

METALLKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEN DIMETHYLPHOSPHIDO-LIGANDEN

III *. OXIDATIVE ADDITIONSREAKTIONEN DES ZWEIKERNKOMPLEXES $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ MIT ELEMENTAREM HALOGEN UND DIHALOGENMETHANEN. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON $\text{trans-}\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Br})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ **

R. ZOLK und H. WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Oktober 1985)

Summary

The complex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (I) reacts with CH_2I_2 and CH_2Br_2 by oxidative addition and insertion to give $\text{trans-}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (II, IV) and $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (III, V), respectively. The bromo complex which is obtained as a mixture of *cis/trans* isomers (Va/b) is reduced by sodium amalgam to produce $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)]$ (VI). The X-ray crystal structure of *trans*-V has been determined. The two cobalt atoms and the two bridging ligands form a non-planar five-membered $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}$ ring containing a relatively short P–C bond. The Co–Co distance (384.6(1) pm) is substantially longer than in I (254.4(2) pm) and in VI (256.5(2) pm), which is in agreement with the oxidation state III of the metal. The reaction of I with methyl iodide leads to the formation of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ (VII), $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{PMe}_3)$ (VIII) and $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-I})]$ (IX). Cl_2 , Br_2 and I_2 react with I by cleavage of the metal–metal bond to give the compounds II, IV and $\text{trans-}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cl})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (X). The corresponding dicyano complex $\text{trans-}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CN})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (XI) is obtained from I and HCN. Abstraction of one halide ligand from II, IV or X by AgPF_6 produces the PF_6 salts of the triply-bridged cations $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]^+$ (XII–XIV) which react with X^- to reform the starting materials. Treatment of II, IV and X with two equivalents AgPF_6 leads to the formation of a highly reactive intermediate (probably $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$ (XV)) which on reaction with acetonitrile gives $\text{trans-}\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$ (XVI).

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Frau Professor Dr. Marianne Baudler zu ihrem 65. Geburtstag am 27. April 1986 gewidmet.

Zusammenfassung

Der Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (I) reagiert mit CH_2I_2 und CH_2Br_2 unter oxidativer Addition und Insertion zu *trans*- $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (II, IV) und $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (III, V). Der Bromo-Komplex, der als *cis/trans*-Isomerengemisch vorliegt, wird mit Natriumamalgam zu $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (VI) reduziert. Die Röntgenstrukturanalyse von *trans*-V zeigt, dass die beiden Cobaltatome und die brückenbildenden Liganden einen nicht-planaren fünfgliedrigen $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}$ -Ring bilden, der eine relativ kurze P-C-Bindung aufweist. Der Co-Co-Abstand ist erheblich länger (384.6(1) pm) als in I (254.4(2) pm) und in VI (256.5(2) pm), was mit der Oxidationsstufe III des Metalls übereinstimmt. Die Umsetzung von I mit Methyljodid führt zur Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{PMe}_3)$ (VIII) und $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-I})\}$ (IX). Cl_2 , Br_2 und I_2 reagieren mit I unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung und Bildung von II, IV und *trans*- $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cl})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (X). Der entsprechende Dicyano-Komplex wird ausgehend von I und HCN erhalten. Die Abspaltung eines Halogenid-Liganden von II, IV und X durch AgPF_6 ergibt die PF_6^- -Salze der dreifach-verbrückten Kationen $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})\}^+$ (XII–XIV), die mit X^- wieder zu den Ausgangsverbindungen reagieren. Die Einwirkung von 2 Äquivalenten AgPF_6 auf II, IV und X führt zur Bildung einer sehr reaktiven Zwischenverbindung (wahrscheinlich $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$ (XV)), deren Umsetzung mit Acetonitril den Komplex *trans*- $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3\text{CN})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$ (XVI) liefert.

Einleitung

Die uns vor einiger Zeit gelungene Protonierung der Dicobalt-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (I) hatte gezeigt, dass die Eigenschaft der Metall-Basizität nicht auf Einkernkomplexe des Strukturtyps $\text{C}_n\text{H}_n\text{M}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{C}_n\text{H}_n\text{M}(\text{L})\text{PR}_3$ ($n = 5: \text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; n = 6: \text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) beschränkt ist [2–4]. Neben der Addition eines Protons löst sich auch diejenige von SO_2 an die Metall-Metall-Bindung von I realisieren, wobei der dreifach verbrückte Komplex $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-SO}_2)\}$ entsteht [4,5].

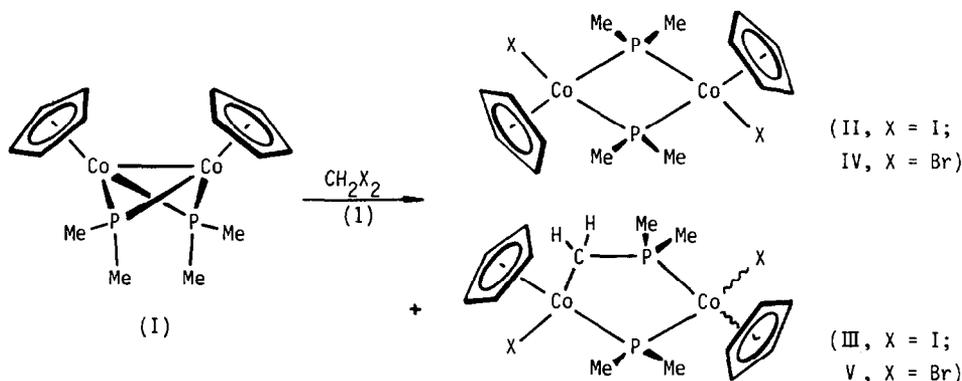
Eine weitere Substratklasse, deren Verhalten uns in diesem Zusammenhang sehr interessierte, waren die Dihalogenmethane, die von Balch [6], Schmidbaur [7], Fackler [8] und Poilblanc [9] bereits für oxidative Additionsreaktionen zweikerniger Palladium-, Gold- und Iridium-Komplexe eingesetzt wurden. Wir hatten kürzlich gefunden, dass CH_2Br_2 , CH_2I_2 und CH_2ClI auch mit den Einkernverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$ reagieren und auf diese Weise nicht nur Halogenomethyl-, sondern auch Ylid-, Thio- und Selenoformaldehyd-Cobaltkomplexe zugänglich sind [4,10,11].

Eine Übertragung dieses Reaktivitätsmusters auf die Zweikernverbindung I gelang jedoch nicht. Wie die nachfolgend zusammengefassten Resultate zeigen, ist ein grundlegender Unterschied im Verhalten von I und der einkernigen Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{L})\text{PR}_3$ gegenüber CH_2X_2 (und auch CH_3I) festzustellen. Die wichtigste Erkenntnis dabei ist, dass die Dimethylphosphido-Brücken in I gegenüber den verwendeten Elektrophilen bei weitem nicht so inert wie erwartet sind und z.B. die Einschlebung einer CH_2 -Gruppe in eine der Co-PMe₂-Bindungen relativ leicht

gelingt. Die Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass auch die Halogene Cl_2 , Br_2 und I_2 sehr bereitwillig mit I reagieren, wobei nach Spaltung der Metall-Metall-Bindung die Neutralverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ sowie die Komplexkationen $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]^+$ entstehen. Über die ersten Ergebnisse dieser Arbeiten ist bereits eine kurze Mitteilung erschienen [12].

Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (I) mit CH_2X_2

Der Zweikernkomplex I reagiert mit 2 Äquivalenten CH_2I_2 in Benzol zu einem Produktgemisch, in welchem die Diiodo-Verbindung II und ein 1:1-Addukt von I und CH_2I_2 mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (III) nachweisbar ist. Durch Säulenchromatographie gelingt es, II in reiner Form zu erhalten; dagegen ist es nicht möglich, III von weiteren noch gebildeten Verbindungen abzutrennen.



Für die Umsetzung von I mit CH_2Br_2 ist nicht nur eine längere Reaktionszeit (20 h statt 30 min), sondern auch ein grösserer Überschuss des Dihalogenalkans erforderlich. Neben IV wird der zu III analoge Komplex $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Br})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (V), in diesem Fall frei von Verunreinigungen, isoliert. Er bildet dunkelviolette, glänzende Kristalle, die in CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut, in Kohlenwasserstoffen dagegen nur wenig löslich sind.

Wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, entsteht V als Gemisch der *cis*/*trans*-Isomeren Va/Vb im Verhältnis von ca. 2/1 (siehe Tab. 1). Man beobachtet für die beiden Isomeren jeweils 2 Singulets für die unterschiedlichen Cyclopentadienylringe sowie 4 durch PH-Kopplung jeweils zu einem Dublett aufgesplante Signale für die nicht-äquivalenten Methylgruppen. Für die CH_2 -Protonen der $\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2$ -Brücke findet man (bei 400 MHz) sowohl für Va als auch für Vb zwei Signalgruppen mit triplett- bzw. quartettartiger Struktur. Neben der geminalen HH-Kopplung tritt in einem Fall eine PH-Kopplung mit nur einem ^{31}P -Kern, im anderen Fall jedoch mit beiden ^{31}P -Kernen auf. Die ^{31}P -NMR-Signale der $\mu\text{-PMe}_2$ - und $\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2$ -Gruppe von Va/Vb erscheinen bei erstaunlich tiefem Feld, obwohl — wie auch die Kristallstrukturanalyse zeigt — keine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Offensichtlich spielt hier die Tatsache, dass die Phosphoratome Teil eines fünfgliedrigen Heterocyclus sind, für das Ausmass der chemischen Verschiebung eine entscheidende Rolle [13].

Bezüglich des Verlaufs der Reaktionen von I mit CH_2Br_2 und CH_2I_2 nehmen wir an, dass ähnlich wie bei der Einwirkung von Dihalogenmethanen auf die Einkern-

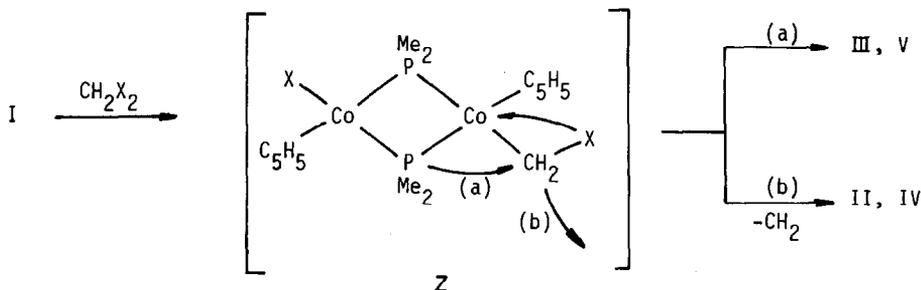
TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III, Va, b UND VI (¹H: III bei 60 MHz, Va, b und VI bei 400 MHz, III und Va, b in CDCl₃, VI in C₆D₆; δ in ppm, int. TMS. ³¹P: III und Va, b bei -50°C in CDCl₃, VI bei -60°C in Toluol-d₈, δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	¹ H-NMR				³¹ P-NMR			
	δ(C ₅ H ₅)	δ(CH ₂)	J(PH)	δ(PMe ₂)	J(PH)	δ(PMe ₂)	δ(CH ₂ PMe ₂)	J(PP)
III	4.76(s)	<i>a</i>		2.67(d)	9.3	74.24(d)	48.16(d)	29.8
	4.66(s)			2.24(d)	9.5			
				2.09(d)	10.4			
				1.42(d)	10.4			
Va	4.68(s)	3.78(dd) ^b	9.5	2.51(d)	9.7	95.93(d)	62.52(d)	40.2
	4.61(s)	2.76(ddd) ^b	10.0; 11.8	2.07(d)	9.9			
				1.98(d)	10.6			
				1.36(d)	11.0			
Vb	4.67(s)	3.69(dd) ^c	9.0	2.51(d)	9.7	94.83(d)	58.47(d)	40.2
	4.62(s)	2.69(ddd) ^c	10.0; 11.4	1.98(d)	10.6			
				1.93(d)	10.2			
				1.32(d)	11.2			
VI	4.58(s)	0.32(dd) ^d	10.5	1.97(d)	10.8	115.62(s,br)	-23.47(s,br)	
	4.53(s)	-1.53(dd) ^d	9.0	1.83(d)	9.1			
				1.17(d)	11.3			
				0.82(d)	8.6			

^a Von anderen Signalen verdeckt. ^b J(HH) 9.8 Hz. ^c J(HH) 9.5 Hz. ^d J(HH) 9.5 Hz.

komplexe C₅H₅M(L)PR₃ (M = Co, Rh) zunächst ein Teilchen mit einer M-CH₂X-Bindung entsteht. Durch intramolekularen Angriff eines Phosphido-P-Atoms auf das Kohlenstoffatom der CH₂X-Gruppe und gleichzeitige Übertragung des Halogens X auf das Metall kann sich dann eine CH₂PMe₂-Brücke bilden. Für eine solche intramolekulare C-P-Verknüpfung bietet die Chemie mehrkerniger Eisen- und Osmium-Komplexe einige Parallelen [14,15]. CH₂-Eliminierung aus der Zwischenstufe Z könnte die Dihalogeno-Verbindungen II und IV ergeben, für deren Bildung allerdings auch ein Radikalmechanismus denkbar ist [16].



Wojcicki und Mitarbeiter haben kürzlich unabhängig von uns gefunden, dass dianionische phosphidoverbrückte Carbonyl- und Nitrosyl-eisen-Komplexe mit CH₂I₂ ebenfalls zu Verbindungen mit einer CH₂PMe₂-Brücke reagieren [17]. Dabei erfolgt eine nucleophile Substitution beider Halogenatome des Dihalogenmethans

ohne zusätzliche Knüpfung einer Metall-Halogen-Bindung. Im Gegensatz dazu findet bei den Reaktionen von I mit CH_2Br_2 und CH_2I_2 eine Addition und Insertion der drei Fragmente CH_2 , X und X an die $\text{M-PMe}_2\text{-M}$ -Einheit statt; zugleich wird die Oxidationszahl der Metallatome von +2 nach +3 erhöht.

Molekülstruktur von *trans*- $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Br})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$

Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von V in Methylenechlorid wurden Einkristalle des *trans*-Isomeren erhalten. Der Aufbau des Zweikernkomplexes ist in Fig. 1, die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 2 angegeben.

Der auffallendste Unterschied in den Strukturparametern von I [3] und V ist die Zunahme des Co-Co-Abstandes von 254.4(2) auf 384.6(1) pm. Eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen dürfte damit ausscheiden. Die Zunahme des Co-Co-Abstandes um 130 pm hat eine Winkelaufweitung (Co-P-Co) an P(2) von $73.7(1)^\circ$ in I auf $117.7(1)^\circ$ in V zur Folge. Dieser Wert ist um nahezu 50° grösser als derjenige in der Verbindung $\{[(\text{PMe}_3)_2\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ [18] und verdeutlicht die enorme Flexibilität der $\text{M-PR}_2\text{-M}$ -Gruppierung. Die Abstände von Co(1) und Co(2) zu P(2) sind mit 224.7 pm (Mittelwert) erheblich länger als in I (212.9(5) pm [3]), $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]\text{BPh}_4$ (213.8(2) pm [3]) und $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-HC=NMe})]\text{PF}_6$ (217.6(5) pm [1]) und übersteigen auch diejenigen in zahlreichen Trimethylphosphancobalt(III)-Komplexen [19].

Der zentrale $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfring in V ist nicht planar. C(1) liegt 5.3(6) pm unter, P(1) 65.9(2) pm über der Ebene, die durch Co(1), P(2) und Co(2) geht. Der Abstand P(1)-C(1) beträgt 179.7(7) pm und ist im Vergleich zu den übrigen P-C-Abständen

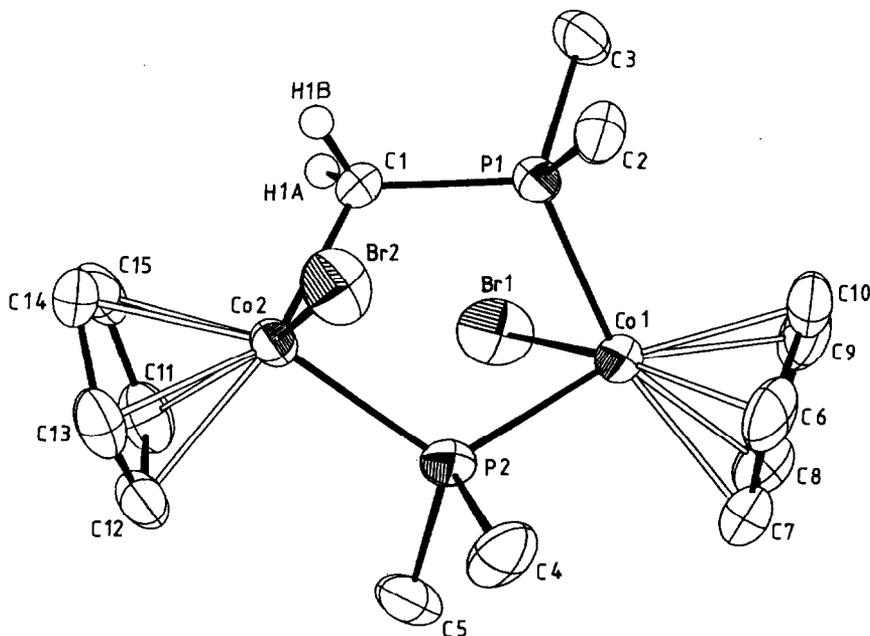


Fig. 1. Molekülstruktur von *trans*-V.

TABELLE 2
 INTERATOMARE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN *trans*-V (M(1) und M(2) repräsentieren die Schwerpunkte der C₃H₅-Ringe an Co(1) und Co(2))

Co(1)···Co(2)	384.6(1)	Co(2)-M(2)	171.2	M(1)-Co(1)-Br(1)	122.9	C(2)-P(1)-C(1)	109.7(3)
Co(1)-P(1)	216.7(2)	Co(2)-C(11)	204.4(7)	M(1)-Co(1)-P(1)	127.7	C(2)-P(1)-C(3)	102.2(3)
Co(1)-P(2)	224.5(2)	Co(2)-C(12)	209.6(6)	M(1)-Co(1)-P(2)	126.3	C(3)-P(1)-C(1)	106.2(3)
Co(1)-Br(1)	238.8(1)	Co(2)-C(13)	210.7(7)	Br(1)-Co(1)-P(1)	89.8(1)	Co(1)-P(2)-Co(2)	117.7(1)
Co(1)-M(1)	169.9	Co(2)-C(14)	209.5(7)	Br(1)-Co(1)-P(2)	91.8(1)	Co(1)-P(2)-C(4)	112.1(2)
Co(1)-C(6)	203.1(8)	Co(2)-C(15)	209.5(7)	P(1)-Co(1)-P(2)	86.8(1)	Co(1)-P(2)-C(5)	104.3(2)
Co(1)-C(7)	208.1(8)	P(1)-C(1)	179.7(7)	M(2)-Co(2)-Br(2)	118.2	Co(2)-P(2)-C(4)	107.7(2)
Co(1)-C(8)	208.8(7)	P(1)-C(2)	180.4(7)	M(2)-Co(2)-C(1)	123.8	Co(2)-P(2)-C(5)	114.3(2)
Co(1)-C(9)	210.0(8)	P(1)-C(3)	183.6(7)	M(2)-Co(2)-P(2)	124.5	C(4)-P(2)-C(5)	99.2(3)
Co(1)-C(10)	208.4(7)	P(2)-C(4)	184.3(7)	Br(2)-Co(2)-C(1)	93.0(2)	P(1)-C(1)-Co(2)	117.6(4)
Co(2)-P(2)	224.9(2)	P(2)-C(5)	183.4(8)	Br(2)-Co(2)-P(2)	99.8(1)	P(1)-C(1)-H(1A)	110(3)
Co(2)-Br(2)	240.9(1)	C(1)-H(1A)	103(5)	C(1)-Co(2)-P(2)	90.1(2)	P(1)-C(1)-H(1B)	120(4)
Co(2)-C(1)	198.7(6)	C(1)-H(1B)	88(7)	Co(1)-P(1)-C(1)	112.1(2)	Co(2)-C(1)-H(1A)	108(3)
				Co(1)-P(1)-C(2)	114.0(2)	Co(2)-C(1)-H(1B)	102(4)
				Co(1)-P(1)-C(3)	112.0(2)	H(1A)-C(1)-H(1B)	97(5)

Torsionswinkel im Co₂P₂C-Fünfring

Co(2)-C(1)-P(1)-Co(1)	47.1
C(1)-P(1)-Co(1)-P(2)	34.3
P(1)-Co(1)-P(2)-Co(2)	17.7
Co(1)-P(2)-Co(2)-C(1)	1.5
P(2)-Co(2)-C(1)-P(1)	27.4

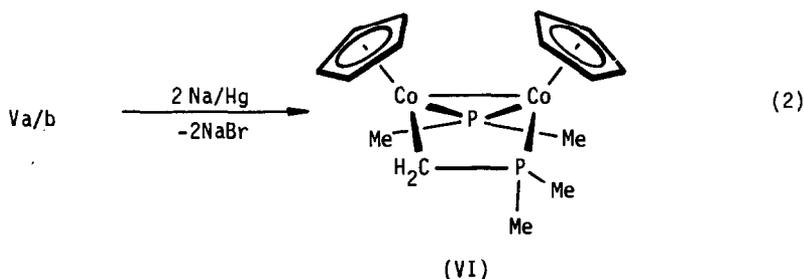
(Mittelwert 183.0 pm) etwas verkürzt. Er ist zwar kleiner als die entsprechenden Werte für die P–C-Bindung in zweikernigen Os–W- und Pd₂-Komplexen [15a,20], liegt jedoch deutlich über dem P–C-Abstand in $\{[(\text{PMe}_3)_2\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (170.7 pm [18]) und den Bindungslängen in Ylid-Metallverbindungen [21].

Die Cyclopentadienyrringe in V sind in erster Näherung eben. Der Winkel, den ihre Normalen einschliessen, entspricht mit 146.1° ungefähr dem Interplanarwinkel der Ebenen durch den Ringmittelpunkt, Cobalt und Brom (M(1)–Co(1)–Br(1)/M(2)–Co(2)–Br(2) 149.1°). Der im Vergleich zu den anderen Liganden schwächere *trans*-Effekt des Broms äussert sich in einer Abstandsverkürzung (im Mittel um 5.7 pm an Co(1) und 5.4 pm an Co(2)) vom Cobalt zu den *trans*-ständigen Kohlenstoffatomen der Fünfringe.

Synthese und Struktur von $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$

Der gegenüber III und V um zwei Halogenatome ärmere Zweikernkomplex $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)\}$ (VI), dessen Molekulation in den Massenspektren von III und V mit hoher Intensität erscheint, lässt sich nicht durch Reaktion von I mit Diazomethan synthetisieren. Auch nach längerem Rühren einer etherischen Lösung von I in Gegenwart unterschiedlicher Mengen CH₂N₂ wird die Ausgangsverbindung zurückerhalten.

Die Darstellung von VI gelingt jedoch sehr glatt durch Reduktion von V mit Natriumamalgam. Die dunkelbraune, feinkristalline Substanz ist relativ luftbeständig und in den meisten organischen Solvenzien gut löslich.



Der Diamagnetismus von VI weist darauf hin, dass eine Metall–Metall-Bindung vorliegt, was auch die NMR-Daten sowie die Röntgenstrukturanalyse bestätigen. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das Signal des $\mu\text{-PMe}_2$ -Phosphoratoms im Vergleich zu V um fast 20 ppm tieffeldverschoben, während das Signal des $\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2$ -Phosphoratoms, das nun nicht mehr Bestandteil eines Fünf- sondern eines Vierrings ist, bei wesentlich höherem Feld erscheint. Bemerkenswert ist auch die chemische Verschiebung der beiden nicht-äquivalenten Methylenprotonen von δ 0.32 und -1.53 sowie die Lage des CH₂-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum bei δ -29.8 (siehe Tab. 3). In Übereinstimmung mit früheren Befunden [18] nehmen wir an, dass durch die direkte Wechselwirkung der beiden Metallatome die Geometrie der CH₂PMe₂-Brücke in der Weise beeinflusst wird, dass ein wesentlich kürzerer C–P-Abstand als in V resultiert.

Der Beweis dafür liess sich durch die Röntgenstrukturanalyse allerdings nicht erbringen. Der vermessene Einkristall ist im Bereich der Brückenliganden

TABELLE 3

¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE Va UND VI ^a (Va bei 400 MHz in CDCl₃ bei -50°C, VI bei 400 MHz in Toluol-*d*₈ bei -60°C; δ in ppm, int. TMS; *J* in Hz)

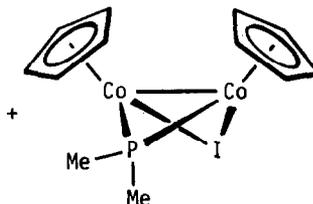
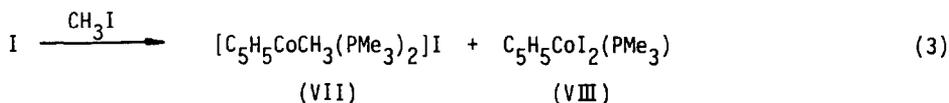
Komplex	δ(C ₅ H ₅)	δ(CH ₂)	<i>J</i> (PC)	δ(PMe ₂)	<i>J</i> (PC)
Va	87.22(s)	10.79(dd)	18.5 ^b	28.26(d)	7.7
	86.16(s)			27.51(d)	4.6
				24.40(d)	18.1
				20.11(d)	28.3
VI	79.53(s)	-29.76(d)	8.1	27.21(d)	13.4
	78.92(s)			23.91(d)	16.8
				22.94(d)	35.2
				14.05(d)	11.7

^a Angabe der Daten für Vb wegen geringer Intensität der Signale nicht möglich. ^b *J*(PC) ≈ *J*(P'C).

fehlgeordnet, so dass die Positionen der CH₃- und CH₂-Gruppen an den Phosphoratomen nicht exakt bestimmbar sind. Der Co-Co-Abstand von 256.5(2) pm bestätigt das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung, die trotz der Einschubung der CH₂-Gruppe in eine Co-P-Bindung nur geringfügig länger als in I (254.4(2) pm) ist. Der Abstand der Cobaltatome zu den Kohlenstoffatomen der C₅H₅-Ringe beträgt im Mittel 201.8 pm und ist damit kürzer als in V (208.2 pm). Die Fünfringe sind planar und ihre Ebenen schliessen einen Winkel von 89.8° ein; sie sind im Vergleich zu I (Winkel zwischen den Ebenen 120° [3]) wesentlich mehr aufeinander zugeneigt. (Einzelheiten der Strukturbestimmung sind im Experimentellen Teil angegeben).

Umsetzung von [C₅H₅Co(μ-PMe₂)₂]₂ mit Methyljodid

Die Reaktion von I mit Methyljodid nimmt einen gänzlich anderen Verlauf als diejenige von I mit CH₂I₂. In Benzol als Lösungsmittel entstehen mehrere Produkte, von denen drei chromatographisch abgetrennt werden können. Es handelt sich dabei um die von uns schon früher beschriebenen Verbindungen VII [22] und VIII [23] sowie um den neuartigen Zweikernkomplex IX, für den ein Analogon in der Rhodiumchemie existiert [24]. Überraschend ist vor allem, dass bereits unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur) eine Spaltung der Co-PMe₂-Co-Brücken erfolgt bzw. bei der Bildung von IX eine PMe₂-Gruppe gegen Iodid ausgetauscht wird. Mechanistisch wäre es denkbar, dass das Elektrophil CH₃I am Phosphor angreift und sich aus 2 Molekülen I und 2 Molekülen CH₃I die Verbindungen C₅H₅Co(PMe₃)₂ und [C₅H₅CoI₂]₂ bilden; die erstere würde dann mit Methyljodid zu VII [22], die letztere mit PMe₃ zu VIII [23] reagieren. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass sich durch oxidative Addition von CH₃I an die Metall-Metall-Bindung von I zunächst die Verbindung [C₅H₅(CH₃)Co(μ-PMe₂)₂Co(I)C₅H₅] bildet, aus der durch Methylgruppenübertragung vom Metall zum Phosphor und Abspaltung von PMe₃ der Zweikernkomplex IX entsteht. Nochmaliger Angriff von Methyljodid auf IX könnte die Verbindung VII liefern. Dieser Vorschlag würde auch erklären, warum die Ausbeute an IX sehr klein ist und sich die Charakterisierung daher ausschliesslich auf das ¹H-NMR- und das Massenspektrum stützt.



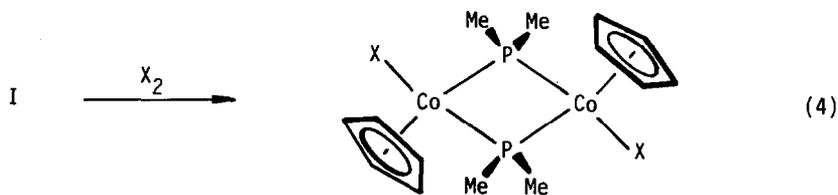
(IX)

Die Umsetzungen von I mit Meerwein's Reagens $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ und Methyltriflat führen lediglich zu Salzen des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]^+$ -Kations, die chromatographisch von paramagnetischen Verunreinigungen abgetrennt werden können. Es zeigt sich auch hierbei, dass entgegen der ursprünglichen Erwartung die PMe_2 -Brücken in I relativ leicht spaltbar sind und der Co_2P_2 -Vierring nicht die erhoffte inerte Matrice für entsprechende Substratumwandlungen ist [1].

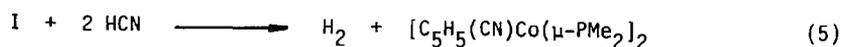
Darstellung der Zweikernverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) und der Komplexsalze $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]\text{PF}_6$

Die bei den Reaktionen von I mit CH_2X_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) als Nebenprodukte gebildeten Verbindungen II und IV sind auf direktem Weg, ebenso wie der analoge Dichloro-Komplex X, durch Einwirkung einer verdünnten Lösung der Halogene in Benzol auf I in guter ($\text{X} = \text{Cl}$) bis sehr guter Ausbeute ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) erhältlich. Die Addition erfolgt möglicherweise über ein Ionenpaar $\{[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]^+ \text{X}^-\}$, doch ist auch hier wie bei der Bildung von III und V eine intermediäre Radikalbildung nicht auszuschliessen.

II, IV und X sind dunkelviolette kristalline Feststoffe, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln schlecht, in halogenierten Kohlenwasserstoffen dagegen gut löslich sind. Die Dicyano-Verbindung XI entsteht bei Umsetzung von I mit einem Überschuss an HCN in Methanol; sie stimmt in ihren Eigenschaften mit II, IV und X weitgehend überein.

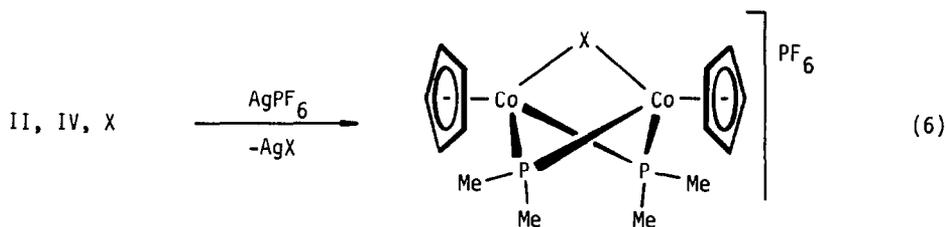


(II, X = I; IV, X = Br; X, X = Cl)



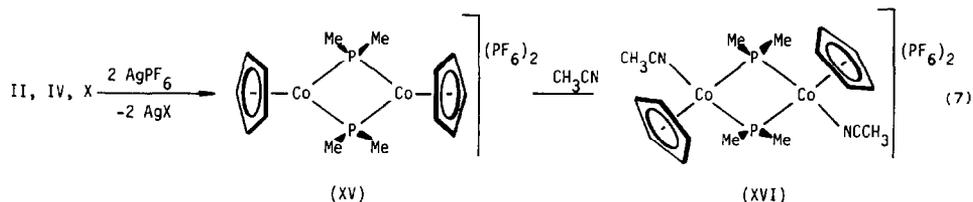
(XI)

Mit AgPF_6 reagieren die Komplexe II, IV und X unter Abspaltung eines Halogenidions zu den PF_6 -Salzen der dreifach verbrückten Kationen $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]^+$ (XII–XIV), die isoelektronisch zu den schon früher beschriebenen Verbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-E})]$ (E = S, Se, Te) [5] sind. Die Umwandlung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)_2$ in $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]^+$ ist reversibel; bei der exemplarisch durchgeführten Umsetzung von XIII mit $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ in Ethanol wird der Dibromo-Komplex IV in quantitativer Ausbeute isoliert. XII–XIV bilden schwarze, nadelförmige Kristalle, die luftstabil und in CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 und Aceton mit tiefvioletter Farbe löslich sind. Ihre Leitfähigkeit (in Nitromethan) stimmt mit derjenigen von 1 : 1-Elektrolyten überein.



(XII, X = Cl; XIII, X = Br; XIV, X = I)

Die Einwirkung von zwei Äquivalenten AgPF_6 auf eine CH_2Cl_2 -Lösung von II, IV oder X führt sehr rasch zur Bildung eines tiefblauen luftempfindlichen Niederschlages, der in unpolaren Solvenzien unlöslich ist und sich in polaren Lösungsmitteln (Aceton, Nitromethan) sofort zersetzt. Zugabe von CH_3CN zu einer Suspension des Feststoffs in CH_2Cl_2 ergibt den Bis(acetonitril)-Komplex XVI, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalysen, Leitfähigkeitsmessung und spektroskopische Daten gesichert ist. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei dem blauen Feststoff XV um das PF_6 -Salz des elektronisch und koordinativ ungesättigten Dikations $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2]^{2+}$, dessen Cobalt(III)-Zentren nur über 16 Elektronen in der Valenzschale verfügen.



Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe II, IV, IX–XIV und XVI sind in Tab. 4 zusammengestellt. Während für XII–XIV aufgrund der propellerartigen Anordnung der Brückenliganden jeweils 2 Paare von nicht-äquivalenten Methylgruppen resultieren und daher 2 Signale in den ^1H -NMR-Spektren auftreten, ist in den Spektren von II, IV, X, XI und XVI nur ein entsprechendes Signal für die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zu beobachten. Dieser Befund spricht für das Vorliegen eines planaren Co_2P_2 -Vierrings und die *trans*-Anordnung der Liganden X und CH_3CN und bestätigt damit die in Gl. 4 und 7 angegebenen Strukturvorschläge. Analoga zu XVI mit $\text{P}(\text{OMe})_3$, PMe_2H , CNMe und CNBu^1 statt CH_3CN sind bekannt und kürzlich von uns ausgehend von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]\text{PF}_6$ dargestellt worden

TABELLE 4

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II, IV, IX-XIV UND XVI (¹H: II, IV, X in CDCl₃, IX in C₆D₆, XI in CD₃NO₂, XII–XIV und XVI in (CD₃)₂CO; δ in ppm, int. TMS. ³¹P: II, IV, X in CDCl₃/CH₂Cl₂ 1/1, XI in CD₃OD/CH₂Cl₂ 1/1, XII–XIV und XVI in (CD₃)₂CO; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; *J* und *N* in Hz; alle ³¹P-NMR-Messungen bei –60°C)

Kom- plex	¹ H-NMR				³¹ P-NMR ^a
	δ(C ₅ H ₅)	<i>J</i> (PH)	δ(PMe ₂)	<i>N</i>	δ(PMe ₂)
II	4.72(s)		2.19(vt)	14.0	–71.49(s)
IV	4.67(s)		1.89(vt)	14.8	–54.83(s)
IX	4.67(d)	0.4	1.58(d)		
X	4.63(s)		1.78(vt)	15.2	–43.23(s)
XI	5.00(t)	0.4	1.93(vt)	14.3	–44.28(s)
XII	4.79(t)	0.3	2.61(vt)	16.6	–11.94(s)
			1.91(vt)	14.4	
XIII	4.86(t)	0.3	2.63(vt)	16.2	–19.90(s)
			1.96(vt)	13.7	
XIV	4.84(t)	0.3	2.58(vt)	15.3	–33.10(s)
			1.93(vt)	13.2	
XVI ^c	5.26(s)		1.98(vt)	16.2	–40.69(s)

^a Für XII–XIV und XVI: δ(PF₆) –145.02(sept), *J*(PF) 708.6 Hz. ^b *J*(PH) 13.0 Hz. ^c δ(CH₃CN) 2.52(s,br).

[1]; ihre ¹H-NMR-Spektren – soweit sie die Signale der C₅H₅- und PMe₂-Liganden betreffen – sind dem Spektrum von XVI sehr ähnlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von I erfolgte nach Literaturangabe [3]. ¹H-NMR: Varian T60, EM 360 und Bruker Cryospec WM 400. ³¹P-NMR: Bruker WH 90-FT. ¹³C-NMR: Bruker Cryospec WM 400. IR: Perkin–Elmer 457. MS: Varian MAT CH 7 (70eV). Leitfähigkeitswerte in Nitromethan. Schmelzpunkte durch DTA.

Reaktion von [C₅H₅Co(μ-PMe₂)]₂ (I) mit CH₂X₂ (X = Br, I)

Eine Lösung von 1.2 g (3.2 mMol) I in 10 ml Benzol wird mit 2.2 ml (32.0 mMol) CH₂Br₂ bzw. 0.5 ml (6.2 mMol) CH₂I₂ versetzt und für X = Br 20 h, für X = I 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit CH₂Cl₂ eluiert man eine violette Zone, die nach Entfernen des Solvens nochmals chromatographiert wird. Das Eluat wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und mit Pentan versetzt. Es bilden sich tiefviolette Kristalle von II (Ausbeute 285 mg = 14%) bzw. IV (Ausbeute 450 mg = 26%), die mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. (Für analytische Daten von II und IV siehe späteren Abschnitt). Mit Aceton wird eine zweite Fraktion eluiert, die nach Abziehen des Lösungsmittels nochmals chromatographiert wird. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert. Auch nach nochmaliger Umkristallisation enthält

die aus CH_2I_2 erhaltene Verbindung III noch Verunreinigungen, die selbst durch wiederholte Chromatographie nicht vollständig abgetrennt werden können. Für $\text{X} = \text{Br}$ erhält man tiefviolette Kristalle von Va/b. Ausbeute: 500 mg (28%).

III: MS: m/e (I_r) 638 (1%; M^+), 511 (1; $M^+ - \text{I}$), 436 (3; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-I})^+$), 384 (75; $M^+ - 2\text{I}$), 370 (48; $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2^+$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

Va/b: Smp. 208°C (Zers.). (Gef.: C, 33.61; H, 4.59; Co, 21.39. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Co}_2\text{P}_2$ ber.: C, 33.12; H, 4.45; Co, 21.67%). MS: m/e (I_r) 546 (1%; M^+), 465 (2; $M^+ - \text{Br}$), 390 (3; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-Br})^+$), 384 (81; $M^+ - 2\text{Br}$), 370 (16; $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2^+$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)]$ (VI)

Eine Suspension von 180 mg (0.3 mMol) Va/b in 6 ml Ether wird mit Natriumamalgam, hergestellt aus 16 mg (0.7 mMol) Na und 0.35 ml (24.0 mMol) Hg, versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Aus dem Eluat erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels, Zugabe von Pentan und Abkühlen auf -78°C dunkelbraune Kristalle. Ausbeute: 120 mg (94%). Smp. 248°C (Zers.). (Gef.: C, 46.73; H, 6.55; Co, 30.34. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{P}_2$ ber.: C, 46.90; H, 6.30; Co, 30.68%). MS: m/e (I_r) 384 (86%; M^+), 370 (9; $M^+ - \text{CH}_2$), 369 (35; $M^+ - \text{CH}_3$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (I) mit Methylierungsagenzien

(a) Mit CH_3I . Eine Lösung von 208 mg (0.6 mMol) I in 5 ml Benzol wird mit 0.1 ml (1.6 mMol) Methyljodid versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach Einengen des Benzolextrakts und Zugabe von Pentan erhält man nach längerem Stehen bei -78°C eine kleine Menge $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-I})]$ (IX) in Form schwarzer Kristalle. MS: m/e (I_r) 436 (81%; M^+), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$). Der nach der Extraktion mit Benzol verbleibende Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine violette Zone, aus der nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 /Pentan violette Kristalle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{PMe}_3)$ [23] isoliert werden. Nachfolgendes Eluieren mit Aceton liefert eine gelbe Zone, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton/Ether erhält man gelbe Kristalle von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ [22].

(b) Mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$. Eine Lösung von 303 mg (0.8 mMol) I in 10 ml Benzol wird mit 0.2 ml (1.8 mMol) Methyltriflat versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird zu dem Rückstand eine Lösung von 160 mg (1.0 mMol) NH_4PF_6 in 5 ml Methanol gegeben, das Reaktionsgemisch einige Minuten gerührt und der erhaltene Niederschlag filtriert. Er wird mit Methanol gewaschen, in Aceton gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels resultiert ein gelber Rückstand, der NMR-spektroskopisch als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ [22] identifiziert wird.

(c) Mit $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$. Eine Suspension von 135 mg (0.9 mMol) $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ in 5

ml Aceton wird mit einer Lösung von 100 mg (0.3 mMol) I in 10 ml Aceton versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein Niederschlag, der mit Ether gewaschen und in Aceton gelöst wird. Nach Chromatographie über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) und Abziehen des Solvens resultiert ein gelber Feststoff, der NMR-spektroskopisch als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_2)_2]\text{BF}_4$ [22] identifiziert wird.

Darstellung der Komplexe $\text{trans}-[\text{C}_5\text{H}_5(\text{X})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (II, IV, X)

Zu einer Lösung von 370 mg (1.0 mMol) I in 15 ml Benzol wird langsam (während ca. 30 min) eine Lösung von 279 mg (1.1 mMol) Jod (zur Darstellung von II) bzw. 176 mg (1.1 mMol) Brom (zur Darstellung von IV) in 10 ml Benzol zugegeben. Zur Darstellung von X wird die Lösung von I solange mit einer Lösung von Chlor in Benzol versetzt, bis ein Farbumschlag von Braun nach Violett erfolgt. Nach beendeter Zugabe des Halogens wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der dunkle Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält tiefviolette Kristalle.

II: Ausbeute 535 mg (86%). Smp. 217°C (Zers.). (Gef.: C, 26.98; H, 3.31; Co, 18.92. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{I}_2\text{P}_2$ ber.: C, 26.95; H, 3.55; Co, 18.89%). MS: m/e (I_r) 624 (1%; M^+), 497 (2; $M^+ - \text{I}$), 436 (48; $M^+ - \text{PMe}_2\text{I}$), 370 (69; $M^+ - 2\text{I}$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

IV: Ausbeute 420 mg (79%). Smp. 203°C (Zers.). (Gef.: C, 31.34; H, 4.04; Co, 22.58. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Co}_2\text{P}_2$ ber.: C, 31.73; H, 4.18; Co, 22.24%). MS: m/e (I_r) 532 (0.1; M^+), 451 (0.2; $M^+ - \text{Br}$), 390 (14; $M^+ - \text{PMe}_2\text{Br}$), 370 (98; $M^+ - 2\text{Br}$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

X: Ausbeute 207 mg (47%). Smp. 163°C (Zers.). (Gef.: C, 37.82; H, 5.08; Co, 26.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{P}_2$ ber.: C, 38.13; H, 5.03; Co, 26.72%). MS: m/e (I_r) 440 (0.4; M^+), 370 (82; $M^+ - 2\text{Cl}$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

Darstellung von $\text{trans}-[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CN})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (XI)

Eine Lösung von 230 mg (0.6 mMol) I in 5 ml Methanol wird mit 0.1 ml (2.5 mMol) HCN versetzt und 30 min bei 60°C gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag von Dunkelbraun nach Weinrot. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erfolgt die weitere Aufarbeitung analog wie für II, IV und X beschrieben. Man erhält rote, luftstabile Kristalle von XI in Form des Monohydrats. Ausbeute: 230 mg (84%). Smp. 291°C (Zers.). (Gef.: C, 43.44; H, 5.32; Co, 27.27; N, 6.47. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{N}_2\text{OP}_2$ ber.: C, 43.66; H, 5.49; Co, 26.78; N, 6.36%). IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 2092 cm^{-1} . MS: m/e (I_r) 422 (14%; M^+), 355 (100; $M^+ - \text{PMe}_2\text{CN}$), 189 (89; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$).

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-X})]\text{PF}_6$ (XII–XIV)

Eine Lösung von 0.5 mMol II, IV oder X in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -30°C mit einer Suspension von 127 mg (0.5 mMol) AgPF_6 in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Unter Rühren wird langsam (während ca. 3 h) auf Raumtemperatur erwärmt, der Niederschlag (AgX) abfiltriert und zweimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand wird in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus

Aceton/ Ether/ Pentan 1/2/2 umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune, nadelförmige Kristalle.

XII: Ausbeute 148 mg (54%). Zers.Pkt. 195°C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 70 cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹. (Gef.: C, 30.56; H, 3.95; Co, 21.34. C₁₄H₂₂ClCo₂F₆P₃ ber.: C, 30.54; H, 4.03; Co, 21.41%).

XIII: Ausbeute 214 mg (72%). Zers.Pkt. 205°C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 79 cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹. (Gef.: C, 27.79; H, 3.52; Co, 19.59. C₁₄H₂₂BrCo₂F₆P₃ ber.: C, 28.26; H, 3.73; Co, 19.81%).

XIV: Ausbeute 132 mg (41%). Zers.Pkt. 194°C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 86 cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹. (Gef.: C, 26.62; H, 3.00; Co, 18.64. C₁₄H₂₂Co₂F₆IP₃ ber.: C, 26.19; H, 3.45; Co, 18.36%).

Bildung von IV aus XIII

Eine Suspension von 120 mg (0.2 mMol) XIII in 5 ml Ethanol wird mit 85 mg (0.4 mMol) [NEt₄]Br versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens in Vakuum verbleibt ein dunkler Rückstand, der, wie für IV beschrieben, aufgearbeitet wird. Ausbeute an IV: 100 mg (94%).

Darstellung von trans- $\{[C_5H_5(CH_3CN)Co(\mu-PMe_2)]_2\}[PF_6]_2$ (XVI)

Eine Lösung von 110 mg (0.2 mMol) II in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit einer Suspension von 100 mg (0.4 mMol) AgPF₆ in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Es bildet sich sofort ein tiefblauer Niederschlag. Zu dem Reaktionsgemisch gibt man unter Rühren 1 ml Acetonitril, wobei ein Farbumschlag nach Rot eintritt. Die Lösung wird filtriert, der Filtrerrückstand dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen und danach in 5 ml Aceton gelöst. Die Lösung wird über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert, das Eluat vom Solvens befreit und der Rückstand aus Aceton/ Ether/ Pentan 1/2/2 umkristallisiert. Man erhält hellrote, luftstabile Kristalle. Ausbeute 67 mg (51%). Zers.Pkt. 165°C. Äquivalentleitfähigkeit: Λ 161 cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹. IR (KBr): ν (CN) 2330 cm⁻¹. (Gef.: C, 29.58; H, 4.01; Co, 16.07; N, 3.54. C₁₈H₂₈Co₂F₁₂N₂P₄ ber.: C, 29.13; H, 3.80; Co, 15.88; N 3.77%).

Röntgenstrukturanalyse von trans-V

Ein Einkristall (aus CH₂Cl₂/Pentan) mit den Abmessungen 0.35 × 0.3 × 0.4 mm wurde in einem Markröhrchen unter N₂ montiert und röntgenographisch vermessen (Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo-K_α, Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). Es resultierte eine monokline Elementarzelle mit a 829.7(3), b 1785.1(7), c 1290.7(4) pm, β 106.05(3)°, V 1832 × 10⁶ pm³; Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, d (ber.) 1.97, d (exp.) 1.96 g cm⁻³. Es wurden 2716 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (5° ≤ 2 θ ≤ 47°). Die Messdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (μ 66.4 cm⁻¹) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte über direkte Methoden (Positionierung von Br(1), Br(2), Co(1) und Co(2)). Von den 24 Wasserstoffatomen wurden 21 einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und 3 nach idealer Geometrie berechnet. H(1A) und H(1B) wurden isotrop verfeinert. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen R_1 = 0.036 und R_2 = 0.042 für 2254 Strukturfaktoren ($F_0 > 5.92\sigma(F_0)$) und 198 Parameter. Die Lage- und Temperaturparameter von trans-V

sind in Tab. 5 angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51646, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 5

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON *trans-V*

Atom	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Co(1)	1.00(0)	0.61198(10)	0.07005(4)	0.74044(6)	
Co(2)	1.00(0)	0.94089(10)	0.22287(4)	0.85194(6)	
Br(1)	1.00(0)	0.54932(9)	0.14836(4)	0.58440(5)	
Br(2)	1.00(0)	1.12714(10)	0.15303(4)	0.99577(6)	
P(1)	1.00(0)	0.86950(19)	0.06140(9)	0.73383(12)	
P(2)	1.00(0)	0.69573(21)	0.16850(9)	0.85042(13)	
C(1)	1.00(0)	0.96783(85)	0.15157(35)	0.73967(52)	
C(2)	1.00(0)	0.99834(77)	0.00067(35)	0.83517(52)	
C(3)	1.00(0)	0.88486(89)	0.01746(35)	0.60828(53)	
C(4)	1.00(0)	0.70170(91)	0.14670(43)	0.99098(53)	
C(5)	1.00(0)	0.51539(88)	0.23228(39)	0.81709(60)	
C(6)	1.00(0)	0.57299(94)	-0.00698(41)	0.84672(62)	
C(7)	1.00(0)	0.43034(89)	0.03872(40)	0.81546(65)	
C(8)	1.00(0)	0.36414(81)	0.03260(43)	0.70309(64)	
C(9)	1.00(0)	0.46161(95)	-0.02030(45)	0.66662(65)	
C(10)	1.00(0)	0.58992(89)	-0.04548(39)	0.75532(70)	
C(11)	1.00(0)	0.84090(92)	0.32001(36)	0.77743(55)	
C(12)	1.00(0)	0.86165(92)	0.32832(34)	0.88990(55)	
C(13)	1.00(0)	1.03281(94)	0.32009(35)	0.94137(54)	
C(14)	1.00(0)	1.11685(88)	0.30873(37)	0.86226(65)	
C(15)	1.00(0)	1.00169(104)	0.31057(36)	0.76159(59)	
H(1A)	1.00(0)	0.92866(602)	0.17760(268)	0.66601(413)	1.19(105)
H(1B)	1.00(0)	1.07607(799)	0.15442(334)	0.74671(460)	2.19(138)
H(2A)	1.00(0)	1.00540(0)	0.01290(0)	0.91145(0)	5.00(0)
H(2B)	1.00(0)	1.11255(0)	0.00857(0)	0.84041(0)	5.00(0)
H(2C)	1.00(0)	0.93787(0)	-0.03970(0)	0.82598(0)	5.00(0)
H(3A)	1.00(0)	0.84404(0)	-0.03062(0)	0.62411(0)	5.00(0)
H(3B)	1.00(0)	0.96429(0)	-0.01786(0)	0.60714(0)	5.00(0)
H(3C)	1.00(0)	0.83994(0)	0.05487(0)	0.55362(0)	5.00(0)
H(4A)	1.00(0)	0.71588(0)	0.28158(0)	1.03158(0)	5.00(0)
H(4B)	1.00(0)	0.79316(0)	0.09552(0)	1.01122(0)	5.00(0)
H(4C)	1.00(0)	0.59979(0)	0.13320(0)	0.99599(0)	5.00(0)
H(5A)	1.00(0)	0.52604(0)	0.27285(0)	0.85751(0)	5.00(0)
H(5B)	1.00(0)	0.41772(0)	0.20740(0)	0.82122(0)	5.00(0)
H(5C)	1.00(0)	0.49836(0)	0.25055(0)	0.74434(0)	5.00(0)
H(6)	1.00(0)	0.64667(0)	-0.03137(0)	0.90700(0)	5.00(0)
H(7)	1.00(0)	0.37716(0)	0.07592(0)	0.86669(0)	5.00(0)
H(8)	1.00(0)	0.25410(0)	0.06629(0)	0.66175(0)	5.00(0)
H(9)	1.00(0)	0.44657(0)	-0.03272(0)	0.58635(0)	5.00(0)
H(10)	1.00(0)	0.69261(0)	-0.08144(0)	0.76656(0)	5.00(0)
H(11)	1.00(0)	0.72078(0)	0.31898(0)	0.71603(0)	5.00(0)
H(12)	1.00(0)	0.77554(0)	0.34008(0)	0.93037(0)	5.00(0)
H(13)	1.00(0)	1.08951(0)	0.32345(0)	1.01403(0)	5.00(0)
H(14)	1.00(0)	1.23829(0)	0.29615(0)	0.87681(0)	5.00(0)
H(15)	1.00(0)	1.02082(0)	0.29580(0)	0.68944(0)	5.00(0)

TABELLE 5 (Fortsetzung)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co(1)	2.10(4)	2.17(4)	2.36(4)	-0.14(3)	0.73(3)	-0.11(3)
Co(2)	2.60(4)	1.71(3)	1.98(4)	0.02(3)	0.80(3)	-0.03(3)
Br(1)	4.26(4)	4.22(4)	2.64(3)	0.82(3)	0.60(3)	0.56(3)
Br(2)	5.16(4)	3.89(4)	3.43(3)	0.43(3)	0.61(3)	0.64(3)
P(1)	2.45(7)	1.73(7)	2.27(7)	0.03(6)	0.94(6)	-0.10(5)
P(2)	2.51(7)	2.50(7)	2.15(7)	0.15(6)	0.93(6)	-0.22(6)
C(1)	2.20(30)	2.20(28)	2.53(29)	-0.28(23)	1.20(24)	-0.09(23)
C(2)	2.38(28)	2.59(29)	3.42(31)	-0.28(24)	0.54(24)	0.50(25)
C(3)	4.67(36)	2.29(29)	3.33(32)	0.03(27)	1.98(29)	-0.54(25)
C(4)	4.05(35)	5.39(41)	2.67(30)	-1.36(32)	1.67(27)	-0.53(30)
C(5)	3.74(35)	3.04(33)	5.19(41)	0.51(28)	1.78(31)	-1.27(30)
C(6)	4.16(37)	3.36(34)	5.07(42)	-0.36(30)	1.91(33)	2.07(33)
C(7)	3.57(35)	3.19(33)	5.60(44)	-0.82(30)	2.55(33)	-0.02(31)
C(8)	2.32(30)	4.27(38)	5.31(42)	-0.64(29)	1.55(30)	-0.44(33)
C(9)	4.00(39)	4.58(41)	5.23(43)	-2.52(33)	2.04(35)	-1.60(34)
C(10)	3.28(35)	2.32(31)	6.55(47)	-0.70(27)	1.96(35)	0.03(31)
C(11)	4.46(37)	2.06(29)	3.54(35)	0.19(27)	0.59(29)	0.43(25)
C(12)	4.48(37)	1.90(28)	3.62(34)	-0.00(26)	1.64(29)	-0.44(25)
C(13)	4.79(39)	2.13(30)	3.23(33)	-0.57(28)	0.77(30)	-0.59(25)
C(14)	3.38(34)	2.22(29)	5.68(42)	-0.77(26)	2.22(33)	-0.46(29)
C(15)	5.94(42)	1.63(27)	3.53(35)	0.17(29)	2.26(33)	0.06(25)

TABELLE 6

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON VI

Atom	G	x	y	z	B	
Co	1.00(0)	0.10278(19)	0.10246(19)	0.23372(12)		
P(1)	0.50(0)	-0.10102(321)	0.13434(331)	0.33293(225)		
P(2)C(1*)	0.50(0)	-0.13857(365)	0.10660(333)	0.32721(245)		
C(2*)	1.00(0)	-0.25632(159)	0.25862(167)	0.26148(147)		
C(3)	0.50(0)	-0.12101(322)	0.12916(338)	0.49201(168)		
C(4)	1.00(0)	0.08499(306)	0.22350(573)	0.08113(351)		
C(5)	1.00(0)	0.15278(562)	0.30599(227)	0.16308(423)		
C(6)	1.00(0)	0.27540(369)	0.24597(567)	0.20021(193)		
C(7)	1.00(0)	0.30156(374)	0.12266(417)	0.14149(432)		
C(8)	1.00(0)	0.18834(592)	0.09879(489)	0.06470(222)		
H(4)	1.00(0)	-0.01074(0)	0.22716(0)	0.02903(0)	8.00(0)	
H(5)	1.00(0)	0.10774(0)	0.40136(0)	0.18754(0)	8.00(0)	
H(6)	1.00(0)	0.34502(0)	0.28832(0)	0.26928(0)	8.00(0)	
H(7)	1.00(0)	0.38356(0)	0.05350(0)	0.14178(0)	8.00(0)	
H(8)	1.00(0)	0.18432(0)	0.01295(0)	0.00306(0)	8.00(0)	
Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	5.56(8)	3.39(8)	3.96(6)	0.57(10)	0.81(7)	0.78(7)
P(1)	5.89(55)	11.08(143)	2.84(81)	-0.10(82)	0.65(58)	1.88(74)
P(2)C(1*)	8.85(161)	7.41(74)	6.25(94)	3.30(91)	-2.06(77)	-3.57(70)
C(2*)	7.54(85)	7.05(98)	10.43(96)	3.09(72)	0.67(88)	-0.82(92)
C(3)	15.59(276)	19.13(329)	1.93(79)	8.75(287)	-2.15(134)	0.49(140)
C(4)	8.97(159)	16.13(282)	11.04(184)	-1.00(191)	-0.63(136)	9.71(186)
C(5)	15.18(291)	4.53(83)	16.50(263)	1.90(135)	9.20(205)	2.29(127)
C(6)	7.70(145)	15.26(250)	8.39(117)	-3.30(136)	-0.22(116)	2.83(157)
C(7)	11.62(182)	9.61(162)	17.93(267)	7.01(155)	10.31(199)	6.94(163)
C(8)	19.03(275)	16.88(279)	5.86(96)	-12.61(277)	6.75(143)	-2.97(143)

Röntgenstrukturanalyse von VI

Ein Einkristall (aus Dioxan/Pentan 1/10 bei -20°C) mit den Abmessungen $0.3 \times 0.25 \times 0.25$ mm wurde auf gleiche Weise wie *trans-V* röntgenographisch vermessen. Es resultierte eine orthorhombische Elementarzelle mit a 882.4(5), b 885.0(4), c 1105.5(5) pm, V 863×10^6 pm³, Raumgruppe $P2_12_12$, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.48, $d(\text{exp.})$ 1.47 g cm⁻³. Die Fehlordnung von VI im Bereich der Brückenliganden bedingt eine höhere Symmetrie im Kristall (zweizählige Drehachse senkrecht zum Co-Co-Vektor) als eigentlich im Molekül vorhanden. Die asymmetrische Einheit enthält dadurch nur noch ein halbes Molekül. Es wurden 910 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen ($5^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$) und die Messdaten Lorentz- und Polarisationskorrekturen unterworfen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode, welche die Koordinaten für die Cobaltatome lieferte. Die Lage der übrigen Nicht-Wasserstoffatome wurde nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, die Wasserstoffatome am Cyclopentadienylring wurden berechnet. Für die fehlgeordneten Phosphoratome wurden zwei Lagen eingegeben und mit 0.5 gewichtet. Die Positionen der CH₃- und CH₂-Gruppen konnten nicht exakt ermittelt werden; es war nur die Einführung von zwei Kohlenstoffatomen (Verfeinerung der Gewichte konvergierte bei konstantem B -Wert gegen 0.5 und 1.0) möglich. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome konvergierte gegen $R_1 = 0.064$ und $R_2 = 0.068$ für 731 Strukturfaktoren ($F_0 > 5.92\sigma(F_0)$) und 91 Parameter. Die Lage- und Temperaturparameter von VI sind in Tab.6 angegeben. (Für weitere Einzelheiten siehe die obige Angabe zu *trans-V*).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. D. Scheutzwow und Herrn Dr. W. Buchner für ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren, und Frau U. Neumann und Frä. R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, R. Zolk und W. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 65.
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158.
- 3 H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 173.
- 4 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 5 W. Hofmann und H. Werner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1014.
- 6 A.L. Balch, C.T. Hunt, C.L. Lee, M.M. Olmstead und J.P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3764.
- 7 P. Jandik, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 73.
- 8 H.H. Murray, J.P. Fackler Jr. und A.M. Mazany, *Organometallics*, 3 (1984) 1310.
- 9 M.E. Amame, A. Maisonnat, F. Dahan, R. Pince und R. Poilblanc, *Organometallics*, 4 (1985) 773.
- 10 (a) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41; (b) L. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4229.
- 11 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 141.

- 12 H. Werner und R. Zolk, *Organometallics*, 4 (1985) 601.
- 13 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 14 A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 163.
- 15 (a) G.L. Geoffroy, S. Rosenberg, P.M. Shulman und R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1519; (b) G.D. Williams, G.L. Geoffroy, R.R. Whittle und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 729.
- 16 T.L. Hall, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1448; siehe auch: J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
- 17 (a) Y.-F. Yu, C.-N. Chau, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin und G. Balducci, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3704; (b) Y.-F. Yu, J. Galluci und A. Wojcicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 653.
- 18 H.F. Klein, J. Wenniger und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1391.
- 19 H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1517; zit. Lit.
- 20 P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler und L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5115.
- 21 H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 907.
- 22 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 23 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 107.
- 24 (a) B. Klingert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C47; (b) H. Werner, B. Klingert und A.L. Rheingold, Publikation in Vorbereitung.