Liganden repräsentieren den Signalsatz D1, der bei δ 99.6



erscheint; hier ist eine vicinale Kopplung mit den Rhodiumkernen nicht zu beobachten. Die grössten Unterschiede in den Spektren der unterschiedlich ^{13}C -markierten Isotopomere sind für das Signal des ursprünglichen Acetylen-Kohlenstoffatoms zu erwarten, das sich an der metallzentrierten CC-Verknüpfung beteiligt hat (Signalsatz E1; δ 76.8). Bei Verwendung von wenig $^{13}\text{C}\text{O}$ -angereicherter Ausgangsverbindung **1** ist ein Dublett mit $^1J(\text{Rh},\text{C})$ 13 Hz erkennbar, das bei Einbau von $^{13}\text{C}_2$ -Acetylen die zusätzliche Kohlenstoff–Kohlenstoff-Kopplung zeigt ($^1J(\text{C},\text{C}')$ 28 Hz; Fig. 2b). Eine nochmalige Linienvermehrung tritt auf, wenn alle Kohlenstoffatome markiert sind (Fig. 2a), da dann auch Kopplung zwischen dem Acetylen- und dem Keto-Baustein eintritt ($^1J(\text{C}-\text{C}=\text{O})$ 28 Hz). Die Methyl-Gruppen der π -gebundenen Ringliganden ergeben zwei Singulett bei δ 10.0 und 9.5 (Signalsatz F1) und dokumentieren damit das unterschiedliche Substitutionsmuster der beiden Metallzentren.

(b) *Der μ -Ketenylmethylen-Komplex 4.* Das Isomer 2 ist ein Beispiel der seltenen μ -Ketenylmethylen-Komplexe. Seine Konstitution folgt zwingend aus den ^{13}C -NMR-Spektren (Fig. 2a–2c). Bereits nach Ausweis der IR-Daten (Tab. 3) liegt eine der CO-Gruppen in endständiger Koordination vor. Hierbei kann es sich aufgrund

TABELLE 3

CO-VALENZSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER ISOMEREN RHODIUM-VERBINDUNGEN **3c/4** UND DES DICOBALTACYCLUS **7c**^a

Verb.	Isotopenmuster ^c	Banden im Carbonyl-Bereich
3c/4 ^b	$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}/^{12}\text{CO}$	1962sst, *1803sst, 1746sst, 1720st, (Sch), *1704st
	$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}/^{13}\text{CO}$	1962, 1918
		1803, 1763
		1748, 1720, 1690
	$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}/^{12}\text{CO}$	1704, 1668
		1962, 1803, 1738, 1703
$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}/^{13}\text{CO}$	1962, 1917	
	1803, 1762	
	1738, 1680	
	1703, 1665	
7c ^d	$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}/^{12}\text{CO}$	1789sst, 1698sst

^a Vgl. Fussnote zu Tabelle 1; alle Spektren sind in THF-Lösung aufgenommen. ^b Die mit* indizierten Banden sind dem Isomer 1 (Verb. **3a**) zuzuordnen (vgl. Text). ^c Markierungsgrade: 92% $^{13}\text{CH}-^{13}\text{CH}$ bzw. 50% ^{13}CO . ^d KBr: 1786sst, 1692sst [$\nu(\text{CO})$]; sonstige typische Banden: 2973s, 2915s, 2858m, 1382st, 844st.

der Konstitution von Isomer 1 nur um eine CO-Gruppe von Isomer 2 (Komplex **4**) handeln. Das Kohlenstoffatom dieses Carbonyl-Liganden tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei δ 193.9 in Resonanz und ergibt im $[^{12}\text{C}]_2$ -Acetylen-Isotopomer erwartungsgemäss ein Dublett mit $^1J(\text{Rh},\text{C})$ 86 Hz (Signalsatz B2; Fig. 2c). Kopplungskonstanten dieser Grössenordnung sind für Rh-CO-Systeme diagnostisch [26]. Enthält der Komplex **4** einen $^{13}\text{C}_2$ -Baustein, so tritt eine zusätzliche Kopplung von 16 Hz auf, die vermutlich auf eine C-C-Fernkopplung zurückzuführen ist (Signalgruppe B2; Fig. 2a). Das Ketenyl-C^a-Atom (A2) erscheint bei δ 219.8 und zeigt im $^{13}\text{CH}-^{13}\text{CO}$ -markierten Isotopomer ein Dublett von Dubletts mit Kopplungen von 40 bzw. 26 Hz. Wie aus einem Spektrenvergleich mit dem $[^{12}\text{C}]_2$ -Isomer hervorgeht (Fig. 2c), wird letztere durch das koordinierte Rhodium-Atom verursacht, während erstere dem Einfluss des benachbarten Acetylen-C^b-Atoms zuzuschreiben ist. Auch im Isomer 2 übt eines der beiden ehemaligen Acetylen-Kohlenstoffatome eine μ -Alkyliden-Brückenfunktion aus (^cC) und unterscheidet sich deshalb in seiner chemischen Verschiebung (Signalgruppe C2; δ 146.5) kaum vom metallverbrückenden Alkyliden-Kohlenstoffatom im metallacyclischen Isomer 1. Andererseits treten hier stark unterschiedliche Kopplungskonstanten auf ($^1J(\text{Rh},\text{C})$ 35 Hz; $^1J(\text{Rh}',\text{C})$ 18 Hz; $^1J(\text{C},\text{C})$ 35 Hz). Als Aufspaltungsmuster resultiert hieraus ein symmetrisches Sextett, das sich beim Ersatz von ^{13}CO - (Fig. 2a) durch ^{12}CO -Baugruppen (Fig. 2b) erwartungsgemäss nicht verändert.

Den wohl wichtigsten Hinweis für eine Ketenylmethylen-Struktur liefert die Signalgruppe E2 des Kohlenstoffatoms C^b: Es ist mit der ursprünglichen Metallcarbonyl-Gruppe verknüpft und tritt bei δ 49.6 in Resonanz. Nach $[^{12}\text{C}]_2$ -Acetylen-Inkorporierung und nur geringem ^{13}CO -Markierungsgrad (7%; Fig. 2c) verursacht dieses Kohlenstoffatom ein Singulett-Signal, kann also an keines der beiden Rhodiumatome koordiniert sein. Ist $[^{13}\text{C}]_2$ - statt $[^{12}\text{C}]_2$ -Acetylen in das Molekül eingebaut (Fig. 2b), so spaltet das E2-Signal in ein Dublett mit $^1J(\text{C},\text{C})$ 35 Hz auf. Das zusätzliche Signal bei δ 49.5 rührt daher, dass die Markierung nur 92% beträgt,

so dass ein Isotopomerengemisch mit 8% [^{12}C]-Markierung vorliegt; das $^{12}\text{C}_2$ -Isomer ist für das δ 49.5-Signal verantwortlich. Erwartungsgemäss kompliziert sich der Habitus des Signalsatzes E2 bei zusätzlicher ^{13}CO -Markierung nochmals (Fig. 2a), und es wird dabei die $^b\text{C}-^a\text{CO}$ -Kopplung sichtbar ($^1J(\text{C}-\text{C}(\text{CO}))$ 40 Hz). Die Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe weisen schliesslich je ein Singulett bei δ 98.3 (Signalgruppe D2; C_5 -System) und bei δ 10.4 auf (Signalgruppe F2; CH_3 -Gruppen); offenbar ist hier die chemische Umgebung der beiden Metallatome nicht unterschiedlich genug, um jeweils getrennte Signalsätze hervorzurufen.

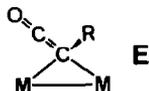
Infrarot-Spektren

Bei einem Vergleich der Spektren lassen sich die einzelnen Banden den jeweiligen Isomeren zuordnen. Die Absorption bei 1962 cm^{-1} ($^{12}\text{C}-^{12}\text{C}/^{12}\text{CO}$) ist der endständigen Carbonylfunktion im Isomer 2 zuzuordnen. Sie zeigt bei ^{13}CO -Markierung den entsprechenden Isotopenbegleiter (1918 cm^{-1}) und bleibt bei Einbau von [^{13}C] $_2$ -Acetylen unberührt. Der Ketenyl-Gruppe (Isomer 2) sind die Frequenzen bei 1746 und 1720 cm^{-1} ($^{12}\text{C}-^{12}\text{C}/^{12}\text{CO}$) zuzuordnen; der entsprechende ^{13}CO -Satellit tritt bei 1690 cm^{-1} auf. Die [^{13}C] $_2$ -Markierung zieht eine bathochrome Bandenverschiebung um ca. 10 cm^{-1} nach sich (1738 cm^{-1} ; $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}/^{12}\text{CO}$). Dem Isomer 1 sind demnach die übrigen IR-Banden bei 1803 und 1704 cm^{-1} zuzuordnen.

Isomeren-Äquilibrierung

Während die beiden Konstitutionsisomere **3c** und **4** bei tiefen Temperaturen Strukturen besitzen, die auf der NMR-Zeitskala starr sind, unterliegen sie bei Raumtemperatur einem raschen intramolekularen CO-Austausch sowie einer gegenseitigen Umwandlung. Insbesondere aus dem Verlust der direkten $^{13}\text{CH}-^{13}\text{CO}$ -Kopplungen bei 25°C kann auf den reversiblen Bruch dieser Bindung geschlossen werden [27]. Ein ähnliches Phänomen hatten wir an einem $\eta^1:\eta^2$ -Diphenylketen-Eisen-Komplex beobachtet [28]. Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass auf dem Isomerengleichgewicht **3c** \rightleftharpoons **4** im Einklang mit den NMR-Befunden eine geringe Aktivierungsbarriere lastet: Ausgehend vom Tieftemperatur-Isomer **3c** wird die Hochtemperatur-Spezies erreicht, wenn die Bindung $\text{Rh}-\text{C}^b$ gelöst und dafür eine $\text{Rh}'-\text{O}$ -Bindung geknüpft wird; gleichzeitig schwingt die CO-Brücke in eine terminale Position – ein bekanntermassen leicht verlaufender Prozess.

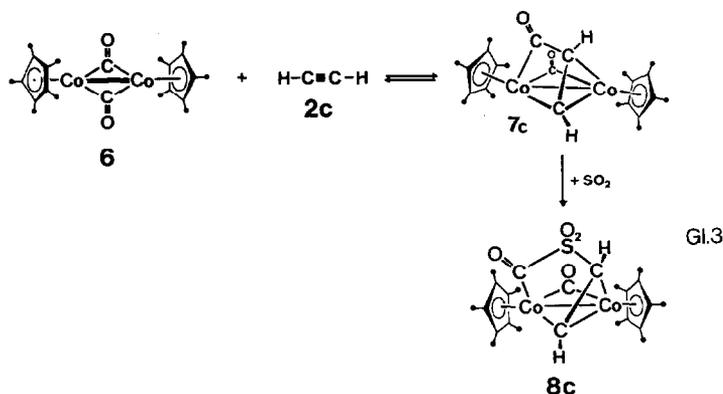
Die Umwandlung einer Carbonyl-Brücke in eine Ketenyl-Funktion nach Gl. 2 ist unerwartet, zumal die Literatur bisher kein Beispiel kennt, bei dem diese Struktureinheit durch metallzentrierte Acetylen/CO-Verknüpfung erreicht wird.



Demgegenüber haben die Arbeitsgruppen Fischer, Stone, Kreissl, Schrock und Malisch über Carbin/CO-Kupplungsreaktionen das gleiche Ziel erreicht [29–36]: So erfolgt bei der Umsetzung von kationischen Übergangsmetall-Carbin-Komplexen mit Carbonylmetallat-Anionen nicht wie erwartet die Bildung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen, sondern unter Bildung eines Ketenyl-Brückensystems vom Typ E die Addition eines CO-Liganden an die Carbin-Einheit [31,32].

III. Reversible Acetylen-Inkorporierung in einen zweikernigen Cobalt-Komplex

Der Cobalt-Komplex **6** schliesst sich im Verhalten gegenüber Acetylen seinem Rhodium-Homologen **1** an und ergibt, anderslautende Berichte korrigierend [14], kein prinzipiell unterschiedliches Produktspektrum. Die bei -40°C nach Gl. 3 schlagartig verlaufende Reaktion führt ausschliesslich zum Dicobaltacyclus **7c**, dessen Zusammensetzung massenspektrometrisch und elementaranalytisch und dessen Konstitution durch die Infrarot-Spektren gesichert sind (Tab. 3). Falls das dem Rhodium-Komplex **4** entsprechende Ketenylmethylen-Isomer überhaupt vorliegt, so entzieht es sich dem IR- und NMR-spektroskopischen Nachweis. Die interessanteste Eigenschaft des Cobalt-Derivats **7c** wird durch den reversiblen Verlust der intakten



Acetylen-Einheit beschrieben, der schon beim Aufwärmen der in Lösung nur bei Temperaturen unterhalb von ca. -10°C beständigen Verbindung eintritt. Bei Raumtemperatur zerfällt **7c** rasch und quantitativ in Acetylen und das Komplexedukt **6**. Kristallin ist **7c** erwartungsgemäss bedeutend stabiler, doch erfolgt auch hier die gaschromatographisch und massenspektroskopisch nachgewiesene Abspaltung des C_2 -Bausteins (Thermolyse bei 100°C). Reversible Additions/Insertionsreaktionen von Acetylenen waren bisher unbekannt und bieten sich für die Reinigung hochveredelter Naturstoff-Acetylene an.

Die bedeutend grössere thermische Beständigkeit des kristallinen und auch gelösten Rhodium-Homologen **3c** (im Gemisch mit **4**; Zers. 142°C) liess ein entsprechendes Thermolyseverhalten nicht erwarten. Dennoch zerfällt das Isomergemisch bei 180°C binnen 10 min unter Bildung einer Gasphase, die aus 80% Acetylen, 17% Ethylen und 3% Methan besteht (GC-Analyse). Mit früheren Beobachtungen übereinstimmend, sind die wasserstoffreicheren Spaltprodukte Ethylen und Methan auf metallzentrierte H-Transfer-Reaktionen zurückzuführen, die unter Beteiligung der C_5Me_5 -Liganden ablaufen [37–39]. Das thermolytisch freigesetzte C_1 -Fragment bietet einen weiteren Anhaltspunkt für das Vorliegen des μ -Alkyliden-Komplexes **4** [39].

IV. Neue Metallacyclen mit Schwefeldioxid als Ringglied

Ein Kohlenstoffatom der Rhodium-Komplexe **3c** und **4** trägt jeweils den Charakter einer Methylene-Brücke (Abschnitt II). Wir haben unlängst gezeigt, dass μ -Methylene-Komplexe bereitwillig mit Schwefeldioxid reagieren und dabei unter Öffnung der Dimetallacyclopropan-Struktur viergliedrige μ, η^2 -Methylensulfen-Derivate mit der Baugruppe $\text{M}-\text{CH}_2\text{S}(\text{O}_2)-\text{M}$ ergeben [40,41]. Ein möglicherweise

TABELLE 4

AUSZUG AUS DEN IR-SPEKTREN (cm^{-1}) DER SO_2 -INSERTIONSPRODUKTE **5a** UND **5c**^a

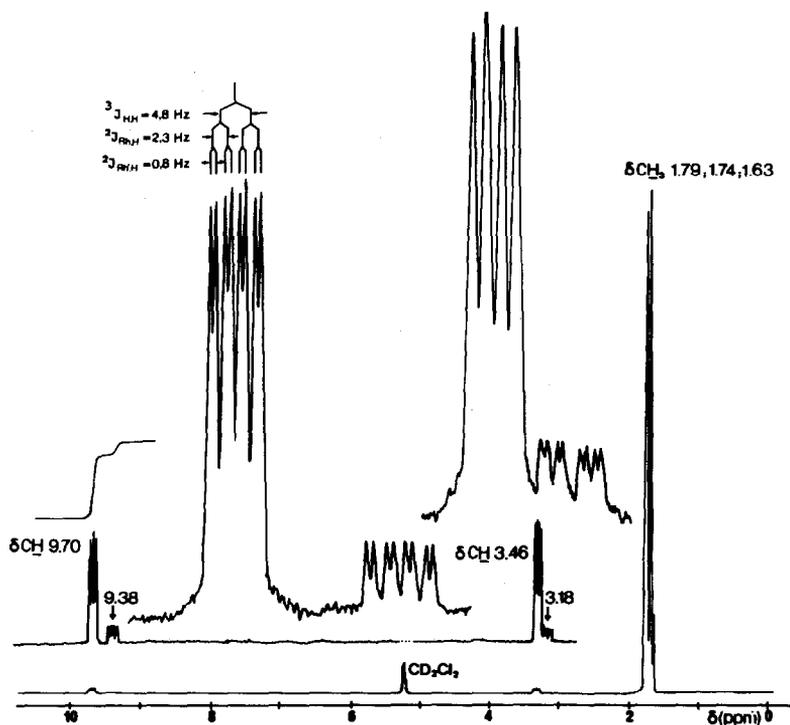
Verb.	$\nu(\text{CO})$	Weitere typische Banden	Medium
5a	1834sst, 1812st (Sch), 1792 (^{13}CO), 1772 (^{13}CO), 1688sst, 1642 (^{13}CO)	1209st, 1053sst [$\nu(\text{SO}_2)$] 702st, 660st	KBr
5a	1844sst, 1805 (^{13}CO) 1683sst, 1647 (^{13}CO)		CH_2Cl_2
5c	1840sst, 1814m (Sch), 1799 (^{13}CO), 1677sst, 1638 (^{13}CO)	1379st, 1200sst, 1058sst [$\nu(\text{SO}_2)$]; 897m	KBr
5c	1855sst, 1681sst		CH_2Cl_2

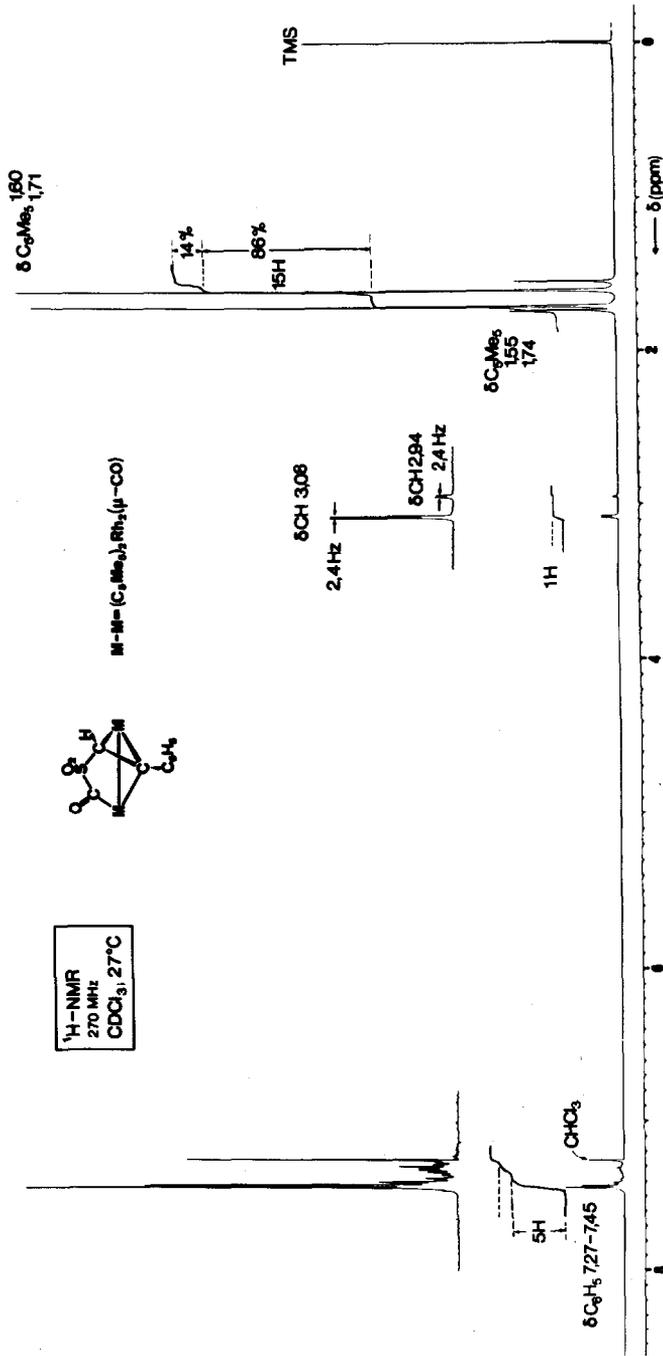
^a Vgl. Fussnote zu Tabelle 1.

entsprechendes Ergebnis war deshalb von der Umsetzung des Isomerengemisches **3c/4** mit Schwefeldioxid zu erwarten.

Leitet man in eine Lösung von **3c/4** bei Raumtemperatur trockenes SO_2 -Gas ein, so erfolgt augenblickliche Reaktion. Es bildet sich nach Gl. 4 ein hellgrüner, feiner Niederschlag, der mit Diethylether SO_2 -frei gewaschen wird. Analog reagiert der Phenylacetylen-Metallacyclus **3a**. Nach der Umkristallisation erhält man die Verbindungen **5a,5c** analysenrein. Während die Massenspektren (Felddesorption)

(Fortsetzung s.S. 161)

Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz; 25°C , CD_2Cl_2) des Dimetallacyclus **5c**.

Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimetallacyclus 5a.

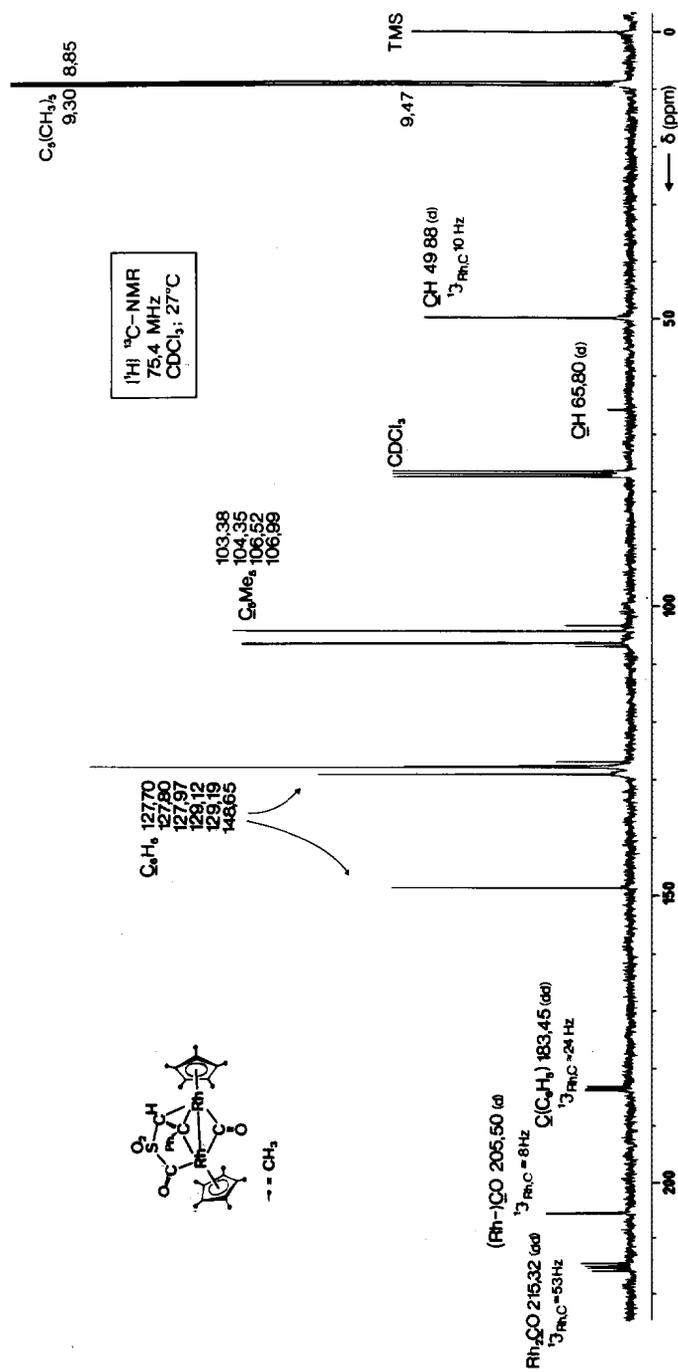
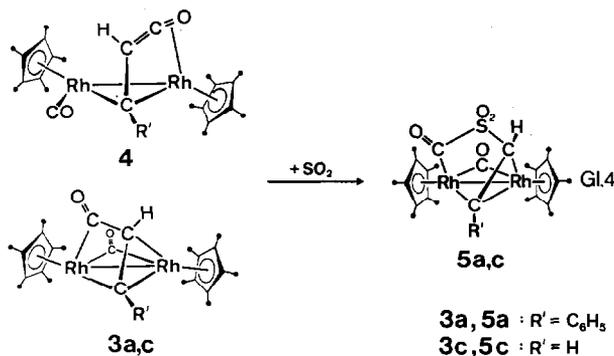


Fig. 5. (1H)- ^{13}C -NMR-Spektrum des SO_2 -Insertionsprodukts 5a. Das Spektrum wurde mit einer zu ca. 10% ^{13}C -O-angereicherten Substanzprobe aufgenommen (Bruker WH-270).

den Einbau von Schwefeldioxid in die Edukte **3a** bzw. **3c** nachweisen, belegen die IR-Spektren (Tab. 4) die Anwesenheit der bereits für die Strukturen von **3a-3c** charakteristischen Acyl- sowie μ -Carbonyl-Funktionen.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind jeweils zwei isomere Formen ausgewiesen, die bei Raumtemperatur etwa im Verhältnis 85/15 vorliegen (Fig. 3 und 4). Im Gegensatz zum Isomerengemisch **3c/4** zeigen sie aber kein fluktuierendes Verhalten. Die Diskussion soll sich zunächst auf das dominierende Isomer beschränken. Das Proton des μ -Alkylden-Kohlenstoffatoms von **5c** tritt typischerweise bei δ 9.70 in Resonanz (CD_2Cl_2 , 25°C ; Fig. 3); damit unterscheidet es sich in seiner chemischen Verschiebung kaum von jenem in der Ausgangsverbindung **3c** und weist gleichzeitig darauf hin, dass die Bindungen zu den Nachbaratomen seines Kohlenstoffatoms intakt geblieben sind. Die Aufspaltung des Signals in ein ddd-Muster (Vergrößerung in Fig. 3) resultiert aus den Kopplungen zum benachbarten Alkin-Proton ($^3J(\text{H,H})$ 4.8 Hz) sowie zu den beiden Rhodium-Zentren ($^2J(\text{Rh,H})$ 2.3 und $^2J(\text{Rh}',\text{H})$ 0.8 Hz). Das Signal des zweiten Methin-Protons erscheint bei δ 3.46 und ist damit gegenüber jenem des Eduktmoleküls **3c** nach höherem Feld verschoben; dieser Effekt ist mit der SO_2 -Insertion in die C-C(=O) -Bindung verträglich. Die Protonensätze der C_5Me_5 -Liganden ergeben erwartungsgemäss zwei Singulets bei δ 1.74 bzw. 1.79 (Fig. 3).

Das Phenylacetylen-Derivat **5a** besitzt ein sinngemäss entsprechendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 4). Verglichen mit der Ausgangsverbindung **3a** ist das Methin(CH)-Proton wiederum nach hohem Feld verschoben und in ein Dublett aufgespalten (δ 3.08; $^1J(\text{Rh,H})$ 2.4 Hz). Die Frage, ob sich das SO_2 -Molekül in die Rh-CH - oder in die C(=O)-CH -Bindung eingeschoben hat, lässt sich mithilfe des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **5a** klären (Fig. 5): Das Acyl-Kohlenstoffatom tritt als Dublett bei δ 205.50 mit $^1J(\text{Rh,C})$ 8 Hz auf. Die Signalmultiplizität beweist, dass die Bindung dieser Baugruppe zum Rhodium-Atom erhalten geblieben ist. Das unsubstituierte Methin-Kohlenstoffatom (CH) ist gegenüber **3a** nach hohem Feld verschoben (δ 49.88), liegt aber ebenfalls noch als Dublett vor. Die Lagen, insbesondere aber die Multiplizitäten dieser Signale führen den sicheren Beweis für die erfolgte Insertion des SO_2 -Bausteins in die ehemalige C(=O)-C(H) -Bindung der Edukte.



Die verbleibenden Signale sind hinsichtlich ihrer Multiplizitäten, Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen ebenso unauffällig wie im $^{13}\text{C-NMR}$ -

TABELLE 5

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DES SO₂-INSERTIONSPRODUKTS **8c**

IR (cm ⁻¹)	1830sst, 1665sst [$\nu(\text{CO})$]; 1379st, 1199sst, 1055sst, 1000st (KBr) 1833sst, 1674sst [$\nu(\text{CO})$] (CH ₂ Cl ₂)
¹ H-NMR (ppm)	$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 1.66, 1.77 [s], $\delta(\text{Co}-\text{C}(\text{H}))$ 3.02 [d; ³ J(H,H) 4.7 Hz], $\delta(\text{Co}_2-\text{C}(\text{H}))$ 11.59 [d; ³ J(H,H) 4.5 Hz] (CDCl ₃ ; 25°C; int.-TMS)
(¹ H) ¹³ C-NMR (ppm)	$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 9.26 [s], $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 100.16, 101.61 [s], $\delta(\text{Co}-\text{C}(\text{H}))$ 53.84 [s], $\delta(\text{Co}_2-\text{C}(\text{H}))$ 190.43 [s], $\delta((\text{Co}-)\text{CO})$ 203.06 [s], $\delta(\text{Co}_2-\text{CO})$ 237.28 [s] (CDCl ₃ ; 25°C; int.-TMS)

Spektrum der Verbindung **5c** *

Für die untergeordneten Isomere lässt sich die Struktur ¹³C-NMR-spektroskopisch ermitteln. Das Spektrum von **5c** weist ein zusätzliches Signal bei δ 174.75 auf, das als Singulett vorliegt und vom Keto-Kohlenstoffatom hervorgerufen wird. Damit in Einklang zu bringen ist nur eine Struktur, in der die SO₂-Insertion in die Rh-C(=O)-Bindung stattgefunden hat, denn sonst müsste eine Rh-C-Kopplung sichtbar sein. Auch die Ring-Kohlenstoffatome weisen im Vergleich zu **5c** stärkere Unterschiede in der chemischen Verschiebung auf [$\delta\text{C}_5\text{Me}_5$ 105.2 (d; ¹J(Rh,C) 4 Hz), $\delta\text{C}'_5\text{Me}_5$ 102.7 (d; ¹J(Rh,C) 5 Hz)]. Für die Methyl-Kohlenstoffatome der Ringe tritt ein zusätzliches Signal bei δ 9.52 auf. Es ist zu vermuten, dass das zu erwartende zweite Signal durch die des Hauptisomeren verdeckt wird. Das Rh-CH-Signal tritt mit geringer Intensität bei $\delta \approx 66$ in Resonanz. Klar diagnostizierbar ist die entsprechende Resonanzlinie im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (Fig. 5; δ 65.80). Erwartungsgemäss sind in dieser Struktur die chemischen Verschiebungen im Vergleich mit jenen der Ausgangsverbindung kaum verschieden.

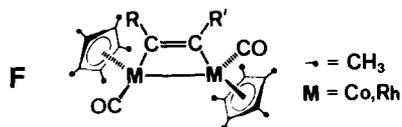
Auch die homologe Cobalt-Verbindung **7c** reagiert nach Gl. 3 mit Schwefeldioxid, doch enthalten die NMR-Spektren des analogen, ebenfalls in quantitativer Reaktion entstandenen Metallacyclus **8c** keine Hinweise auf das Vorliegen eines Isomerengemisches. Die IR- und ¹³C-NMR-Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Während die Ausgangsverbindung **7c** bei Raumtemperatur infolge der raschen Acetylen-Extrusion nicht stabil ist (Abschnitt III), gelingt nach der konsekutiven SO₂-Insertion die reversible C₂H₂-Abspaltung nicht mehr, so dass das Produkt **8c** bei Raumtemperatur beständig ist.

V. Möglicher Bildungsmechanismus der Metallacyklen

Wahrscheinlichstes Ergebnis der Anlagerung eines Alkins an eine Metall-Metall-Doppelbindung ist ein planares Metallacyclobuten **F**, dessen Struktur am Beispiel der Rhodium-Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)Rh-C(CF₃)=C(CF₃)-Rh(CO)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) verifiziert und röntgenstrukturanalytisch dokumentiert ist [42].

* (¹H)¹³C-NMR (Bruker WH-270; CDCl₃, 25°C; int.-TMS): $\delta(\text{Rh}_2\text{CO})$ 212.83 (dd; ¹J(Rh,C) 57; ¹J(Rh',C) 56 Hz), $\delta((\text{Rh}-)\text{CO})$ 205.92 (d; ¹J(Rh,C) 10 Hz), $\delta(\text{Rh}_2\text{CH})$ 169.85 (m), $\delta((\text{Rh}-)\text{CH})$ 53.12 (d; ¹J(Rh,C) 10 Hz), $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 104.60, 103.56 (2×d; ¹J(Rh,C) 5 Hz), $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 9.50, 9.34 (2×s).

verifiziert und röntgenstrukturanalytisch dokumentiert ist [42].



Dieser Komplex widersetzt sich einer intramolekularen CC-Kupplung selbst unter den drastischen thermischen Bedingungen seiner Synthese [15]. Trimethylaminoxid bewirkt CO-Substitution und eine Koordinationsisomerie des Alkin-Liganden, der dabei in eine Dimetallatetrahedran-Geometrie einschwingt [43]. Demgegenüber sind die als Vorstufen für die Metallacyclen **3a–c** und **7a,c** in Betracht zu ziehenden [2 + 2]-Cycloaddukte **F** nicht einmal spektroskopisch bei tiefen Temperaturen nachweisbar, sondern unterliegen – ihr intermediäres Auftreten vorausgesetzt – der raschen CO-Insertion. Die molekularen Ursachen für diesen enormen Reaktivitätsunterschied lassen sich derzeit noch nicht ausloten, doch fällt auf, dass es sich bei dem von Dickson et al. isolierten Komplex vom Typ **F** (s.o.) um ein vergleichsweise elektronenarmes System handelt ($\text{R, R}' = \text{CF}_3$; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), während sich die aus **1** bzw. **6** und **2a–c** resultierenden Primärprodukte **F** durch elektronenreiche Metallzentren auszeichnen. Inwieweit dieser Effekt die konsekutive CO-Insertion beschleunigt, bleibt einer detaillierten vergleichenden Studie mit anderen Alkinen und Metall–Metall-Mehrfachbindungen vorbehalten. Dabei sind auch Phosphaalkyne zu berücksichtigen, die sich ersten Befunden zufolge gegenüber dem Rhodium-Komplex **1** wie substituierte Acetylene verhalten und zu **3a** analoge Metallacyclen ergeben [44].

Experimenteller Teil

Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Komplexe **1** und **6** müssen alle Arbeiten unter strengem Luftausschluss durchgeführt werden. Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei im übrigen auf frühere Experimentalarbeiten [45,46] sowie die Vorbemerkungen zu den Präparatevorschriften in Lit. [47] verwiesen. Acetylen-Gas wurde einer lecture-bottle der Fa. E. Merck, Darmstadt, entnommen (Reinheitsgrad 99%; Art.-Nr. 823201) und ohne weitere Nachreinigung verwendet. Gleiches gilt für Schwefeldioxid (Reinheitsgrad 99.98%; Art.-Nr. 823305). Phenylacetylen p.A. und Diphenylacetylen p.A. wurden vor Gebrauch im Vakuum destilliert bzw. sublimiert. Die isotonenmarkierten Gase ^{13}CO (90% ^{13}C) sowie $[^{13}\text{C}]_2$ -Acetylen (92% $^{13}\text{C}_2$) wurden von der Fa. Amersham–Buchler (Braunschweig) bezogen und bei den entsprechenden Komplex-Synthesen in einem Töplerpumpen-System gehandhabt. Der Rhodium-Komplex **1** wurde nach der in Lit. [25] angegebenen Arbeitsvorschrift synthetisiert.

*Bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**6**)*

In einem 500 ml-Schlenkkolben mit Intensivkühler werden 6.00 g (24 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ [48] in 300 ml Toluol 50 h unter Rückfluss gekocht, wobei die Apparatur zur Abführung des freigesetzten Kohlenmonoxids gelegentlich mit N_2 (Schutzgas) gespült wird. Infolge der Bildung der Titelverbindung färbt sich die ursprünglich orangebraune Lösung allmählich intensiv grün. Anschliessend wird das Lösungsmittel bei 30–40°C im Ölpumpenvakuum abgedampft und der feste,

mikrokristalline Rückstand an Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. II–III; Säule 40×2.6 cm; Wasserkühlung) chromatographiert. Dabei eluiert man zunächst mit n-Pentan/Benzol (5/2 Vol.-Teile) geringe Mengen unumgesetzten Edukts als orange-farbene Zone, während man den Zweikern-Komplex **6** aus einer tiefgrünen, mit Benzol wandernden langgezogenen Zone isoliert. Das sehr luftempfindliche Produkt ist nach Trocknung im Hochvakuum analysenrein. Ausb. 3.56 g (65%). Diese Arbeitsvorschrift ist auch auf grössere Ansätze anwendbar und folgt der Methode von Cotton et al. [49] und Dahl et al. [50].

*Umsetzung von Bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**1**) mit Phenylacetylen. Synthese des Metallacyclus **3a***

Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge (102 mg, 1.0 mmol) Phenylacetylen (**2a**) versetzt. Dabei tritt sofortige Reaktion ein, die sich in einer Farbänderung von tiefblau nach braunrot bemerkbar macht. Man lässt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Es verbleibt ein fester brauner Rückstand, der zur Reinigung aus Methylenchlorid/Diethylether bei -35°C umkristallisiert wird. Ausbeute 602 mg (95%). Rotbraune, metallisch glänzende, feine Nadeln, die sich ab 115°C unter Schwarzfärbung zersetzen (abgeschlossene Kapillare); kein Schmp. bis 250°C . Mässig löslich in n-Pentan, sehr gut löslich in allen übrigen organischen Solventien.

Elementaranalyse: Gef. C, 56.77; H, 5.64; Rh, 32.56. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (634.39) ber.: C, 56.80; H, 5.71; Rh, 32.44%. Molmasse 634 (FD-Massenspektrum, Toluol).

*Umsetzung von Bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**1**) mit Diphenylacetylen. Synthese des Metallacyclus **3b***

Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge (89 mg, 0.5 mmol) Diphenylacetylen versetzt. Nach ca. 2 h Rühren bei dieser Temperatur ist eine leichte Farbänderung von blau nach rotviolett zu erkennen. Man lässt solange reagieren, bis die Umsetzung vollständig ist (IR-spektroskopische Verfolgung; Dauer ca. 5 h) und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Der feste, zuweilen etwas ölige Rückstand wird 1 h im Hochvakuum getrocknet und anschliessend aus Diethylether/n-Pentan (5/1 Vol.-Teile) bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 309 mg (86%). Dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle, die sich ab 149°C in der abgeschlossenen Kapillare unter Gasentwicklung zersetzen. Gut bis sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Elementaranalyse: Gef. C, 60.79; H, 5.65; Rh, 28.65. $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (710.49) ber.: C, 60.85; H, 5.67; Rh, 28.97%. Molmasse 710 (FD-Massenspektrum, Toluol).

*Umsetzung von Bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**6**) mit Phenylacetylen. Synthese des Metallacyclus **7a***

Eine Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **6** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 102 mg (1.0 mmol) Phenylacetylen versetzt, wobei langsame Farbänderung von tiefgrün nach olivbraun eintritt. Die Reaktion ist beendet, wenn im IR-Spektrum die Carbonylbande von **6** (1750 cm^{-1}) nicht mehr auftritt (ca. 5 h). Dann zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den verbleibenden festen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (1/5 Vol.-Teile)

bei -35°C um. Ausb. 519 mg (95%). Schwarze, metallisch glänzende Nadeln, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab 145°C zersetzen und bei 210°C unter Gasentwicklung und Grünfärbung schmelzen. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Elementaranalyse: Gef. C, 65.85; H, 6.61; Co, 21.68. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}_2$ (546.45) ber.: C, 65.94; H, 6.59; Co, 21.57%. Molmasse 546 (FD-Massenspektrum, Toluol).

Umsetzung von Bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (1) mit Acetylen: Isomerengemisch 3c/4

Durch eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur ca. 5 min Acetylen-Gas geleitet. Dabei tritt eine sofortige Reaktion ein, die sich in einer Farbänderung der Lösung von blau nach braunrot bemerkbar macht. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den festen Rückstand aus n-Pentan/Diethylether um (5/1 Vol.-Teile). Ausb. 529 mg (95%). Rotbraune, nadelförmige, metallisch glänzende Kristalle, die sich ab 142°C in der abgeschmolzenen Kapillare unter Schwarzfärbung zersetzen. Mit rotbrauner Farbe sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Elementaranalyse: Gef. C, 51.51; H, 5.77; Rh, 37.45. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (558.10) ber.: C, 51.63; H, 5.77; Rh, 36.92%. Molmasse 558 (FD-Massenspektrum; Toluol) bzw. 535 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

Das isotopenmarkierte Isomerengemisch [$^{13}\text{C}_2$]-3c/4 wird sinngemäss dargestellt, indem eine im Vakuum befindliche Lösung von **1** in THF über ein Töplerpumpen-System mit [$^{13}\text{C}_2$]-Acetylen versetzt wird.

Umsetzung von Bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (6) mit Acetylen (2c). Synthese des Metallacyclus 7c

Durch eine auf -40°C abgekühlte Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **6** in 50 ml Tetrahydrofuran wird Acetylen-Gas geleitet. Dabei tritt eine rasche Farbänderung von tiefgrün nach olivbraun ein. Nach ca. 5 min wird der Gasstrom abgestellt, das Reaktionsgefäss mit einem Quecksilber-Überdruckventil verbunden und die Lösung langsam auf 0°C erwärmt. Man lässt noch 1 h bei dieser Temperatur rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 0°C ab. Der feste Rückstand wird zur Entfernung von Lösungsmittelresten noch 3 h im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene braune Pulver ist analysenrein. Ausb. quantitativ. **7c** beginnt sich ab 107°C unter Grünfärbung in Umkehrung seiner Bildung zu zersetzen. Mit olivbrauner Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur nur kurze Zeit stabil, da rasche Acetylen-Abspaltung unter Bildung von **6** eintritt.

Elementaranalyse: Gef. C, 61.66; H, 6.65. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{O}_2$ (470.35) ber.: C, 61.28; H, 6.85%.

Umsetzung des Isomerengemisches 3c/4 mit Schwefeldioxid. Synthese des Metallacyclus 5c

Durch eine Lösung von 279 mg (0.5 mmol) **3c/4** in 50 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ca. 5 min ein Strom trockenen SO_2 -Gases geleitet. Dabei verfärbt sich die anfangs rotbraune Lösung binnen 1 min nach hellgrün, während gleichzeitig ein grüner Niederschlag ausfällt. Nachdem die Fällung vollständig ist, dekantiert man das Lösungsmittel und wäscht den Rückstand dreimal mit je 20 ml Diethyl-

ether. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1 Vol.-Teile) bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 302 mg (97%). Grünschwärze, metallisch glänzende, rautenförmige Kristalle, die sich ab 108°C unter Schwarzfärbung in der abgeschlossenen Kapillare zersetzen. Mit grüner Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, mässig löslich in Aceton, Tetrahydrofuran, praktisch unlöslich in n-Pentan und Diethylether.

Elementaranalyse: Gef. C, 46.15; H, 4.91; S, 4.92; Rh, 31.87. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Rh}_2\text{S}$ (622.36) ber.: C, 46.32; H, 5.18; S, 5.15; Rh, 33.07%. Molmasse 622 (FD-Massenspektrum, Aceton).

Umsetzung des Metallacyclus 3a mit Schwefeldioxid: Synthese von 5a

Durch eine Lösung von 317 mg (0.5 mmol) **3a** in 50 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ca. 5 min ein Strom trockenen SO_2 -Gases geleitet. Dabei tritt nach kurzer Zeit eine Farbänderung von rot nach grün ein, während gleichzeitig ein hellgrüner, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Man stellt den Gasstrom ab, verbindet mit einem Quecksilber-Überdruckventil und lässt noch 1 h unter SO_2 -Atmosphäre rühren. Anschliessend wird das Lösungsmittel SO_2 -frei gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1 Vol.-Teile) bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 321 mg (93%). Dunkelgrüne, rautenförmige Kristalle, die sich ab 157°C unter Gasentwicklung in der abgeschmolzenen Kapillare zersetzen. Mit dunkelgrüner Farbe sehr gut löslich in Methylenchlorid, praktisch unlöslich in n-Pentan, Diethylether, Aceton und Tetrahydrofuran.

Elementaranalyse: Gef. C, 51.78; H, 4.97; Rh, 29.35. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{SRh}_2$ (698.45) ber.: C, 51.59; H, 5.19; Rh, 29.47%. Molmasse 698 (FD-Massenspektrum, Methylenchlorid).

Umsetzung des Dicobaltacyclus 7c mit Schwefeldioxid: Synthese von 8c

Eine frisch bereitete Lösung von 470 mg (1.0 mmol) **7c** in 50 ml Tetrahydrofuran wird auf -20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur ca. 5 min mit trockenem SO_2 -Gas behandelt. Dabei tritt nach kurzer Zeit eine Farbänderung der Lösung von braun nach braunrot ein. Man stellt den SO_2 -Strom ab, verbindet mit einem Quecksilber-Überdruckventil und lässt noch 1 h bei -20°C rühren. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und kristallisiert den festen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1 Vol.-Teile) um, wobei das Produkt bei -35°C in Form braunschwarzer, metallisch glänzender Kristalle in 95% Ausbeute (506 mg) anfällt. **8c** zersetzt sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab 125°C langsam, wobei die Kristalle sintern; kein Schmelzpunkt bis 250°C . Mit braunroter Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid, mässig löslich in Diethylether, Aceton, Tetrahydrofuran, praktisch unlöslich in n-Pentan.

Elementaranalyse: Gef. C, 54.05; H, 6.02; Co, 22.14. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{O}_4\text{S}$ (534.19) ber.: C, 53.96; H, 6.03; Co, 22.06%. Molmasse 534 (FD-Massenspektrum, Toluol).

Thermolyse der Rhodium- und Cobalt-Komplexe 3c/4 bzw. 7c

Die Thermolysen wurden in kleinen Schlenkrohren durchgeführt. Die je Versuch eingesetzte Substanzmenge betrug 5–10 mg. Trennung der C_1 – C_4 -Kohlenwasserstoffe: Die Analysen wurden auf den Säulen Porapak Q 80/100 mesh, $8' \times 1/8''$ bzw. auf Chromosorb 104, $10' \times 1/8''$ getrennt; Bedingungen für Porapak Q: 50°C , isotherm, 20 min; Chromosorb 104: temperaturprogrammiert, 50°C , 1 min,

10°C/min, 150°C, 1 min. Auf Chromosorb 104 erscheinen die Peaks von Ethen und Ethan gemeinsam. Ein Vergleich der Ergebnisse von Chromosorb 104 und Porapak Q ermöglichen jedoch eine eindeutige Zuordnung.

Die gaschromatographische Untersuchung der Thermolyseprodukte wurde mit einem Perkin-Elmer Sigma 3B-Gaschromatographen mit Labordatensystem Sigma 15 durchgeführt. Ergebnisse: **3c/4** (180°C/Vakuum): CH₄ 3%; C₂H₄ 17%; C₂H₂ 80%. **7c** (180°C/Vakuum): C₂H₂ 100%. **7c** (100°C/N₂-Atmosphäre): C₂H₂ 100%. **7c** (THF/-80... +25°C): C₂H₂ 100%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG, der Hoechst Aktiengesellschaft, der Badischen Anilin- & Sodafabrik sowie den Chemischen Werken Hüls danken wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel. W.A.H. dankt der Hoechst Aktiengesellschaft für die Gewährung eines Karl Winnacker-Stipendiums im Zeitraum 1979–1982.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Reppe und W.J. Schweckendieck, Liebigs Ann. Chem., 560 (1948) 104.
- 3 I. Wender und P. Pino, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Bd. 1 (1968) und Bd. 2 (1976), Wiley, New York 1968/1976.
- 4 J. Collman und L.S. Hegeudus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley/Calif. (USA).
- 5 Übersichtsartikel: (a) R.L. Funk und K.P.C. Vollhardt, Chem. Soc. Rev., 9 (1980) 41; (b) K.P.C. Vollhardt, Acc. Chem. Res., 10 (1977) 1; (c) E.R.F. Gesing, Kontakte (Merck) (1982) 13–18.
- 6 Originalarbeiten: R.L. Funk und K.P.C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 6755; 99 (1977) 5483; 101 (1979) 215; 102 (1980) 5245; 102 (1980) 5253.
- 7 D.M. Hoffman, R. Hoffmann und C.R. Fisel, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 3858 und die dort zitierte Literatur.
- 8 R. Hoffmann, Angew. Chem., 94 (1982) 725 (Nobelvortrag).
- 9 M. Cowie und R.S. Dickson, Inorg. Chem., 20 (1981) 2682.
- 10 (a) J.A. Beck, S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 195; (b) S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 173.
- 11 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1978) 221.
- 12 M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman und I.P. Rothwell, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 4389.
- 13 R.S. Dickson, B.M. Gatehouse, M.C. Nesbit und G.N. Pain, J. Organomet. Chem., 215 (1981) 97.
- 14 R.S. Dickson, G.S. Evans und G.D. Fallon, J. Organomet. Chem., 236 (1982) C49.
- 15 R.S. Dickson, Ch. Mok und G. Pain, J. Organomet. Chem., 166 (1979) 385.
- 16 S.R. Finimore, S.A.R. Knox und G.E. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 1783.
- 17 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish und G.E. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 1297.
- 18 Übersichtsartikel: A.F. Dyke, S.R. Finimore, S.A.R. Knox, P.J. Naish, A.G. Orpen, G.H. Riding und G.E. Taylor, in M.H. Chisholm (Hrsgb.), Reactivity of Metal–Metal Bonds, ACS Symposium Series, Vol. 155, Kapitel 13, S. 259, New York 1981.
- 19 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, J. Organomet. Chem., 243 (1983) C21.
- 20 W.A. Herrmann, Advan. Organometal. Chem., 20 (1982) 159.
- 21 W.A. Herrmann, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 65.
- 22 W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 250 (1983) 319.
- 23 W.A. Herrmann, Angew. Chem., 94 (1982) 118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 117.
- 24 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, Chem. Ber., 115 (1982) 878.

- 25 Vgl. W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, R. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85 und die dort zitierte Literatur.
- 26 B.E. Mann und B.F. Taylor, ¹³C NMR Data For Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.
- 27 Während sich die Einzelindividuen **3c** und **4** in den bei -60°C aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren noch durch getrennte, gut aufgelöste Signalsätze ausweisen (vgl. Fig. 2a), sind bei -40°C alle Signale ausser D1 und F1/F2 stark verbreitert und haben die in Fig. 2a sichtbaren Kopplungen verloren. Temperaturerhöhung auf -10°C zieht weitere Signalverbreiterungen nach sich: Die μ -Alkylden-Kohlenstoffatome ($^{\circ}\text{C}$) von **3c/4** (Signalsätze C1/C2) ergeben nur mehr ein breites Signal mit einer gemittelten chemischen Verschiebung ($\delta \approx 148$), während die ^bC-Atome von **3c/4** noch individuell mit sehr breiten Signalen erscheinen. Demnach erfolgt neben einem raschen intramolekularen CO-Austausch in **3c** und **4** auch die gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren. Die in Lit. [19] angegebene Formel **8A** ist durch jene des μ -Ketenylmethylen-Komplexes **4** (Gl. 2) zu ersetzen.
- 28 W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C26.
- 29 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und K. Eberl, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 859.
- 30 J. Martin-Gil, J.A.K. Howard, R. Navarro und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 1168.
- 31 O. Orama, U. Schubert, F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch., B*, 35 (1980) 82.
- 32 E.O. Fischer, P. Rustemeyer, O. Orama, D. Neugebauer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 7.
- 33 J.C. Jeffery, C. Sambale, M.F. Schmidt und F.G.A. Stone, *Organometallics*, 1 (1982) 1597.
- 34 M.R. Churchill, H.J. Wasserman, S.J. Holmes und R.R. Schrock, *Organometallics*, 1 (1982) 766; M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 41.
- 35 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 149; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 148.
- 36 S. Voran und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 151; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 114.
- 37 K.K. Mayer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 361. Alkylden-Komplexe vom Typ $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Co, Rh}$) spalten sowohl bei Thermolyse [39a] als auch beim elektronenstossinduzierten Zerfall im Massenspektrometer [39b] die Alkylden-Brücke als Alkan-Derivat $\text{H}_2\text{CRR}'$ ab.
- 38 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt und A. Schäfer, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 39 (a) W.A. Herrmann und A. Schäfer, unveröffentlichte Untersuchungen 1982/83; (b) K.K. Mayer, W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 40 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Organometallics*, 1 (1982) 1101; (b) W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 41 SO_2 -Additionen an Metall-Metall-Mehrfachbindungen: (a) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 716; (b) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 42 R.S. Dickson, S.H. Johnson, H.P. Kirsch und D. Lloyd, *Acta Crystallogr.*, B33 (1977) 2057.
- 43 R.S. Dickson und G.N. Pain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 277; R.S. Dickson, G.N. Pain und M.F. Mackay, *Acta Crystallogr.*, B35 (1979) 2321.
- 44 G. Becker, W.A. Herrmann, W. Kalcher, G.W. Kriechbaum, C. Pahl, C.T. Wagner und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 501.
- 45 W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 63.
- 46 W.A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 896.
- 47 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. 1799ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 48 Vgl. das Verfahren von M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 49 W.I. Bailey Jr., D.M. Collins, F.A. Cotton, J.C. Baldwin und W.C. Kaska, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 373.
- 50 R. Ginsburg, L.M. Cirjak und L.F. Dahl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 468; *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940.