

Journal of Organometallic Chemistry, 400 (1990) 165–184
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21258

Organometallchemie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen am Beispiel cobaltorganischer Verbindungen

K. Jonas

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)
 (Eingegangen den 29. Juni 1990)

Abstract

In this article it is demonstrated that reactive cobalt(I) complexes having η^5 -bonded cyclohexadienyl ligands are formed by the hydrocobaltation of benzene or alkylbenzenes. These are valuable transfer reagents for 14e-diphosphinemonohydridocobalt fragments $([R_2P(CH_2)_nPR_2]CoH)$ where $R = C_6H_{11}$ or $i-C_3H_7$ and $n = 2$ or 3) and function as intermediates in the cobalt-catalyzed hydrogenation of benzene or alkylbenzene. In addition, cobalt sandwich compounds having a zwitterionic structure are discussed.

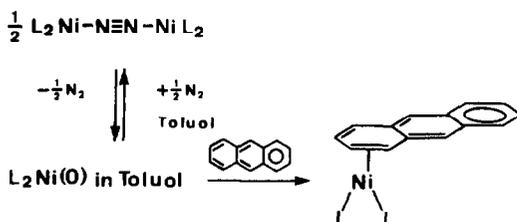
Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird gezeigt, daß durch Hydrocobaltierung von Benzol oder Alkylbenzol reaktive Cobalt(I)-Komplexe mit η^5 -gebundenen Cyclohexadienylliganden entstehen, die präparativ wertvolle Transferreagentien für 14e-Diphosphanmonohydridocobalt-Einheiten $([R_2P(CH_2)_nPR_2]CoH)$ mit $R = C_6H_{11}$ oder $i-C_3H_7$, und $n = 2$ oder 3) darstellen und außerdem Zwischenstufen der Cobalt-katalysierten Benzol- bzw. Alkylbenzolhydrierung sind. Des weiteren behandelt dieser Überblick Sandwichkomplexe des Cobalts mit zwitterionischer Struktur.

Einleitung

Zu denjenigen Verbindungen, die meine Forschungsarbeiten in ihrem Fortgang immer maßgeblich mitbestimmt haben, gehören tertiäre Mono- und Diphosphate mit raumerfüllenden Organylgruppen. Bereits in meiner Doktorarbeit [1] bei G. Wilke über Nickel(0)-Olefin-Komplexe hatte sich das Tricyclohexylphosphan [2] als Coligand bewährt. Nur kurze Zeit darauf gelang es uns mit demselben sperrigen Phosphan, den ersten Distickstoffkomplex von Nickel(0) zu synthetisieren. Der Weg vom Zweikernkomplex $L_2Ni-N_2-NiL_2$ ($L =$ Tricyclohexylphosphan) [3] zu in Substanz isolierbaren Nickel(0)-Komplexen mit Arenliganden war dann nicht mehr weit.

Zunächst konnten wir feststellen, daß die Abspaltung des im Zweikernkomplex nur sehr locker an Nickel gebundenen Distickstoffs in toluolischer Lösung reversibel ist. Ungeachtet des vergeblichen Bemühens um den Nachweis eines Nickel(0)-



Schema 1.

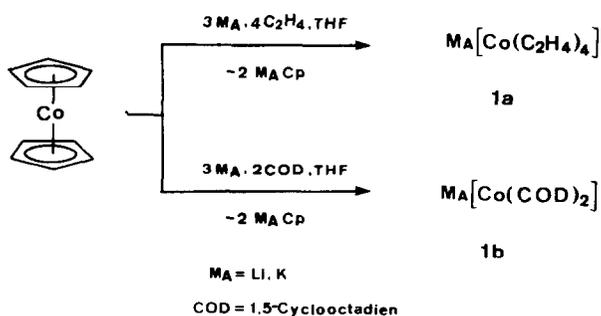
Toluol-Komplexes schlossen wir für die in Toluol gelöste Nickelverbindung eine schwache Wechselwirkung des Nickels mit dem Aromaten nicht aus [4].

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [5] brachte dann das Ergebnis, daß in dem aus L_2Ni in Toluol und Anthracen erhältlichen $\text{L}_2\text{Ni}(\text{Anthracen})$ [6] der Tricyclus über zwei Kohlenstoffatome an Nickel koordiniert ist. Weitere Nickel(0)-Komplexe mit Arenliganden wurden zugänglich, als wir das Tricyclohexylphosphan durch sterisch anspruchsvolle Diphosphane ersetzten [6].

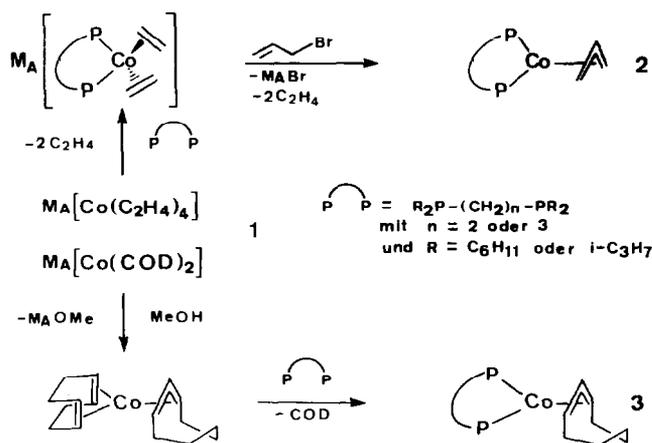
Mitte der Siebzigerjahre begannen wir, metallorganische Verbindungen auch von den im Periodensystem links vom Nickel stehenden *d*-Block-Elementen zu bearbeiten. Der reduktive Teil- und Totalabbau von Metallocenen mit Alkalimetall in Gegenwart von Olefinen eröffnete uns damals einen präparativ einfachen Zugang zu reaktiven Übergangsmetall-Olefin-Komplexen [7]. Auch unsere Organometalchemie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hat von der reduktiven Fünfringligand-Ablösung profitiert und entscheidende Impulse erhalten [7–11]. Dieser Beitrag faßt vornehmlich Ergebnisse aus dem Bereich der cobaltorganischen Verbindungen zusammen.

I. Hydrocobaltierung von Benzol und Alkylbenzol

Ihren Anfang nahmen unsere Arbeiten über cobaltorganische Verbindungen mit dem Totalabbau von Cobaltocen (Schema 2) [12,13]. Die in hohen Ausbeuten und nach wie vor nur auf diesem Wege zugänglichen Alkalimetall-Cobalt-Olefin-Komplexe **1a** und **1b** sind Beispiele aus der Cobalt-Reihe für die Verbindungsklasse der homoleptischen Olefin-Übergangsmetallate. Diese Verbindungsklasse, der die Di-



Schema 2. Homoleptische Olefin-Cobaltate(-I) durch reduktiven Totalabbau von Cobaltocen. Die an den Alkalimetallatomen M_A gebundenen n-Donorliganden (THF oder Amin) sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



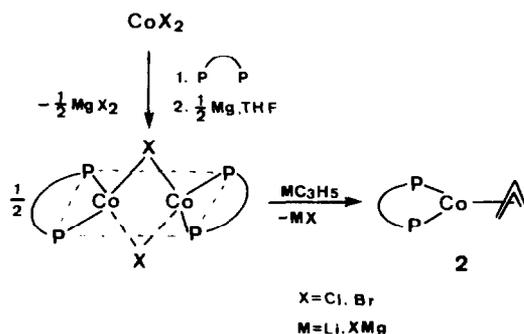
Schema 3. Zweistufensynthesen koordinativ ungesättigter Allylcobalt(I)-Komplexe mit raumerfüllenden Diphosphanliganden ausgehend von homoleptischen Olefin-Cobaltaten(-I).

lithiumeisen-Olefin-Komplexe $\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{cod})_2]$ und $\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ [7] ebenfalls angehören, wurde mit der Synthese von Dilithiumnickel-Olefin-Verbindungen [13,14] begründet.

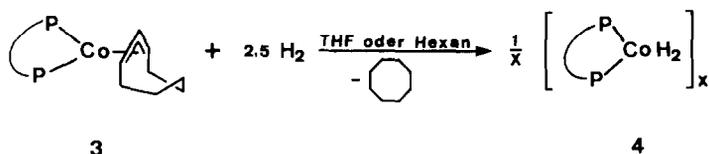
Homoleptische Olefin-Cobaltate vermögen auf zweierlei Weise ihre hohe Reaktivität zu entfalten: Es sind zum einen nucleophile Reagentien, die von Elektrophilen entweder am Cobalt oder an einer komplexgebundenen Doppelbindung angegriffen werden können [7,15]. Hinzu kommt zum anderen die leichte Austauschbarkeit der Olefinliganden, ein Reaktivitätsmerkmal, das insbesondere die Cobaltate mit vier Ethenliganden zu nützlichen Ausgangsstoffen für die Synthese weiterer Cobaltate und deren Folgeprodukte macht [7,16].

Die in Schema 3 gezeigten Beispiele für die vielseitige Verwendbarkeit von Olefin-Cobaltaten als Ausgangsstoffe tragen zur Thematik dieses Beitrages bei, weil sie uns den Zugang zu den 16e-Cobalt(I)-Komplexen 2 und 3 mit raumerfüllenden Diphosphanliganden eröffnet haben, die Edukte für die Synthese von hydrocobaltiertem Benzol und Alkylbenzol (5–7 in Schema 6) und damit Schlüsselverbindungen sind [7,8,17,18].

Eine neuere Syntheseroute zu den blauen bis blauvioletten Schlüsselverbindungen 2 beginnt mit der Einführung des Diphosphanliganden am Cobalt(II)-Zentrum. Als



Schema 4. Dreistufensynthese der Allylcobalt(I)-Komplexe 2 ausgehend von Cobaltdihalogenuid.



Schema 5. Mehrkernige Dihydridocobalt-Komplexe (4) aus Diphosphancobalt-Allyl-Komplexen und H₂ am Beispiel der Hydrogenolyse von Cyclooctenylcobalt-Verbindungen (3).

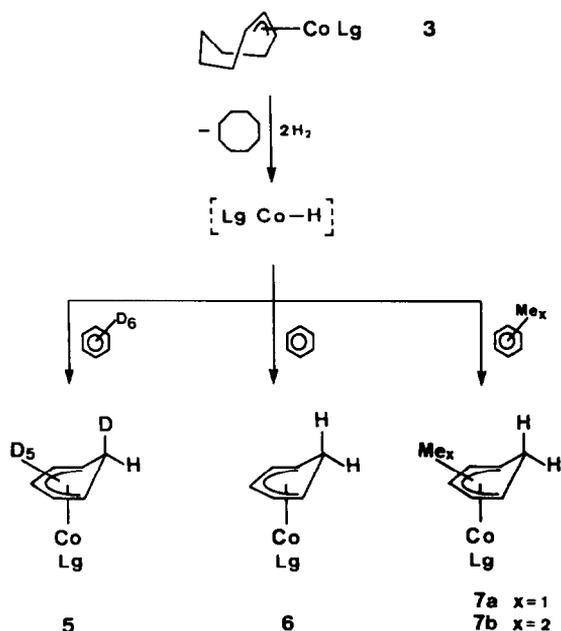
Reduktionsmittel der Wahl zur Überführung der Cobalt(II)-Verbindungen mit Diphosphanliganden $[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]\text{CoX}_2$ in die zweikernigen Cobalt(I)-Komplexe $\{[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]\text{CoX}\}_2$ hat sich Magnesium erwiesen, weil auch mit einem Überschuß Magnesium die Reduktion auf der Cobalt(I)-Stufe stehenbleibt [18]. Die Molekülstruktur der Dicobaltverbindung mit zwei Brombrücken $\{[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{CoBr}\}_2$ wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt [19].

Bemerkenswert sind die milden Bedingungen, unter denen die quadratisch-planaren Diphosphancobalt-Allyl-Komplexe 2 und 3 mit Wasserstoff (1 bar) reagieren. Die Hydrogenolysen, die schon bei -78°C ausreichend schnell ablaufen, liefern in THF oder Hexan neben Cyclooctan bzw. Propan dunkelblaue, mehrkernige Dihydridocobalt-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\{[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]\text{CoH}_2\}_x$ (4 mit $x=2$ oder 3). Unlängst wurde röntgenographisch nachgewiesen, daß in der Dicobaltverbindung $\{[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{CoH}_2\}_2$ von den vier an Cobalt gebundenen H-Atomen drei als Brückenwasserstoffatome vorliegen [20].

Unterwirft man dieselben dunkelblauen bis blauvioletten Allylcobalt-Verbindungen 2 oder 3 der Hydrogenolyse in Benzol, Deuteriobenzol oder Alkylbenzol, so läßt bereits die intensive Rotfärbung der Reaktionslösungen erkennen, daß in diesen aromatischen Lösungsmitteln ganz andere Produkte entstehen. Zwei H₂ pro Cobalt werden ohne Ausnahme rasch aufgenommen, und als Cobaltkomplexe können in hohen Ausbeuten Einkernkomplexe mit η^5 -gebundenen Cyclohexadienylliganden isoliert werden (5–7 in Schema 6). Für $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ mit $n=2$ oder 3 und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ oder $i\text{-C}_3\text{H}_7$ kann im folgenden Lg stehen.

Für sämtliche durch Hydrocobaltierung von Deuteriobenzol dargestellten Cyclohexadienylkomplexe 5 ist infrarotspektroskopisch nachgewiesen, daß sich das von Cobalt eingebrachte H-Atom stets in *endo*-Stellung am Sechsringliganden befindet [7,17,18]. Die Aren-Hydrocobaltierungen verlaufen also im Sinne einer *cis*-Addition der LgCoH-Einheiten an die betreffenden Einkernaromaten. Die mit $[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2]\text{CoH}$ -Einheiten ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$) zu 7b führende Hydrocobaltierung von *p*-Xylol ist außerdem regioselektiv. In beiden Fällen erhält man nach Aussage der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektren nur dasjenige Isomer, in dem das von Cobalt eingebrachte H-Atom an eines der C-Atome des Sechsrings gebunden ist, die keine Methylgruppe tragen. Die drei hydrocobaltierten Toluole $[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]\text{Co}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Me})$ (7a) mit $n=2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$) und $n=3$ ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$) setzen sich laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (bei -78°C jeweils drei AX-Systeme) aus drei Stellungsisomeren zusammen. Das jeweils nicht beobachtete vierte Isomer ist wahrscheinlich dasjenige mit der Methylgruppe am sp^3 -Kohlenstoffatom [7,18].

Mit den in Schema 6 zusammengestellten Aren-Hydrocobaltierungen haben wir einen neuen Weg zu Übergangsmetallkomplexen mit η^5 -gebundenen Cyclohexa-



Schema 6. Hydrocobaltierung von Benzol, Deuteriobenzol und Alkylbenzolen mit Diphosphanmonohydridocobalt-Einheiten.

dienylliganden aufzeigen können. Die hinreichend bekannte und an zahlreichen Beispielen untersuchte Überführung von Aren-Übergangsmetall-Kationen in Cyclohexadienylkomplexe durch deren Umsetzung mit komplexen Hauptgruppenmetallhydriden [21] ist davon gesondert zu betrachten. Hier greift hydridischer Wasserstoff an einem koordinierten und damit gegenüber nucleophilen Angriffen aktivierten Aren an und wird in *exo*-Stellung am Sechsringliganden gebunden.

Die ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)Metall-Einheit in dem in Fig. 1 gezeigten Cobaltkomplex [7] ist ähnlich wie die in anderen strukturell aufgeklärten Cyclohexadienylübergangsmetall-Verbindungen aufgebaut [22]. Der Interplanarwinkel, den die Ebene der fünf an Cobalt gebundenen C-Atome C1, C2, C3, C5 und C6 mit der Ebene durch C3, C4 und C5 bildet, beträgt 41° .

II. Hydrocobaltiertes Benzol und Alkylbenzol als Transferreagentien für Diphosphanmonohydridocobalt-Einheiten

Für präparative Zwecke von entscheidender Bedeutung ist, daß die hydrocobaltierten Arene 5–7 labile Verbindungen sind. In einem besonderen Maße trifft dies für die Cobaltkomplexe zu, in denen Cobalt, die Phosphoratome und die Methylengruppen einen Sechsring aufbauen und an deren Cyclohexadienylliganden eine oder zwei Methylgruppen gebunden sind. Labil soll heißen, daß bei Anwesenheit geeigneter Reaktionspartner die Cyclohexadienylcobalt-Komplexe 5–7 in Umkehrung ihrer Bildung ausgesprochen bereitwillig die Retro-Hydrocobaltierung unter Freisetzung von Benzol oder Alkylbenzol eingehen (Einkernaromaten als Austrittsgruppen!) und somit als Quellen für Diphosphanmonohydridocobalt-Einheiten genutzt werden können [7,8,17,18].

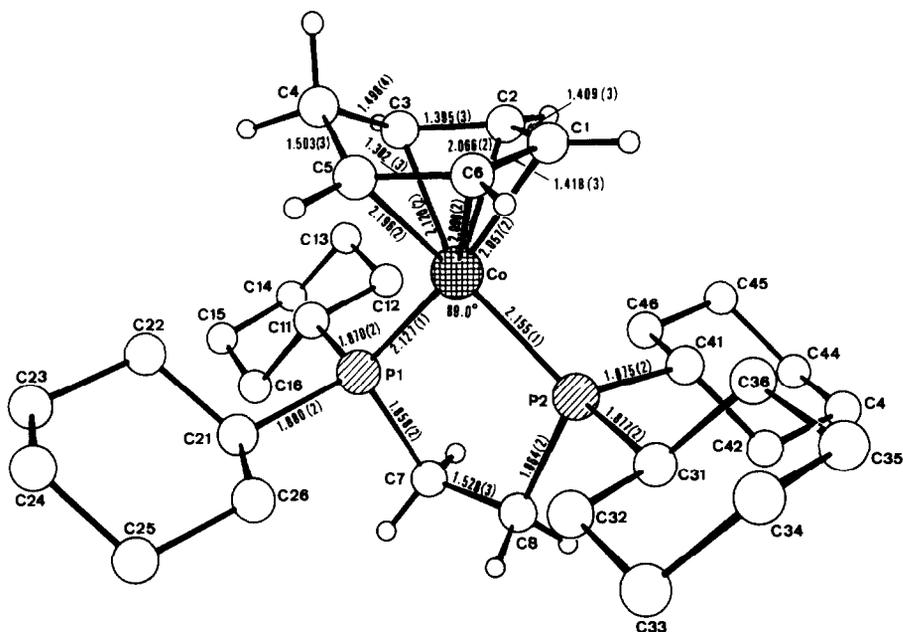


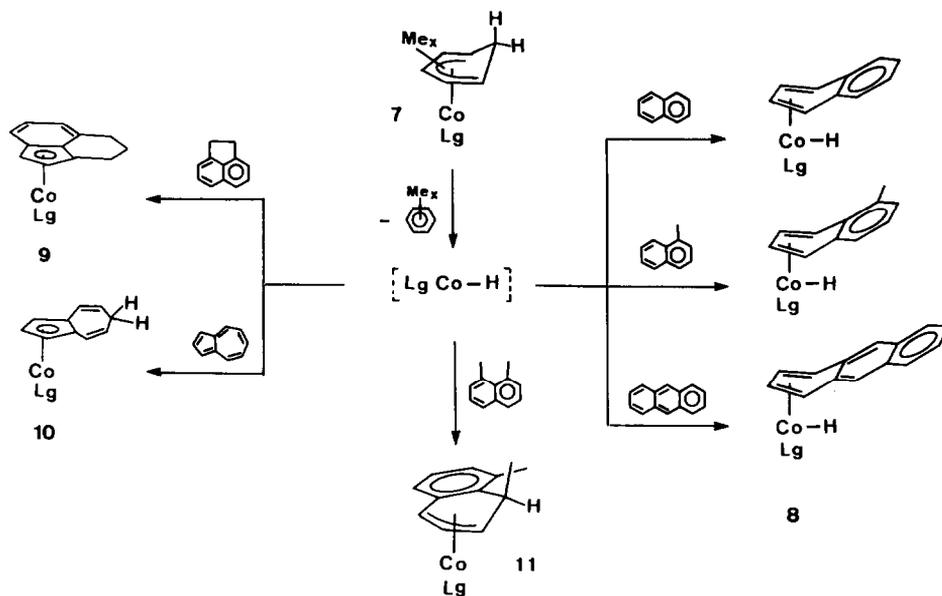
Fig. 1. Struktur des durch Hydrocobaltierung von Benzol entstandenen Cobalt(I)-Komplexes $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]Co(\eta^5-C_6H_7)$.

(a) Reaktionen mit kondensierten Aromaten und Azulen

Das Produktspektrum, das sich allein schon aus dem Transfer von Diphosphanmonohydridocobalt-Einheiten auf bi- und tricyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ergibt, ist recht beachtlich (Schema 7). Mit Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, Anthracen oder Phenanthren als Reaktionspartner entstehen schon deutlich unterhalb Raumtemperatur gelbrote 18e-Hydridocobaltkomplexe mit η^4 -gebundenen Arenliganden (8). Azulen und das Naphthalinderivat Acenaphthen dagegen nehmen das von Cobalt eingebrachte H-Atom auf und werden wie ein Cyclopentadienylligand über den Fünfring an Cobalt gebunden. Im Falle von Acenaphthen kommt es dabei zur Verschiebung zweier H-Atome vom Fünfring auf einen der Sechsringe, so daß drei Kohlenstoffatome dieses Sechsrings zu sp^3 -C-Atomen werden (9). In den Reaktionen mit Azulen erfolgt die Anbindung des von Cobalt eingebrachten H-Atoms am Siebenring, und zwar in 6-Stellung des Bicyclus (10).

1,8-Dimethylnaphthalin nimmt unter den kondensierten Aromaten insofern eine Sonderstellung ein, als dessen Reaktion mit $[(i-C_3H_7)_2P(CH_2)_3P(i-C_3H_7)_2]Co(\eta^5-C_6H_6Me)$ einen 16e-Komplex liefert. Die Struktur von grünem 11 wurde durch Röntgenstrukturanalyse [19] ermittelt (Fig. 2).

Eines der beiden eine Methylgruppe tragenden C-Atome im Bicyclus hat vom Cobalt das Wasserstoffatom übernommen und liegt im Produkt 11 als sp^3 -Kohlenstoffatom (C8) vor. Der Bicyclus ist gleich einer Allylgruppe nur über drei C-Atome (C5–C7) an das quadratisch-planar koordinierte Cobaltatom gebunden. Daß mit 11 im Unterschied zu den Reaktionen von $LgCoH$ mit $C_{10}H_8$ oder $C_{10}H_7Me$ aus $LgCoH$ und 1,8-Dimethylnaphthalin ein 16e-Komplex entsteht, hat zum einen sterische Gründe. Für freies 1,8-Dimethylnaphthalin ist röntgenographisch nachgewiesen, daß sich die beiden peri-Methylgruppen einander erheblich behindern



Schema 7. 18e- und 16e-Cobalt(I)-Komplexe durch Transfer von LgCoH -Einheiten auf kondensierte Aromaten bzw. auf Azulen.

[23]. Durch Hydrocobaltierung des Bicyclus wird diese ungünstige sterische Wechselwirkung aufgehoben. Zum anderen steht der zusätzlichen Anbindung der Brückenkohlenstoffatome C9 und C10 an Cobalt im Sinne einer η^3 -Koordination des Bicyclus, aus der sich für Cobalt eine 18e-Konfiguration ergeben würde, der Verlust an Resonanzenergie des anderen Sechsrings entgegen.

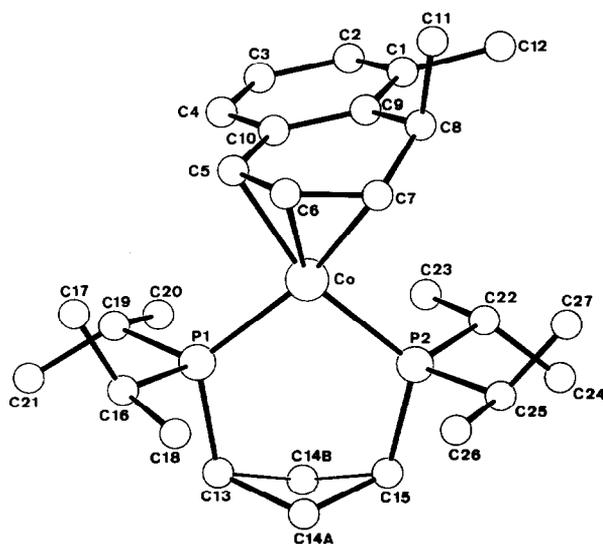
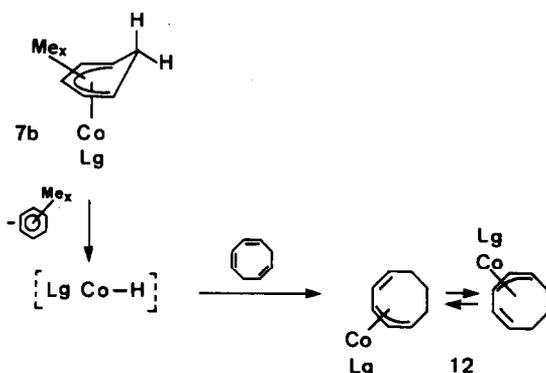


Fig. 2. Struktur des durch Hydrocobaltierung von 1,8-Dimethylnaphthalin entstandenen $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{Co}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Me}_2)$ (**11**) im Kristall.



Schema 8. Ein strukturdynamischer 16e-Cobalt(I)-Komplex mit einem η^3 -gebundenen Cyclooctadienylliganden.

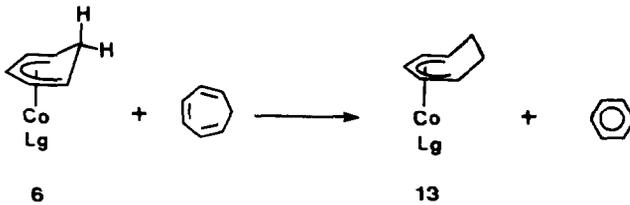
(b) Reaktionen mit Olefinen

Um einiges größer als für den Transfer auf kondensierte Aromaten (Naphthalin, Anthracen) ist die Triebkraft für die Übertragung von LgCoH-Einheiten auf Olefine anzusetzen, weil diese gar nicht oder aber erheblich weniger resonanzstabilisiert sind als aromatische Kohlenwasserstoffe.

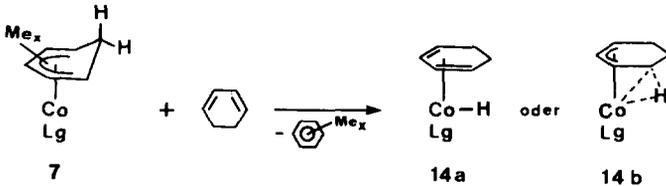
Durch Übertragung von $[R_2P(CH_2)_3PR_2]CoH$ -Einheiten auf die Achtring-Diene 1,3- oder 1,5-COD entstehen die bereits erwähnten und als Schlüsselverbindungen titulierten dunkelblauen 16e-Cyclooctenylcobalt-Komplexe **3** mit $n = 3$. Setzt man als LgCoH-Quelle den Cobaltkomplex $[(i-C_3H_7)_2P(CH_2)_3P(i-C_3H_7)_2]Co(\eta^5-C_6H_6Me)$ ein und versetzt ihn mit dem dreifach ungesättigten Achtringolefin 1,3,6-Cyclooctatrien, so bietet das Ergebnis zusätzliche Einblicke (Schema 8). Wiederum isoliert man einen blauen Cobaltkomplex, der schon von seiner Farbe her auf ein koordinativ nicht gesättigtes Cobaltzentrum schließen läßt. Offenbar sind es die für den Achtring geltenden besonderen sterischen Gegebenheiten [24] (s. auch Schema 13), die seiner Anbindung an diese LgCo-Einheit über eine η^3 -Koordination hinaus entgegenwirken. Die NMR-Spektren lassen für den Cyclooctadienylliganden in **12** keinen Zweifel an seiner η^3 -Koordination; die nicht komplexgebundene C–C-Doppelbindung steht in unmittelbarer Nachbarschaft zu der an Cobalt koordinierten Allyl-Einheit. Allerdings konnten wir auch feststellen, daß der 16e-Cyclooctadienylkomplex **12** in Lösung strukturdynamisch ist ($\Delta G^\ddagger = 10.1$ kcal/mol).

Von diesen Cobaltkomplexen mit Achtringliganden **3** und **12** setzen sich alle die sehr deutlich ab, die aus hydrocobaltiertem Benzol **6** ($n = 2, 3$) oder Alkylbenzol **7** ($n = 2, 3$) und Siebenring-, Sechsring- oder Fünfringolefinen entstehen. Bei diesen Produkten handelt es sich ausnahmslos um gelb- bis rotbraune 18e-Komplexe. Charakteristische Koordinationsweisen für die carbocyclischen Liganden in diesen Verbindungen sind die η^4 - und η^5 -Koordination, außerdem können als Strukturmerkmale terminal an Cobalt gebundene H-Atome und agostische Wasserstoffatome vorkommen.

Die aus den η^5 -Cyclohexadienylcobalt-Komplexen **6** und Cycloheptatrien in hohen Ausbeuten zugänglichen η^5 -Cycloheptadienylcobalt-Verbindungen **13** sind als Homologe des hydrocobaltierten Benzols aufzufassen. Gerade die zu diesen Produkten führenden Transferreaktionen lassen auf eine besonders übersichtliche Weise



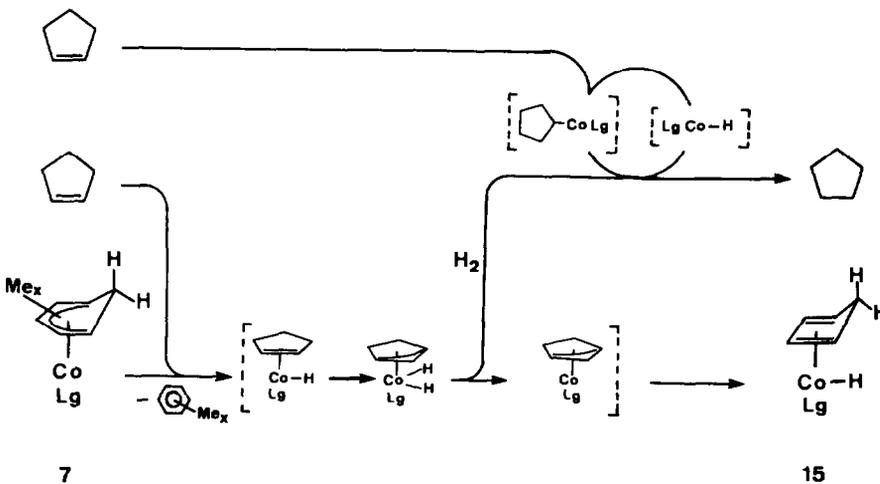
Schema 9. 18e-Cobalt(I)-Komplexe mit η^5 -koordinierten Siebenringliganden aus hydrocobaltiertem Benzol und Cycloheptatrien.



Schema 10. Überführung von hydrocobaltiertem Aren mit Cyclohexadien in Dien-Hydrido-Cobaltkomplexe (14a) bzw. in Cobaltkomplexe mit agostischen H-Atomen (14b).

erkennen, woher sie die treibende Kraft beziehen: Entscheidend ist, daß dem konjugierten Trien C_7H_8 auf der Eduktseite das aromatische "Trien" Benzol auf der Produktseite gegenübersteht.

Welche Strukturen den aus LgCoH -Einheiten und Cyclohexadien entstehenden Cobaltkomplexen 14 zukommt, hängt in empfindlicher Weise davon ab, über wieviele Methylengruppen die an Cobalt gebundenen Phosphoratome verknüpft sind. Die Verbindungen, in denen Cobalt und das Chelatphosphan einen Sechsring aufbauen, liegen in fester Form als Dien-Hydrido-Cobaltkomplexe (14a) vor, die mit CoP_2C_2 -Fünfringen als Cyclohexenylcobalt-Komplexe mit agostischen H-Atomen (14b).

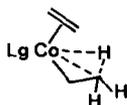


Schema 11. Zur "Dismutation" von Cyclopenten in Cyclopentan und komplexgebundenes Cyclopentadien.

Zur Synthese der Hydrido-Cyclopentadien-Cobaltkomplexe **15** (charakteristische Absorptionsbanden in den Festkörper-Infrarotspektren im Bereich von 1885 bis 1915 cm^{-1} ($\nu(\text{Co-H})$) und von 2715 bis 2740 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$)) muß als Fünfringolefin Cyclopenten eingesetzt werden. Die eine Hälfte des reagierenden Monoolefins verliert Wasserstoff und wird als Dienligand an Cobalt gebunden, die andere übernimmt diesen Wasserstoff und kann quantitativ als Cyclopentan nachgewiesen werden.

Cyclopentadien ist zur Reindarstellung von **15** ungeeignet, weil die Dien-Hydrido-Komplexe **15** mit dem Dien zu Diphosphancobalt(I)-Komplexen mit η^5 -Cyclopentadienylliganden weiterreagieren (LgCoCp, **16**). In Anbetracht des Befundes mit Cyclopenten überrascht es nicht, daß zur Darstellung der Cobaltkomplexe **14** anstelle von Cyclohexadien auch Cyclohexen verwendet werden kann. Ebenso konnten aus Cyclohepten bzw. Cycloocten und $[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2]\text{CoH}$ -Einheiten die Cobalt(I)-Komplexe **13** und **3** mit $n = 3$ erhalten werden.

Erwähnt seien schließlich noch die Produkte, die man aus hydrocobaltierten Arenen und den einfachsten Olefinen erhält. Propen setzt sich analog zu den cyclischen Monoolefinen mit LgCoH glatt zu Propan und dunkelblauem $\text{LgCo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (**2**) um; Ethen liefert mit LgCoH gelbrote Ethyl-Ethen-Cobaltkomplexe (**17**), für die agostisch gebundene Ethylgruppen NMR-spektroskopisch nachgewiesen sind [17].



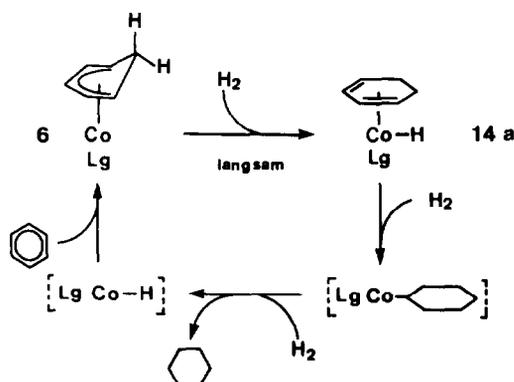
17

Ethyl-Ethen-Cobaltkomplexe mit agostischen H-Atomen, dargestellt aus hydrocobaltiertem Aren und Ethen.

III. Cobalt-katalysierte Arenhydrierung

Nach dem bisher Gesagten ist leicht einzusehen, daß die überwiegende Mehrzahl der in den Abschnitten zuvor behandelten Diphosphancobalt(I)-Komplexe Katalysatoraktivität in der Olefinhydrierung zeigt. So ergibt sich zum Beispiel auch aus der Kombination von Addition einer LgCoH-Einheit an ein Achtringolefin (Schema 8) und Hydrogenolyse von **3** (Schema 6 oben) ein Katalysecyclus, der freilich nur in groben Zügen die Cobalt-katalysierte Hydrierung von Olefinen am Beispiel von Achtringolefinen beschreibt.

Beachtenswerter im Hinblick auf die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist der Befund, daß an der aktiven Hydridocobalt-Einheit LgCoH auch kondensierte Aromaten wie Naphthaline und Phenanthren bei Normaldruck und deutlich unterhalb Raumtemperatur hydriert werden können. Naphthalin zum Beispiel läßt sich perhydrieren und wird dabei ausschließlich in *cis*-Decalin überführt [8,17,18]. Wie aber steht es mit der katalytischen Hydrierung von Benzol oder Toluol?



Schema 12. Zum Reaktionsverlauf der Cobalt-katalysierten Benzolhydrierung an den Einheiten $[R_2P(CH_2)_3PR_2]CoH$ mit $R = C_6H_{11}$ oder $i-C_3H_7$.

Maßgeblich dafür ist das Verhalten der als η^5 -Cyclohexadienyl-Komplexe vorliegenden hydrocobaltierten Arene **6** und **7** gegenüber Wasserstoff. Der Befund ist ebenso auffällig wie eindeutig: Die Verbindungen, in denen das Chelatphosphan und Cobalt einen Sechsring aufbauen, setzen sich in Benzol oder Toluol mit Wasserstoff (1 bar) schon bei deutlich tieferen Temperaturen um als diejenigen Komplexe mit CoP_2C_2 -Fünfringen [7,8,17,18]. So wird zum Beispiel Toluol auch bei $-20^\circ C$ noch mit merklicher Geschwindigkeit in Methylcyclohexan überführt, wenn von den diversen Cyclohexadienylkomplexen **6** und **7** die mit CoP_2C_3 -Ringen in katalytischen Mengen zugesetzt werden. Genauso gut besteht natürlich die Möglichkeit, die dunkelbauen Katalysatorvorstufen **2** oder **3** (mit $n = 3$) einzusetzen oder aber die Arenhydrierungen mit den Dien-Hydrido-Cobalt-Komplexen **14a** in Gang zu bringen (Schema 12). Für letztgenannte Verbindungen ist durch Konkurrenzexperimente [18] sichergestellt, daß sie sich schneller als die hydrocobaltierten Arene mit Wasserstoff umsetzen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cobalt-katalysierten Hydrierung von Benzol und Alkylbenzol an $LgCoH$ -Einheiten liegt im Übergang der hydrocobaltierten Arene $LgCo(\eta^5-C_6H_7)$ (**6**) und $LgCo(\eta^5-C_6H_{7-x}Me_x)$ (**7**) in die um zwei H-Atome reicheren Cobaltkomplexe. Im Falle der Benzolhydrierung an den Einheiten $[R_2P(CH_2)_3PR_2]CoH$ sind dies die Dien-Hydrido-Cobaltkomplexe **14a**. Alle sich anschließenden Schritte bis hin zur erneuten Aren-Hydrocobaltierung laufen schneller ab.

Bedingt durch die mit der Arenhydrierung konkurrierende Bildung von katalytisch inaktivem Diphosphancobaltdihydrid $\{[R_2P(CH_2)_3PR_2]CoH_2\}_2$ (**4**) bewegen sich die Cyclenzahlen der Arenhydrierungen auch bei höheren Temperaturen nur im Bereich von 40 bis 100 Mol Cycloalkan pro Mol Cobalt.

Keine nachweisbare Affinität zu H_2 und damit auch keinerlei katalytische Aktivität zeigen unter gleichen Bedingungen Diphosphancobalt(I)-Komplexe mit Cyclopentadienyl- oder Indenylliganden (**16** oder z.B. **9** in Schema 7). Vergleichbar schnell mit H_2 wie die entsprechenden hydrocobaltierten Arene setzen sich diejenigen Diphosphancobalt(I)-Komplexe um, die η^5 -gebundene Siebenringliganden enthalten. Bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber H_2 ist also für die eine homologe

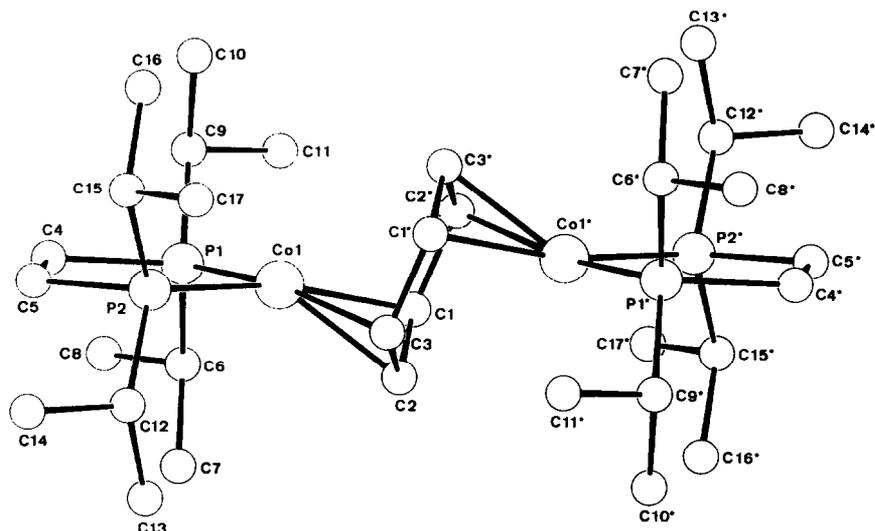


Fig. 3. Struktur des zentrosymmetrischen Dicobaltkomplexes $\{[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{Co}\}_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)$ im Kristall.

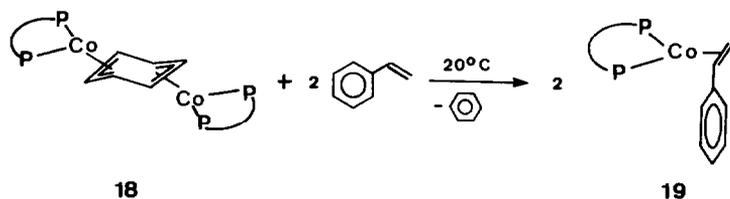
Die beiden zum Produkt überleitenden Schritte, das heißt die Übertragung eines der beiden H-Atome der Methylengruppe auf Cobalt und die sich anschließende reduktive H_2 -Eliminierung, kommen den Schritten gleich, die auch für die Reaktionen von LgCoH -Einheiten mit cyclischen Monoolefinen und Propen postuliert werden müssen (s. Schema 11).

Die Kristallstruktur [19] von $\{[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{Co}\}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$ geht aus Fig. 3 hervor; sie entspricht weitestgehend der von $\{[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]\text{Co}\}_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)$ [25].

Hervorstechendes Strukturmerkmal ist die $\eta^3:\eta^3$ -Koordination der Benzolbrücke. Die beiden wie eine Allylgruppe gebundenen Teile der Benzolbrücke C1-C3 und $\text{C1}^*\text{-C3}^*$ besetzen mit ihren endständigen C-Atomen jeweils zwei Koordinationsstellen des quadratisch-planar koordinierten Cobalts, die beiden anderen werden von einem Diphosphanliganden eingenommen. Der Winkel zwischen den Ebenen C1-C2-C3 und $\text{C1-C3-C1}^*\text{-C2}^*$, der das Ausmaß der Abweichung der C_6H_6 -Brücke von der Planarität in Richtung zur Sesselform des Cyclohexans angibt, beträgt 156.5° .

Sich von den Brückenliganden in diesen Dicobaltkomplexen **18** in ihrer Koordinationsweise deutlich absetzende Benzol- und Alkylbenzolbrücken haben wir in Zweikernkomplexen von Vanadium [10,27] und Eisen [25] sowie in einem Lithium-Vanadium-Komplex [26] gefunden. So ist zum Beispiel im $(\text{CpV})_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, dem ersten Tripeldeckersandwich-Komplex mit einem komplexgebundenen Aren als "Mitteldeck", die Benzolbrücke mit sechs weitgehend identischen C-C-Bindungsabständen planar [27,28].

Die Freisetzung der Brückenliganden als Aren aus den ansonsten recht substituitionsstabilen Dicobaltkomplexen **18** gelingt glatt mit Kohlenmonoxid oder Styrol. Die bei Raumtemperatur mit Styrol entstehenden roten Reaktionsprodukte verdienen besondere Beachtung (Schema 15). Sie enthalten einen einzigen C_6H_5 -



Schema 15. 15e-Cobalt(0)-Komplexe aus $(\mu\text{-Aren})\text{Co}_2$ -Komplexen und Styrol.

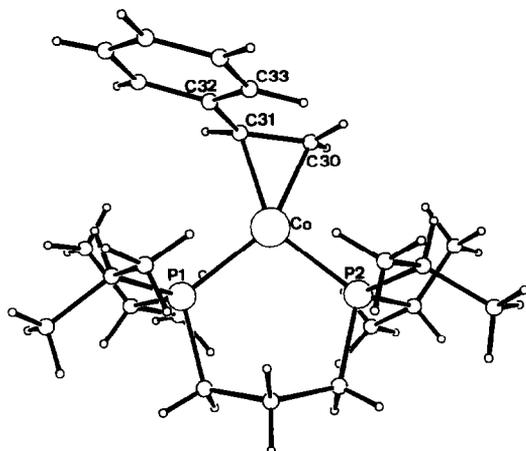


Fig. 4. Struktur von $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ im Kristall.

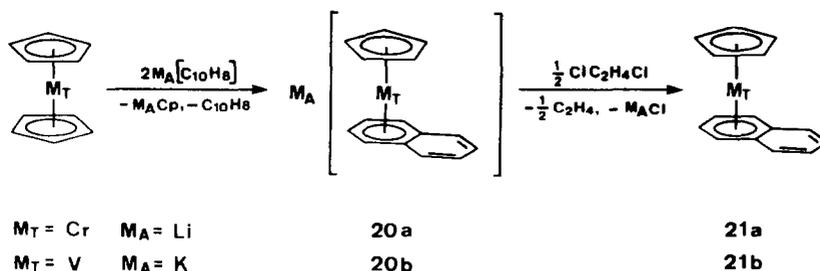
$\text{CH}=\text{CH}_2$ -Liganden, der allein über die Vinylgruppe an Cobalt koordiniert ist. Mit diesen Verbindungen **19** konnten nach der einfachen Synthese von $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [17] aus Ethen und dem mit **4** verwandten $\{[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]\text{CoH}_2\}_2$ weitere Beispiele für paramagnetische 15e-Olefin Komplexe von Cobalt(0) gefunden werden [18].

Katalyseversuche mit den neuartigen Styrolkomplexen haben gezeigt, daß sie die partielle Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzol vermitteln, ohne daß der aromatische Kern angegriffen wird.

Die Kristallstruktur [19] von $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ (Fig. 4) erinnert stark an die von 16e-Phosphan-Nickel(0)-Komplexen mit Olefinliganden [29] sowie an die Struktur des eingangs erwähnten Aren-Nickel(0)-Komplexes $\text{L}_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Anthracen})$. Das Cobalt ist trigonal-planar koordiniert; der Diederwinkel zwischen den Ebenen Co, P1, P2 und Co, C30, C31 beträgt 10.3° .

V. Heterometall-Zweikernkomplexe mit Naphthalin als Brückenligand

Wie in Abschnitt II gezeigt wurde, stehen mit den zur Retro-Hydrocobaltierung neigenden Cyclohexadienylcobalt-Komplexen **6** und **7** Ausgangsstoffe zur Verfügung, deren Einsatz als Überträger von LgCoH -Einheiten auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu einer Vielzahl neuer Organocobaltverbindungen geführt hat. Unlängst haben wir damit begonnen, diese labilen Cobalt(I)-Komplexe auch zum



Schema 16. Synthese der Übergangsmetallate **20a** und **20b** und deren Umwandlung in die entsprechenden alkalimetallfreien Sandwichkomplexe **21a** und **21b**.

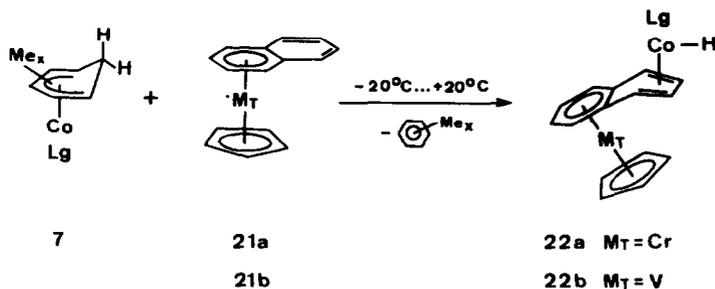
gezielten Aufbau von Heterometall-Zweikernkomplexen mit bicyclischen Brückenliganden zu nutzen.

Zur Aufnahme von LgCoH-Einheiten als geeignet erwiesen haben sich bestimmte Verbindungen mit Indenylliganden [18] sowie auch unsere zuvor schon als Quellen für Cyclopentadienylübergangsmetall-Einheiten eingesetzten Naphthalinkomplexe $CpCr(\eta^6\text{-Naphthalin})$ (**21a**) [11,30] und $CpV(\eta^6\text{-Naphthalin})$ (**21b**) [9,11].

Der Schlüssel zur Synthese von **21a** und **21b** liegt wiederum in der Verwendung der Metallocene als Ausgangsstoffe. Die das Naphthalin einbringenden Synthesekomponenten sind die als kräftige Reduktionsmittel wohlbekannten Additionsverbindungen, die dieser Aromat in Ethern mit Alkalimetall eingeht.

Die unter Fünfringligand-Sechsringligand-Austausch verlaufenden Umsetzungen von Chromocen und Vanadocen mit Alkalimetallnaphthalinid in THF jeweils im Molverhältnis 1:2 liefern die carbonylfreien Übergangsmetallate **20a,b**. Mit Dichlorethan können beide anionischen Sandwichkomplexe auf einfache Weise in die entsprechenden Neutralkomplexe **21a,b** umgewandelt werden.

Die durch Übertragung von $[(i-C_3H_7)_2P(CH_2)_3P(i-C_3H_7)_2]CoH$ -Einheiten auf die Naphthalinkomplexe **21a,b** entstehenden Zweikernverbindungen **22a,b** (Schema 17) gehören zu den wenigen Koordinationsverbindungen, in denen Naphthalinbrücken zwei verschiedene Übergangsmetalle verknüpfen. Diesen Heterometallkomplexen an die Seite zu stellen sind nur noch $(C_6H_6)Ru(\mu-\eta^4: \eta^6-C_{10}Me_8)Cr(CO)_3$ [31] sowie der von uns aus **20a** und $[CpVCl(thf)]$ [9] dargestellte Chrom-Vanadium-Komplex $CpCr(\mu\text{-Naphthalin})VCp$ [11,30]. Auch in diesem Zweikernkomplex sollten die Übergangsmetallatome antifacial und versetzt zueinander an die Naph-



Schema 17. Addition einer LgCoH-Einheit an den nicht komplexgebundenen "Dien"-Teil des Naphthalinliganden von $CpM_T(\eta^6\text{-Naphthalin})$.

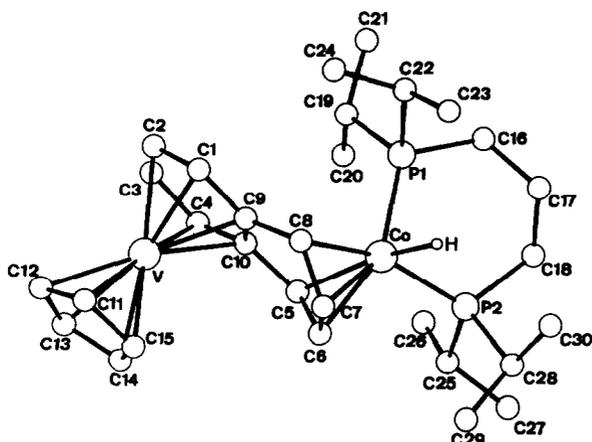


Fig. 5. Struktur von **22b** im Kristall.

thalinbrücke gebunden sein. Für die homometallischen Zweikernkomplexe $\text{CpFe}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Naphthalin})\text{FeCp}$ [11,32], $\text{Cp}^*\text{M}_T(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Naphthalin})\text{M}_T\text{Cp}^*$ ($\text{M}_T = \text{Cr}, \text{V}$) [30,33] und $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Naphthalin})\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)$ [34] ist eine solche Anordnung durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen.

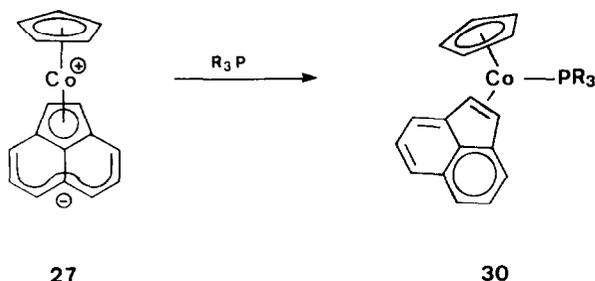
Figur 5 zeigt die Kristallstruktur [19] des Vanadium-Cobalt-Komplexes **22b**. Die aus der Aufnahme des LgCoH -Fragmentes resultierende Faltung des Naphthalingerüsts entlang der Linie C8-C5 läßt den Zweikernkomplex in eine $\text{CpV}(\eta^6\text{-Aren})$ - und eine $\text{LgCoH}(\eta^4\text{-Dien})$ -Einheit geteilt erscheinen. Die C-C-Bindungen C8-C9 und C5-C10 , die diese beiden Teile verknüpfen, sind länger als die übrigen C-C-Bindungsabstände im Bicyclus. Der Diederwinkel im Brückenliganden von **22b** fällt mit 32° etwas geringer aus als die Winkel, die für die Naphthalinliganden mononuclearer η^4 -Naphthalinkomplexe gefunden wurden ($38\text{--}43^\circ$) [31,32,35,36].

Beide heterometallischen Zweikernkomplexe **22a** und **22b** setzen sich mit H_2 bereitwillig zu den entsprechenden Tetralinkomplexen $\text{CpCr}(\eta^6\text{-Tetralin})$ (**23a**) und $\text{CpV}(\eta^6\text{-Tetralin})$ (**23b**) um. Als cobalthaltiges Produkt liefern diese stöchiometrischen Reaktionen das dunkelblaue $\{[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]\text{CoH}_2\}_2$ vom Typ 4. Ebenso überrascht es nicht, daß man diese Tetralinkomplexe auch durch katalytische Hydrierung der einkernigen Naphthalinkomplexe **21a,b** gewinnen kann.

VI. Sandwichkomplexe von Cobalt mit zwitterionischer Struktur

Inzwischen haben auch die Arbeiten vieler anderer Arbeitsgruppen gezeigt, daß der durch reduktiven Teilabbau von Cobaltocen leicht zugängliche Cobalt(I)-Komplex Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (**24**) [37] ein nützlicher Ausgangsstoff in der Organocobaltchemie ist.

Während das hohe Gruppenübertragungspotential der hydrocobaltierten Arene **5-7** auf dem Freiwerden von Einkernaromaten beruht, sind es bei **24** die relativ schwache Koordination des Olefins und dessen Flüchtigkeit in freier Form, die diesen Ethenkomplex zu einer Quelle für die synthetisch vielseitig verwendbare Cyclopentadienylcobalt-Einheit machen.

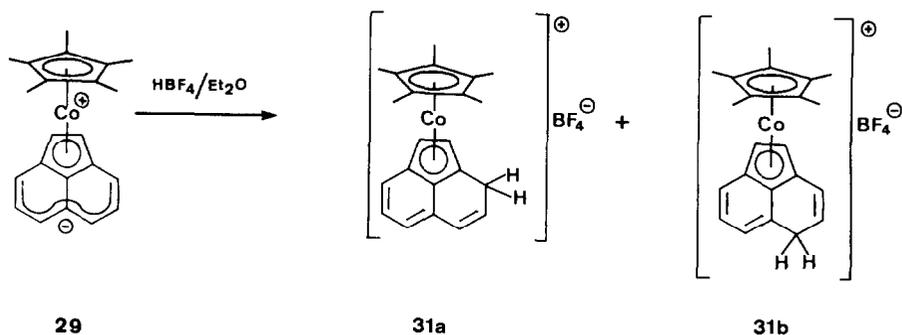


Schema 19. Überführung des zwitterionischen Cobalt(III)-Komplexes **27** mit Monophosphanen in Cobalt(I)-Komplexe mit η^2 -gebundenem Acenaphthylen.

Hervorzuheben ist das unterschiedliche Verhalten der neuen Zwitterionen **27** und **28** gegenüber Olefinen einerseits und Monophosphanen andererseits. Während mit Ethen (s.o.) und damit zwangsläufig auch mit Butadien oder 1,5-Cyclooctadien der Tricyclus freigesetzt wird, bleibt er bei Umsetzungen mit Tricyclohexyl- oder Trimethylphosphan an Cobalt gebunden. Verantwortlich dafür ist sicherlich zum einen, daß sich in den Produkten **30** mit η^2 -gebundenem Acenaphthylen das Phosphan und der wie ein Monoolefin gebundene Tricyclus in idealer Weise in ihren Ligandeneigenschaften ergänzen (erstes vornehmlich als Donor, letzterer als Akzeptor). Zum anderen bedarf es lediglich des Haptizitätswechsels des Tricyclus von η^5 nach η^2 , um für dessen nicht komplexierten Teil einen Zustand mit der Resonanzenergie ähnlich der des Naphthalins zu erreichen.

Naturgemäß bietet die in den Zwitterionen **27–29** über sieben C-Atome delokalisierte negative Ladung an den Zentren erhöhter Ladungsdichte Möglichkeiten für den Angriff von Elektrophilen. Prädestiniert ist dafür laut NMR-Daten insbesondere die 3-Stellung. Untersuchungen zur Reaktivität der Zwitterionen gegenüber Brønsted-Säuren und Alkylierungsmitteln wurden bisher vor allem mit der Pentamethylcyclopentadienylcobalt-Verbindung **29** durchgeführt.

Durch Protonierung von **29** mit HBF_4 in Ether erhält man das rote Cobaltocenium-Salz **31**, das nach Aussage der NMR-Spektren zu 97% aus dem Isomeren **31a** besteht. Bei der Alkylierung z.B. mit Methyltriflat wird der Tricyclus ebenfalls bevorzugt in 3-Stellung angegriffen, allerdings mit deutlich geringerer Selektivität. Mit Basen können die durch Protonierung oder Alkylierung hergestellten Cobalto-



Schema 20. Protonierung des Zwitterions **29** am tricyclischen Liganden.

cenium-Salze in die zwitterionischen Ausgangsstoffe zurückgeführt bzw. in Zwitterionen mit einer Methylgruppe am Tricyclus umgewandelt werden.

Dank

Meinen Mitarbeitern danke ich sehr herzlich für ihre wertvollen Beiträge und die begeisterte Mitarbeit. Ebenso bin ich Prof. Dr. C. Krüger, Prof. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel, Dr. D. Henneberg und Prof. Dr. G. Schomburg sowie ihren Mitarbeitern für die Bearbeitung der analytischen Aufgaben und zahlreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Prof. Dr. G. Wilke, danke ich besonders herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum, 1968.
- 2 K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 227 (1954) 258.
- 3 (a) P.W. Jolly und K. Jonas, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 705; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 731; (b) P.W. Jolly und K. Jonas, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 29.
- 4 P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 109.
- 5 D.J. Brauer und C. Krüger, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 884.
- 6 K. Jonas, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) 273.
- 7 K. Jonas, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 292; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 295, und zit. Lit.
- 8 K. Jonas, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 63.
- 9 K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger und E. Raabe, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 902; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 925.
- 10 K. Jonas, V. Wiskamp, Y.-H. Tsay und C. Krüger; *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5480.
- 11 K. Jonas, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 1169.
- 12 K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski und Y.H. Tsay, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 808; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 767.
- 13 (a) K. Jonas und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 513; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 520, und zit. Lit.; (b) K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 97, zit. Lit.
- 14 D.J. Brauer, C. Krüger und J.C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 249.
- 15 K. Cibura, Dissertation, Universität Bochum, 1985.
- 16 G.F. Warnock und N.J. Cooper, *Organometallics*, 8 (1989) 1826.
- 17 H. Priemer, Dissertation, Universität Bochum, 1987.
- 18 M. Tadic, Dissertation, Universität Bochum, voraussichtlich 1990.
- 19 C. Krüger, unveröffentlicht.
- 20 M.D. Fryzuk, N.J. Christensen, J.B. Ng, St. J. Rettig, J.C. Huffmann und K. Jonas, in Vorbereitung.
- 21 W.E. Watts in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1030.
- 22 (a) P.H. Bird und M.R. Churchill, *Chem. Commun.*, (1967) 777; (b) S.L. Grundy, A.J. Smith, H. Adams und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1747.
- 23 D. Bright, I.E. Maxwell und J. de Boer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1973) 2101.
- 24 (a) B.E. Mann und P.E. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976) 1059; (b) M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1608; (c) J. Pickardt und H.-O. Stühler, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1623.
- 25 K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 637; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 620; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 920.
- 26 K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 904; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 927.
- 27 A.W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Krauss und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5479.
- 28 K. Angermund, K.H. Klaus, R. Goddard und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 241; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 237.

- 29 (a) P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York 1974, S. 267f; (b) D.J. Brauer und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 423.
- 30 K. Swarat, Dissertation, Universität Bochum, voraussichtlich 1990.
- 31 J.W. Hull und W.L. Gladfelter, *Organometallics*, 3 (1984) 605.
- 32 A.J. Frings, Dissertation, Universität Bochum, 1988.
- 33 W. Rüsseler, Dissertation, Universität Bochum, 1986.
- 34 B.F. Bush, V.M. Lynch und J.J. Lagowski, *Organometallics*, 6 (1987) 1267.
- 35 (a) J.O. Albright, L.D. Brown, S. Datta, J.K. Kouba, S.S. Wreford und B.M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5518; (b) J.O. Albright, S. Datta, B. Dezube, J.K. Kouba, D.S. Marynick, S.S. Wreford und B.M. Foxman, *ibid.*, 101 (1979) 611.
- 36 U. Zenneck, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 171; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 126.
- 37 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 38 H. Wadepohl, K. Büchner und H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1294; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1259.
- 39 (a) R.G. Beevor, S.A. Frith und J.L. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) C25; (b) U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 132; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 131; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 230.
- 40 Zu den Bindungsverhältnissen im Acenaphthylen siehe: A. Minsky, A.Y. Meyer, K. Hafner und M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3975.
- 41 R. Mynott, unveröffentlichte Ergebnisse.