

JOM 23088

Ein- bis dreikernige Metall- π -Derivate von Hericen mit $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Fe}$ - und CpCo -Fragmenten

F.H. Köhler und A. Steck

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Juni 1992)

Abstract

The reaction of 2,3,5,6,7,8-hexamethylidenebicyclo[2.2.2]octane (hericene, **11**), whose synthesis was optimized, with solvated FeCl_2 and Na/Hg in the presence of PMe_3 gave $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}(\text{hericene})]$ (**12**) and *anti*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_2(\text{hericene})$ (**13**). Both were characterized by ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectroscopy including 2D-methods. In **13** one of the two $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3$ moieties proved to be fluxional whereas **12** was rigid as seen by NMR spectroscopy. Cyclic voltammetry showed that **13** may be oxidized reversibly. **11** also reacted with cobaltocene and potassium to give $[\text{CpCo}(\text{hericene})]$ (**15**), *anti*- $[\text{CpCo}]_2(\text{hericene})$ (**16**), and *all-trans*- $[\text{CpCo}]_3(\text{hericene})$ (**17**). The identity of **15**–**17** was proven by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Cyclic voltammetry showed **17** to undergo three successive oxidations to form the cations 17^+ , 17^{2+} , and 17^{3+} which split off CpCo^+ more easily than 2,3-dimethylbutadiene(cyclopentadienyl)cobalt. The splitting of the oxidation potential is an indication of the interaction between the CpCo moieties of **17**.

Zusammenfassung

Die Reaktion von 2,3,5,6,7,8-Hexamethylidenebicyclo[2.2.2]octan (Hericen, **11**), dessen Synthese optimiert wurde, mit solvatisiertem FeCl_2 und Na/Hg in Gegenwart von PMe_3 ergab $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}(\text{Hericen})]$ (**12**) und *anti*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_2(\text{Hericen})$ (**13**). Beide Verbindungen wurden mit ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie unter Einschluß von 2D-Methoden charakterisiert. In **13** erwies sich eine der beiden $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3$ -Einheiten als fluktuierend, während **12** aus der Sicht der NMR-Spektroskopie starr ist. Die Cyclovoltammetrie zeigte, daß **13** reversibel oxidierbar ist. **11** wurde weiterhin mit Cobaltocen und Kalium zu $[\text{CpCo}(\text{Hericen})]$ (**15**), *anti*- $[\text{CpCo}]_2(\text{Hericen})$ (**16**) und *all-trans*- $[\text{CpCo}]_3(\text{Hericen})$ (**17**) umgesetzt. Die Identität von **15**–**17** wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bewiesen. Mit Cyclovoltammetrie wurde gezeigt, daß **17** drei aufeinander folgende Oxidationen zu den Kationen 17^+ , 17^{2+} und 17^{3+} eingeht, welche CpCo^+ leichter abspalten als 2,3-Dimethylbutadien(cyclopentadienyl)cobalt. Die Aufspaltung des Oxidationspotentials ist ein Indiz für die Wechselwirkung zwischen den CpCo -Einheiten von **17**.

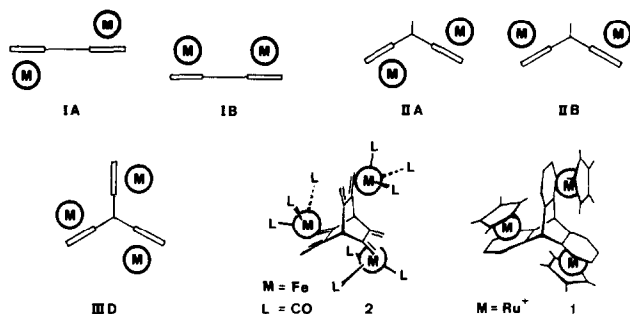
1. Einleitung

Die Verbrückung von π -Liganden erfreut sich seit einiger Zeit einer weit verbreiteten Beachtung, weil damit die Möglichkeit besteht, metallorganische Fragmente in nahe Nachbarschaft zueinander zu bringen. Damit ist stets die Frage verbunden, inwieweit Mehrkernkomplexe auf Grund von intramolekularen Wechselwirkungen Eigenschaften haben, die von denen einkerniger Analoga abweichen. Unabhängig davon

fasziniert die Option, Reaktionen stufenweise an mehr als einem Metallzentrum ablaufen zu lassen [1].

Was Cyclopentadienyle betrifft, so haben wir durch doppelte Verbrückung versucht, die Nachbarschaft von Metallen M (nebst weiteren Liganden) durch Anordnungen wie in **I** und **II** sterisch möglichst genau festzulegen [2]. Die Zahl der Metalle war dabei stets auf zwei beschränkt. Ausgehend von **II** führt der Aufbau eines weiteren metallorganischen Fragments an eine starre Brücke zur Anordnung **IIID**. Bisher konnte diese Anordnung jeweils einmal mit entweder drei verknüpften Benzolen oder drei Butadienen verwirklicht werden: In **1** sind drei $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}^+$ -Fragmente an

Correspondence to: Prof. Dr. F.H. Köhler.



Triptycen [3], in 2 drei $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -Fragmente an 2,3,5,6,7,8-Hexamethylenbicyclo[2.2.2]octan (Hericen) [4] gebunden. Triptycen zeigt wenig Neigung, mehr als ein Komplexfragment zu binden. Geeigneter schien das von Vogel und Mitarbeitern [5] unlängst synthetisierte Hericen. Wir berichten hier über unsere Versuche, $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Fe}$ - und CpCo -Fragmente an Hericen zu binden.

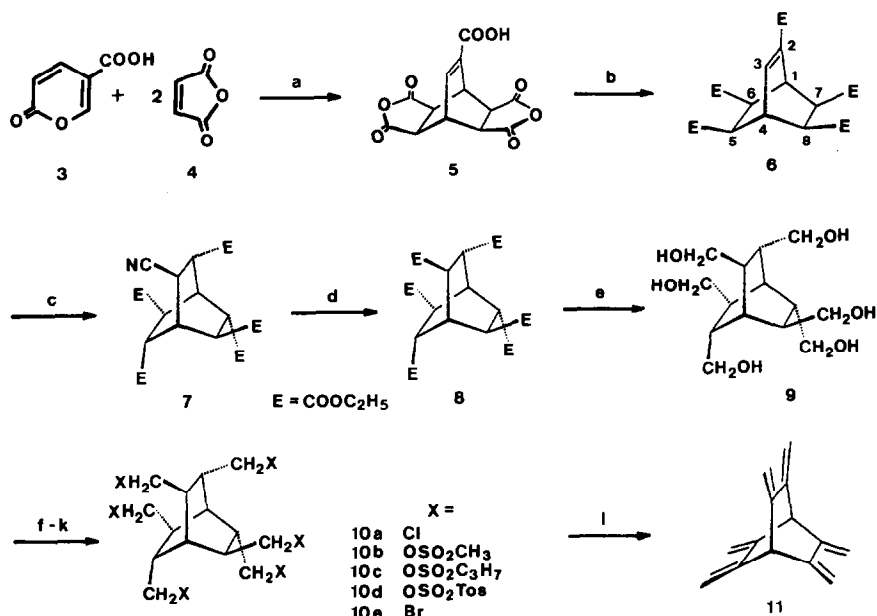
2. Ergebnisse

2.1. Synthese von Hericen

Die Synthese von Hericen (11) ist in Schema 1 zusammengefaßt. Sie folgt dem Weg von Vogel [5b], wobei wir einige Varianten erkundet haben. Zunächst

zeigte sich, daß der Erfolg von Schritt a stark von der Reinheit der Cumalinsäure (3) und dem Mischungsverhältnis mit 4 abhängt. Die Verwendung von Ethyl-anstelle von Methylsterderivaten (6–8) brachte Vorteile (63% Ausbeute von 3 zu 8 gegenüber 55% in Vogel's Variante B [5b]), die in Schritt d realisiert wurden. Schritt e ergab früher 77% Ausbeute [5b], die Reaktion ist aber sicher quantitativ, und das Ergebnis wird von der Extraktion des Produkts aus der großen Menge anorganischen Materials bestimmt. Routinemäßig erhielten wir 97%. Die Überführung der Hexahydroxy- (9) in die Hexachloroverbindung (10a) erwies sich als stark von der hydrolytischen Aufarbeitung abhängig. Durch weitgehendes Abziehen von überschüssigem SOCl_2 im Vakuum nach Ende der Reaktion und vor der hydrolytischen Aufarbeitung konnte das Ergebnis etwas verbessert werden. Beim Gang von 10a zu 11 konnten wir das frühere Ergebnis bei weitem nicht erreichen (63% gegenüber 80% in Ref. [5b]).

Deswegen haben wir aus 9 das Methan- (10b), *n*-Propan- (10c) und *p*-Toluolsulfonyloxymethylderivat (10d) sowie aus 10d das Bromderivat (10e) hergestellt. Die Eliminierung zu 11 gelang mit 10c und 10d nicht, aus 10b wurde 11 mit 5% (nach Zusatz von NaI mit 15%) und aus 10e mit 55% Ausbeute erhalten. Letzteres bedeutet zwar einen Fortschritt, bedenkt man aber



Schema 1. Synthese von Hericen (11). Die Numerierung in 6 wird zum besseren Vergleich der NMR-Daten (Tab. 2 und 3) für die Moleküle 5–10 übernommen. Die Positionen der Substituenten-C-Atome relativ zum Bicyclus und die zugehörigen H-Atome werden mit α bis γ bezeichnet. a: 200°C ; b: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CHCl}_3$, *p*-Toluolsulfonsäure; c: KCN , CH_3CN , Acetoncyanhydrin, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$; d: CH_3COOH , H_2SO_4 ; e: LiAlH_4 , THF; f: SOCl_2 , Pyridin, X = Cl (10a); g: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, Pyridin, X = OSO_2CH_3 (10b); h: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$, Pyridin, X = $\text{OSO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ (10c); i: $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, Pyridin, X = $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10d); k: 1) Darstellung von 10d, 2) LiBr, Aceton, X = Br (10e); l: Umsatz von 10a oder 10e mit $^t\text{BuOK}/\text{THF}$.

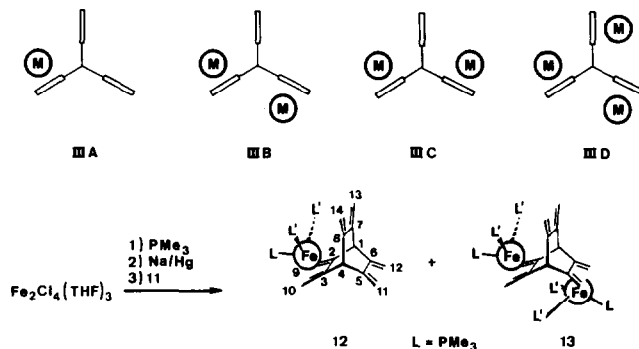
den Umweg über **10e**, so bleibt der Weg von Vogel [5b] unübertroffen. Mit der geschilderten Optimierung konnten wir die Gesamtausbeute (von **3** zu **11**) von 25 auf 32% steigern.

Details der Charakterisierung von **5–10**, insbesondere die NMR-Daten, finden sich im Experimentellen Teil.

2.2. Koordination von $(PMe_3)_3Fe$ -Fragmenten an Hericen

2.2.1. Synthesen

Ein besonderer Vorzug des $(PMe_3)_3Fe$ -Fragments ist sein Elektronenreichtum. Z.B. ist die Oxidation von (Trimethylenmethan)Fe(PMe_3)₃ reversibel, während das analoge Tricarbonylderivat nur irreversibel oxidiert werden kann [6]. Nach Koordination von $(PMe_3)_3Fe$ an Hericen sollten daher Kationen zugänglich sein, die anhand der Redoxpotentiale Aussagen über die Metall-Metall-Wechselwirkung zulassen.



Schema 2. Von Hericen abgeleitete Komplextypen und Synthese von $[(PMe_3)_3Fe]_n$ (Hericen).

Unter den Methoden zur Koordination von $(PMe_3)_3Fe$ an Butadiene [6,7] haben wir das Verfahren von Muetterties [7c,d] gewählt, da es besonders breit anwendbar ist. Die Umsetzung von $Fe_2Cl_4(THF)_3$ mit PMe_3 und die Reduktion des intermediär entstandenen $FeCl_2(PMe_3)_2$ mit Natriumamalgam in Gegenwart

TABELLE 1. NMR Daten ^a von **12**, **13**, **15–17** in Benzol-*d*₆ im Vergleich mit **11** in Chloroform-*d*₁

Kern und Position ^b	11 δ	12 δ ; $J(PX)$	13 δ ; $J(PX)$	15 δ	16 δ	17 δ
H1/4	3.37	3.74	3.80	3.58	3.54	3.55
Hi9/10	5.28	-1.58; 12.6 ^c	-1.40; 12.7 ^c	-0.35 ^d	-0.33 ^e	-0.07 ^f
Ha9/10	4.95	0.54	0.76	1.84 ^d	1.90 ^e	2.07 ^f
Hi11/12	5.28	5.35	-1.06; 12.7 ^c	5.25	-0.13 ^e	-0.07 ^f
Ha11/12	4.95	5.07	0.76	4.93	1.99 ^e	2.07 ^f
Hi13/14	5.28	5.17	5.19	5.03	5.12	-0.07 ^f
Ha13/14	4.95	4.79	4.91	4.71	4.83	2.07 ^f
PCH ₃ (L)		1.26; 6.4 ^c	1.31; 5.5 ^c			
			1.36; 5.5 ^c			
PCH ₃ (L')		1.06	1.16			
			1.19			
C ₃ H ₅				4.59	4.62 ^g	4.51
					4.45 ^h	
C1/4	59.33	58.80	57.97	55.79	51.66	47.70
C2/3	144.57	98.62	99.43	99.59	102.12	103.17
C5/6	144.57	146.15	102.33	145.29	99.88	103.17
C7/8	144.57	147.54	148.24	147.39	147.71	103.17
C9/10	105.04	26.86; 13.0 ^c	26.76; 12.7 ^c	26.51	27.73	27.32
C11/12	105.04	102.72	31.43; 12.7 ^c	103.04	26.33	27.32
C13/14	105.04	104.91	102.45	104.90	102.64	27.32
PCH ₃ (L)		23.34; 19.3 ^{c,i}	23.37; 18.1 ^c , 1.9 ^j			
			23.47; 19.1 ^c , 1.9 ^j			
PCH ₃ (L')		24.48; 18.8 ^k , 2.3 ^c	24.20; 18.2 ^k , 2.5 ^c			
			24.90; 18.2 ^k , 2.3 ^c			
C ₃ H ₅				81.42	81.91 ^g	80.40
					80.35 ^h	
PCH ₃ (L)		27.14; 7 ⁱ	28.74 ^l ; 7 ^j			
			27.58 ^m			
PCH ₃ (L')		20.08; 7 ^c	19.96 ^l ; 7 ^c			
			16.82 ^m			

^a Verschiebungen δ in ppm; Kopplungskonstanten J in Hz (Werte kursiv). ^b Siehe Schema 2. ^c Dublett. ^d $^2J(HH) = 1.6$ Hz. ^e $^2J(HH) = 1.9$ Hz. ^f $^2J(HH) = 1.7$ Hz. ^g CpCo gebunden an C2, 3, 9, 10 und ^h an C5, 6, 11, 12. ⁱ Zusätzliches Triplett schlecht aufgelöst. ^j Triplett. ^k $^1J(PC) + ^3J(PC)$. ^l $Fe(PMe_3)_3$ gebunden an C2, 3, 9, 10 und ^m an C5, 6, 11, 12.

von Hericen ergaben nach Aufarbeitung ein rotes Produkt, das von den Komplexen **IIIA–D** in Schema 2 nur $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}](\text{Hericen})$ (**12**, vgl. **IIIA**) und *anti*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_2(\text{Hericen})$ (**13**, vgl. **IIIB**) im Verhältnis 6/5 enthielt. Versuche, **12** und **13** durch Chromatographie an normalem und silanisierendem Kieselgel zu trennen, führten zur Abspaltung von PMe_3 . Durch fraktionierte Kristallisation konnte **13** in 15% Ausbeute isoliert werden, während nur wenig **12**, das noch PMe_3 enthielt, anfiel.

2.2.2. NMR-Untersuchung

12 und **13** sind ziegelrote, in Ethern, Benzol und Pentan lösliche luftempfindliche Verbindungen, die sowohl in Substanz als auch in Lösung langsam PMe_3 abgeben. Ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 1) zeigen, daß, wie üblich, die Signale der Kerne von π -Systemen zu niedriger Frequenz verschoben werden, wenn Bindung an Metalle erfolgt. Demnach sind in **12** eine, in **13** zwei Dien-Einheiten von Hericen an $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ gebunden. Da die beiden $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]$ - (Dien)-Fragmente verschieden sind, muß **13** das *anti*-Isomer (Schema 2, Typ **IIIB**) sein.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Einkernkomplexes **12** zeigt bei 20°C zwei Signale mit den Intensitäten 2/1 und einer PP-Kopplung von 7 Hz. Demnach ist der Ligandenaustausch, der für den Komplex (Dien) $\text{Fe}(\text{PR}_3)_3$ allgemein beobachtet wird [7f, 8 und dort zitierte Literatur], unter unseren Meßbedingungen langsamer als das ^{31}P -NMR-Experiment (Signalabstand 772 Hz). Der Austausch ist auch langsamer als das ^{13}C - und das ^1H -NMR-Experiment, in dem bei 20°C je zwei PMe_3 -Signale mit dem Abstand 77 und 54 Hz beobachtet werden. Die ^{13}C -NMR-Signale zeigen Kopplungen zu allen P-Atomen, wobei $^3J(\text{CP})$ für das Signal von L nicht gut aufgelöst ist (vgl. aber **13**). Für die C-Atome der PMe_3 -Gruppen L' erwartet man das Signalmuster des X-Teils eines ABMX-Spinsystems. Im experimentellen Spektrum ist es zu einem Pseudotriplett degeneriert, das seinerseits in Dubletts aufgespalten ist.

Für die Orientierung eines $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Fragments relativ zum Hericen folgt daraus und aus der verzerrt tetragonal-pyramidalen Struktur von $(\text{Dien})\text{FeL}_3$ [9], daß die einzelne PMe_3 -Gruppe in **12** (analog auch in **13**, vgl. später) zum benachbarten Dien zeigt wie in Schema 2 skizziert.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Brückenkopfprotonen von **12** im Vergleich zum freien Liganden deutlich entschirmt. Die Signale der inneren und äußeren Protonen Hi und Ha des komplexierten Diens spiegeln die Abhängigkeit des $^3J(\text{PH})$ -Wertes von PCCH-Diederwinkel wider: Mit *ca.* 180° ist er gemäß einem Modell für Hi und das einzelne PMe_3 optimal,

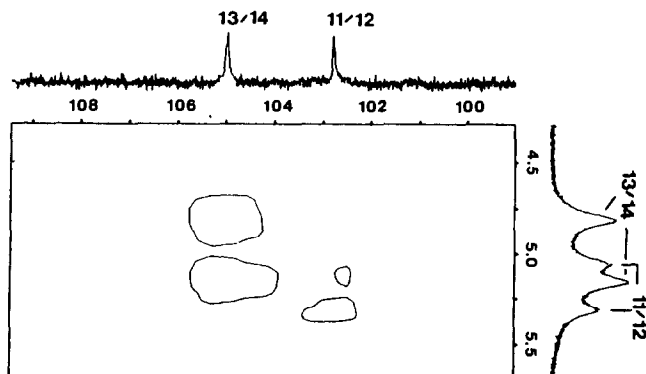


Abb. 1. C,H-Verschiebungskorrelation von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}](\text{Hericen})$ (**12**) in C_6D_6 , Ausschnitt der Kerne in Position 11–14 (vgl. Schema 2). Skalen in ppm.

was zu $J = 12.6$ Hz führt. Alle anderen Diederwinkel sind deutlich ungünstiger, so daß die weiteren Kopplungen klein sind und sich nur in einer Verbreiterung des Dubletts bei -1.58 ppm und des Signals bei 0.54 ppm äußern. Auf diese Weise können Hi und Ha sicher unterschieden werden.

Was H11–14 der freien Diene von **12** betrifft, so ist zwar $^2J(\text{Hi-Ha})$ jeweils nicht aufgelöst, ein H,H-COSY-Spektrum beweist aber, daß die Signale bei 4.79 und 5.17 ppm sowie bei 5.07 und 5.35 ppm jeweils zu einem Dien gehören. Weiter beweisen im H,H-NOESY-Spektrum die Kreuzsignale mit H1/4, daß die Signale bei 4.79 und 5.07 jeweils zu Ha gehören. Folgt man dem Trend der $\delta(\text{Hi/a})$ -Werte der vollständigen Reihe $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_n(\text{Hericen})$ [4], so muß die Unterscheidung der Positionen 11/12 und 13/14 wie in Tabelle 1 festgelegt werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die Brückenkopfatome C1/4 beim Gang vom freien Liganden **11** zu **12** (und **13**) wenig Änderung auf. Die C-Atome des komplexierten Diens sind im Vergleich zu denen der freien Diene wie üblich [10] erheblich abgeschirmt. Dabei ist der Einfluß von $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ auf C2/3 geringer als auf C9/10, weswegen nur letztere eine PC-Kopplung von 13.0 Hz zeigen. Von den Signalen der unkomplexierten Diene lassen sich die von C11/12 und C13/14 durch die C,H-Verschiebungskorrelation in Abb. 1 mit den bekannten ^1H -NMR-Signalen zuordnen. Die Unterscheidung von C5/6 und C7/8 erfolgt unter der Annahme, daß sie von $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ analog beeinflusst werden wie C11–14. Für das Zweikernderivat **13** sind die NMR-Daten ähnlich, so daß hier nur ergänzende Hinweise nötig sind. Die Unterscheidung von Hi9/10 und Hi11/12 erfolgt im Vergleich mit **12**. H,H-NOESY-Versuche zur Zuordnung der Signale zum jeweiligen $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Rest waren leider erfolglos, während die Signale von Ha9/10 und Ha11/12 nicht aufgelöst sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen

sich die $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Fragmente nicht unterscheiden, die Zuordnung der Signale von C2/3 und C5/6 sowie von C9/10 und C11/12 erfolgt im Vergleich mit **12**.

Bemerkenswert ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von **13** in Abb. 2, denn das Signalpaar nur eines $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Restes zeigt eine PP-Kopplung, wie sie auch für **12** beobachtet wird. Zum Vergleich haben wir (1-4 η -2,3-Dimethylbutadien)tris(trimethylphosphan)eisen (**14**) herangezogen. Es ließ sich nach der Methode vom Muetterties [7c,d] mit besserer Ausbeute herstellen als ursprünglich von Hoberg [7h]. Sein ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt bei -60°C ein Triplett und eine Dublett, bei -40°C scharfe Singulett, die bei 0°C und 20°C (Abb. 2) langsam verbreitern und oberhalb 50°C zu einem Signal kollabieren. Die zunächst einsetzende Löschung der PP-Kopplung spricht dafür, daß intermolekularer Ligandentransfer eine Rolle spielt [11], wohingegen für analoge Phosphitkomplexe die Rotation des Diens nachgewiesen wurde [7f,8]. Bereits R. und A. Yamamoto haben jedoch angedeutet [12], daß sich Phosphanliganden anders verhalten.

Für den Einkernkomplex **12** leitet wir daraus ab, daß der erwartete intermolekulare Ligandentransfer, der unter unseren Meßbedingungen nicht erfaßt wird, deutlich schwerer eintritt als bei **14**. Das gilt auch für einen der beiden $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Reste von **13**, von dem wir in Analogie zu **12** annehmen, daß er dem freien

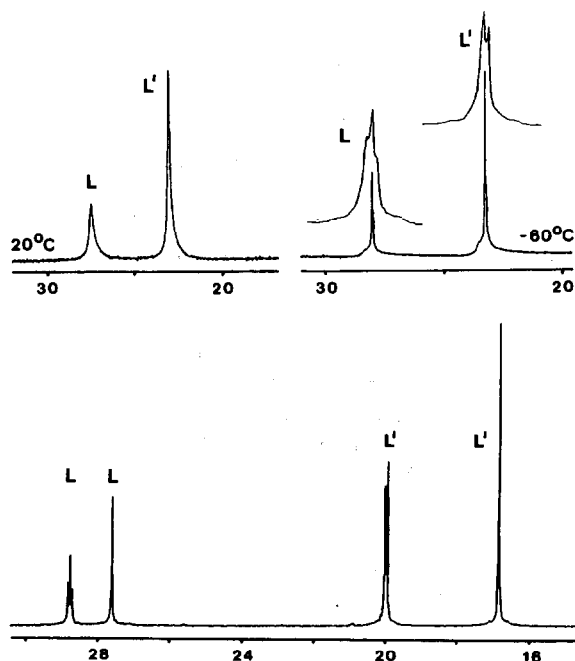


Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektren von (unten:) $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_2(\text{Hericen})$ (**13**) in C_6D_6 bei 20°C und (oben:) (1-4 η -2,3-Dimethylbutadien)tris(trimethylphosphan)eisen in Toluol- d_8 bei 20 und -60°C (Multipletts gespreizt). Skalen in ppm. L, L' = PMe_3 (Zuordnung vgl. Schema 2, Tab. 1 und Text).

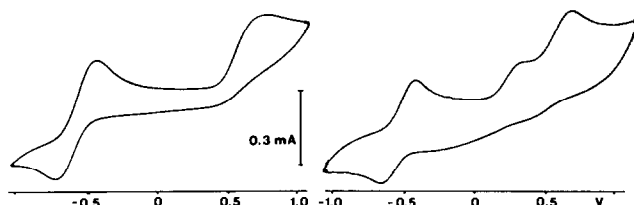


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von **13** (rechts) und **14** (links). jeweils $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ in THF, 20°C , $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ }^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Vorschub 200 mV s^{-1} . Potential relativ zu Ag/AgCl/3 m KCl.

Dien benachbart ist. Was den zweiten $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Rest von **13** betrifft, so wird sein Ligandentransfer interessanterweise durch das benachbarte $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ beschleunigt. Verallgemeinert hieße das: zusätzliche $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Gruppen sind labiler gebunden. Wir sehen darin einen Grund dafür, daß $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_3(\text{Hericen})$ nicht erhalten wurde.

2.2.3. Cyclovoltammetrische Untersuchung

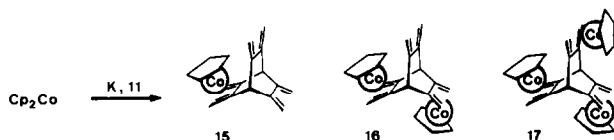
Die Cyclovoltammogramme (CVs) von **13** und, zum Vergleich, **14** (Abb. 3) zeigen je einen quasi-reversiblen Elektronentransfer (ET) bei niederem und einen irreversiblen ET bei hohem Potential relativ zu Ag/AgCl/3 M KCl (**13**: $E_{1/2} = -0.32 \text{ V}$, $E_c = 0.75 \text{ V}$; **14**: $E_{1/2} = -0.36 \text{ V}$, $E_c = 0.8 \text{ V}$). Zusätzlich wird im CV von **13** bei $E_c = 0.44 \text{ V}$ offenbar noch ein Folgeprodukt oxidiert, das auch in einigen CV-Versuchen von **14** auftrat. Unter Berücksichtigung unterschiedlicher Referenzelektroden stimmt das sehr gut mit Werten überein, die von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}](\text{Xylylen})$ erhalten wurden [7i].

Die Untersuchung der quasi-reversiblen ETs in einem Fenster von 800 bzw. 1100 mV zeigte Spitzenstromverhältnisse von 1.05 und $\Delta E_p = 130\text{--}140 \text{ mV}$. Insbesondere war für **13** kein weiterer ET für das zweite $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Fragment zu beobachten. Daraus folgt, daß mit dem CV-Experiment keine Metall-Metall-Wechselwirkung nachgewiesen werden kann.

2.3. Koordination von CpCo-Fragmenten an Hericen

2.3.1. Synthesen

Die Koordination von CpCo an Diene ist auf verschiedenen Wegen realisiert worden [13]. Wir haben uns für die reduktive Spaltung von Cobaltocen in Gegenwart des Diens [13e] entschieden. Wie erwartet hing die Bildung der möglichen Komplexotypen (Schema 2) von der Stöchiometrie der Reaktanden ab. Eine selektive Reaktion, nämlich zu *all-trans*- $[\text{CpCo}]_3(\text{Hericen})$ (**17**), konnte jedoch nur mit einem Überschuß von Cp_2Co beobachtet werden (Schema 3). Wurden Hericen und Cp_2Co im Molverhältnis 1/1 und 1/2 eingesetzt, so bildeten sich $[\text{CpCo}](\text{Hericen})$ (**15**), *anti*-



Schema 3.

$[\text{CpCo}]_2(\text{Hericen})$ (**16**) und **17** nebeneinander. Immerhin war der Anteil von **17** stets klein, und je nach Stöchiometrie war **15** gegenüber **16** mehr (Faktor 4.5 bei $11/\text{Cp}_2\text{Co} = 1/1$) oder weniger (Faktor 2 bei $11/\text{Cp}_2\text{Co} = 1/2$) angereichert. Außerdem fand sich unumgesetztes **11**. Während **17** durch Kristallisation isoliert werden konnte, führte die Chromatographie der Produktgemische unter Normaldruck zwar zur Entwicklung verschiedener Banden, die jedoch nur von einer kurzen Säule zum Teil eluiert werden konnten und die stets **15** neben **16** enthielten. Verrühren von **17** oder Produktgemischen mit Kieselgel ergaben nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle, daß die CpCo -fragmente unter den Bedingungen der Chromatographie um so leichter abgespalten werden, je mehr der Komplex enthält. Mit Mitteldruckchromatographie konnte die Trennung des Gemisches stark beschleunigt werden, so daß **15** nach dreiminütiger Verweildauer auf der Säule rein erhalten wurde. Das anschließend eluierte **16** war trotz mehrerer Versuche NMR-spektroskopisch nicht sauber; das beste Ergebnis zeigt Abb. 4.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produktgemische enthielten zusätzliche Resonanzen, insbesondere im charakteristischen Bereich $\delta < 0$, die auf den noch fehlenden Komplex *syn*- $[\text{CpCo}]_2(\text{Hericen})$ (Typ IIIc in Schema 2) deuten. Diese Verbindung konnte jedoch nicht angereichert und genauer charakterisiert werden. Vergleichbare *syn/anti*-Derivate, in denen CpCo -Fragmente an 1,6-Methano[10]annulen gebunden sind, wurden von Wilke und Mitarbeitern beschrieben [14]; auch in diesem Fall war die Bildung des *syn*-Derivates sehr erschwert.

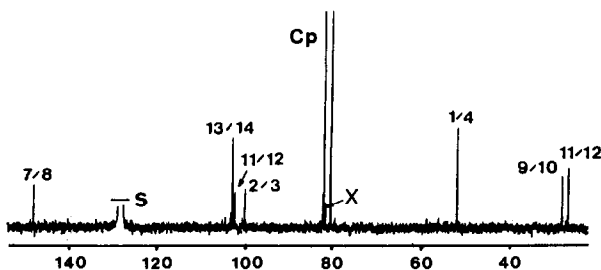


Abb. 4. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $[\text{CpCo}]_2(\text{Hericen})$ (**16**) in C_6D_6 . Skala in ppm. S = Solvens; x = Verunreinigung, die ein CpCo -Fragment enthält. Numerierung vgl. Schema 2.

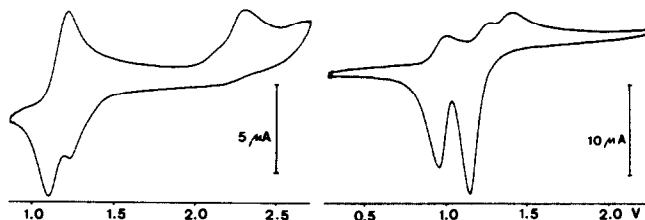


Abb. 5. Cyclovoltammogramme von **17** (rechts) und **18** (links). **17**: $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, Vorschub 800 mV s^{-1} ; **18**: $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Vorschub 200 mV s^{-1} . **17** und **18** jeweils in *o*-Difluorbenzol, 20°C , $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ }^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Potential relativ zu $\text{Cp}_2\text{Co}/\text{Cp}_2\text{Co}^+$.

Die Komplexe **15–17** ergeben mit Alkanen und Ethern rote Lösungen, die unter Inertgas stabil sind und die sich bei Luftzutritt unter Bildung eines dunkelbraunen Feststoffs zersetzen. Die Löslichkeitsunterschiede reichen nicht aus, um **16** von **15** durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. **15** und **17** zersetzen sich bei 50 bzw. 60°C ohne zu schmelzen, was wir ebenfalls auf die leichte Abspaltung von CpCo zurückführen.

2.3.2. Massen- und NMR-Spektroskopie

Im Massenspektrum erscheint das Molekülion von **15–17** jeweils mit großer Häufigkeit. Ähnlich wie bei anderen $\text{CpCo}(\text{Dien})$ -Komplexen [13d] wird das Dien-Fragment leicht abgespalten, so daß stets auch CpCo^+ auftritt. Sobald aber, wie in **16** und **17**, mehr als ein CpCo -Fragment in Komplex vorhanden ist, dominiert das Ion Cp_2Co^+ .

Die Identität von **15–17** folgt zwanglos aus den NMR-Daten, die in Tabelle 1 gesammelt sind. Im Fall von **15** und **16** entspricht die Signalzuordnung derjenigen, die oben für **12** und **13** ausgearbeitet worden ist. Für **16** werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Cp -Liganden im Vergleich mit denen von **15** und **17** unterschieden. Darüber hinaus wurde die Korrelation der ^1H - und ^{13}C -NMR jeweils durch 2D-Spektroskopie oder selektive Entkopplung gesichert. Ähnlich wie bei **12** und **13** wird auch bei **15** und **17** die typische abgestufte Signalverschiebung der Kerne der komplexierten Diene nach niedriger Frequenz beobachtet. Im Fall der $^1\text{H-NMR}$ -Signale ist sie für die $(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}$ -Derivate deutlich stärker als für die CpCo -Derivate. Für letztere beobachtet man auch die geminale Kopplung der inneren und äußeren Protonen der komplexierten Diene. Diese Kopplung ist für unkomplexierte Diene nicht aufgelöst, bei **12** und **13** äußert sie sich in einer Verbreiterung der Multipletts, die durch PH-Kopplung entstehen.

2.3.3. Cyclovoltammetrische Untersuchung

Vorbereitend für das Studium von **17** haben wir $(1-4\eta-2,3\text{-Dimethylbutadien})-\eta^5\text{-cyclopentadienylco-}$

balt (**18**) nach [15] hergestellt und cyclovoltammetrisch untersucht. In THF wurde lediglich Zersetzung gefunden. Das entspricht dem Verhalten von CpCo(1,3-Cyclooctadien) in Acetonitril, das von Geiger [16] beschrieben wurde. In *o*-Difluorbenzol erhielten wir einen quasireversiblen ET mit $E_{1/2} = 1.18$ V (relativ zu internem Cp₂Co⁺, $\Delta E_p = 109$ mV, Vorschub 100 mV s⁻¹, 20°C, Umkehrpotential: $E_{1/2} + 0.7$ V). In Analogie zu CpCo(COD) in CH₂Cl₂ [16] ($E_{1/2}$ ca. 1.1 V, umgerechnet rel. Cp₂Co⁺) schließen wir, daß dabei **18**⁺ entsteht. Nach Erhöhen des Umkehrpotentials um 1 V traten zusätzlich bei $E_c = 2.3$ V eine chemisch irreversible Oxidation und bei $E_a = 1.23$ V die Reduktion eines Folgeproduktes auf (Abb. 5). Beide Wellen verschwanden nach Zusatz eines fünffach molaren Überschusses von 2,3-Dimethylbutadien. Daraus folgt, daß die Abspaltung des Diens aus **18**⁺ den reversiblen ET bei 1.18 V stört.

In seiner Studie über CpCo(COD) fand Geiger [16] eine weitere Redoxwelle, die er dem plausiblen Folgeprodukt Cp₂Co⁺ zuordnete. Auch wir erhielten im fraglichen Bereich einen intensitätsschwachen quasireversiblen ET, der jedoch 0.25 V kathodisch relativ zum ET von zugesetztem Cp₂Co⁺PF₆⁻ liegt.

Der Dreikernkomplex **17** zeigte ein deutlich anderes Cyclovoltammogramm als **18**. Gemäß Abb. 5 treten für **17** im Bereich, in dem **18** reversibel zu **18**⁺ oxidiert wird, drei dicht aufeinander folgende chemisch nicht reversible Oxidationen ($E_{c1} = 1.06$ V, $E_{c2} = 1.33$ V, $E_{c3} = 1.47$ V) sowie zwei Reduktionen auf ($E_{a1} = 1.15$ V und $E_{a2} = 0.97$ V). Mit sinkender Vorschubgeschwindigkeit sinkt der Spitzenstrom bei E_{c3} im Vergleich zu dem bei E_{c2} und bei E_{c1} . Gleichzeitig sinkt der Spitzenstrom bei E_{a1} verglichen mit dem bei E_{a2} . Wir folgern daraus, daß **17** nach der Oxidation leichter unter Spaltung der Dien-Co-Bindung zerfällt als **18**, so daß die Reduktion der Folgeprodukte jetzt dominiert. Die Potentiale E_{c1} bis E_{c3} entsprechen der schrittweisen Bildung von **17**⁺, **17**²⁺ und **17**³⁺. Diese Potentialaufspaltung zeigt eine Wechselwirkung zwischen neutralen und kationischen CpCo-Fragmenten an. Bemerkenswert ist die Asymmetrie der Potentialaufspaltung ($E_{c3} - E_{c2} < E_{c2} - E_{c1}$). Sie ist im Einklang damit, daß sich die Symmetrie beim Gang von **17**⁺ zu **17**²⁺ nicht ändert, wohl aber beim Gang von **17**²⁺ zu **17**³⁺, was unter anderem Einfluß auf die unterschiedlich abgestufte Solvation der beteiligten Spezies hat.

3. Experimenteller Teil

Abgesehen von einfachen organisch-chemischen Reaktionen wurden die Synthesen und die Charakterisierung unter gereinigtem Inertgas sowie in trocknen, sauerstofffreien Solvenzien durchgeführt. Für die Mit-

teldruckchromatographie wurde eine Apparatur der Firma Kronwald verwendet (Sepapress HPP-100/50 Pumpe, HPD Pulsdämpfer, Sepacon PCU 60 Druckkontrolleinheit, Sepachrom FPGC Glassäule), als stationäre Phase diente Kieselgel 60 der Firma Merck (15–40 μ m). Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 5-DX FT-Spektrometer, die Massenspektren mit einem Finnigan MAT 90 oder Varian MAT 311A Spektrometer, die NMR-Spektren mit den Spektrometern Bruker WP 200, CXP 200 oder AM 360 und Jeol JNM GX 270 oder GX 400 aufgenommen. Soweit Kopplungen angegeben sind, ist die Genauigkeit besser als 0.5 Hz/Punkt. Die δ -Werte wurden relativ zum Solvenssignal gemessen und unter Verwendung der Daten in [17] umgerechnet. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Apparatur bestehend aus einem EG&G Princeton Applied Research Potentiostat 173/276, einem Computer Hewlett-Packard HP Vectra RS/20 einem Drucker Epson RX-80 und einem Plotter Hewlett-Packard HP 7090A aufgenommen. Die Eigenbau-Zelle verfügte über eine Arbeitselektrode aus Platindraht, eine Gegenelektrode aus Platinblech und eine Referenzelektrode (Ag/AgCl/3 M KCl oder Ag/AgCl, Driftkorrektur mit internem Cp₂Co⁺). Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit dem Gerät Büchi 510, bei luftempfindlichen Substanzen in abgeschmolzenen Kapillaren, erhalten. Die Bestimmung der Elementaranalysen erfolgte durch das mikroanalytische Laboratorium des Instituts.

3.1. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2,5exo,6exo,7exo,8exo-pentacarbonsäure-5,6:7,8-dianhydrid * (**5**)

Die Synthese wurde nach [5b] und [18] mit 15.0 g (107 mmol) Cumalinsäure (**3**) und 60.0 g (612 mmol) Maleinsäureanhydrid (**4**) unter folgenden Änderungen durchgeführt. Zuvor wurde **3** dreimal aus Ethanol umkristallisiert und **4** durch Sublimation gereinigt. Um das Reaktionsgemisch länger rührfähig zu halten, wurde der Anteil von **4** erhöht. Aus dem Reaktionsgemisch absublimerendes **3** wurde durch einen Intensivkühler, der mit heißem Wasser betrieben wurde, zurückgeführt. Nach Pulverisieren und Waschen des erstarrten Reaktionsgemisches wurden 26.8 g (86% relativ zu **3**) **5** als farbloses Pulver mit Fp. 340°C (Zers.) erhalten.

IR (KBr): 3300(br), 3105(w), 2965(m), 1855(s), 1800(s), 1755(s), 1720(s), 1625(w), 1405(w), 1310(m), 1225(s, br), 1120(m), 1105(m), 1080(w), 1060(m), 980(w), 945(s, br), 930(s, br), 910(m), 855(w) 840(w), 775(m), 750(m), 700(m), 655(w), 600(m), 335(vs), 345(vs) cm⁻¹. MS: *m/z* (%) 292(1), 290(1), 275(2), 249(2), 248(13)

* Stereochemische Referenz: ungesättigte Brücke.

221(6), 220(53), 192(2), 176(3), 175(10), 148(18), 147(4), 131(9), 122(100), 105(43), 103(17), 77(24). Anal. Gef.: C, 53.33; H, 2.86. $C_{13}H_8O_8$ ber.: C, 53.44; H, 2.76%.

3.2. Pentaethyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2,5exo, 6exo, 7exo, 8exo-pentacarboxylat (6)

70.0 g (240 mmol) **5** und 10.0 g (53 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurden in Abwandlung von [5b] in 600 ml Ethanol und 250 ml Chloroform vierzehn Tage am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 300 ml Chloroform aufgenommen, mit Wasser, gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und wieder mit Wasser extrahiert, die Chloroformphase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem zurückbleibenden schwach gelben Öl kristallisierten nach Versetzen mit wenig Ethanol farblose Nadeln von **6** mit einer Ausbeute von 109.6 g (98%). Fp. 40–42°C.

IR (KBr): 3085(w), 2985(s), 2940(m), 2910(m), 1750(vs), 1730(vs), 1700(vs), 1630(m), 1475(m), 1445(w), 1375(s), 1345(m), 1295(vs), 1250(vs), 1240(vs), 1215(vs), 1180(vs), 1110(s), 1090(s), 1040(s), 925(m), 870(m), 755(m), 740(w), 710(w) cm^{-1} . MS: *m/z* (%) 468(76), 423(93), 349(75), 321(24), 279(41), 275(100), 249(61), 223(36), 203(20), 177(23), 151(49), 123(42), 105(44), 99(59), 79(26), 77(5). Anal. Gef.: C, 58.02; H, 7.17. $C_{23}H_{32}O_{10}$ ber. C, 58.97; H, 6.88%.

3.3. all-trans-Pentaethyl-3-cyano-bicyclo[2.2.2]octan-2,5,6,7,8-pentacarboxylat (7)

In Analogie zu [5b] wurden 100.0 g (213 mmol) **6** unter Schutzgas mit 27.3 g (419 mmol) Kaliumcyanid, 27.7 g (325 mmol) Acetoncyanhydrin und 4.3 g (16 mmol) Tetrabutylammoniumcyanid vier Tage in Acetonitril umgesetzt. Das Produkt **7** ließ sich als schwach orangefarbenes Öl mit einer Ausbeute von 95.7 g (91%) isolieren.

IR (KBr): 2985(m), 2940(w), 2910(w), 2880(w), 2245(w), 1735(vs,br), 1470(m), 1445(m), 1395(m), 1380(m), 1300(s), 1245(s), 1190(vs), 1100(m), 1060(s), 1030(s), 995(w, br), 860(m, br), 800(w, br) cm^{-1} . MS: *m/z* (%) 495(21), 466(12), 451(69), 449(55), 422(10), 403(100), 375(42), 348(16), 302(20), 274(26), 246(12), 223(15), 200(13), 177(29), 173(16), 127(25), 105(19), 77(11). Anal. Gef.: C, 58.16; H, 7.02; N, 2.87. $C_{24}H_{33}NO_{10}$ ber.: C, 58.17; H, 6.71; N, 2.83%.

3.4. all-trans-Hexaethyl-bicyclo[2.2.2]octan-2,3,5,6,7,8-hexacarboxylat (8)

50.0 g (101 mmol) **7** wurden wie in [5b] zur entsprechenden Carbonsäure, all-trans-2,5,6,7,8-Pentaethylbicyclo[2.2.2]octan-2,3,5,6,7,8-hexacarboxylat, umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde analog zur Darstellung von **6** weiterverarbeitet. Dabei fiel

zunächst ein gelbes Öl an, das nach Umkristallisieren aus Ethanol farblose Nadeln von **8** mit einer Ausbeute von 45.3 g (83% relativ zu **7**) ergab. Fp. 81–82°C.

IR (KBr): 2990(m), 2945(w), 2915(w), 1730(vs), 1475(m), 1450(m), 1370(m), 1310(s), 1255(s), 1185(s), 1120(w), 1100(m), 1050(s), 1030(s), 975(w), 940(m), 865(m), 780(w), 680(w), 460(w) cm^{-1} . MS: *m/z* (%) 542(21), 497(60), 496(20), 451(25), 450(100), 423(13), 395(4), 349(7), 321(5), 303(4), 275(7), 249(7), 221(6), 203(7), 177(19), 149(6), 127(18), 99(8), 79(3). Anal. Gef.: C, 57.39; H, 7.14. $C_{26}H_{38}O_{12}$ ber.: C, 57.56; H, 7.06%.

3.5. all-trans-2,3,5,6,7,8-Hexakis(hydroxymethyl)bicyclo[2.2.2]octan (9)

20.0 g (37 mmol) **8** wurden mit 20.0 g (527 mmol) Lithiumaluminiumhydrid gemäß [5b] im Verlauf von zehn Tagen reduziert. Nach Hydrolyse des überschüssigen $LiAlH_4$ und Filtration wurde das Produkt mit siedendem Ethanol aus dem Filtrationsrückstand im Laufe von drei Wochen herausgelöst. Dabei fiel **9** in Form farbloser, filziger Nadeln mit einer Ausbeute von 10.4 g (97%) an. Fp. 305°C.

IR (KBr): 3320(vs), 2950(m), 2930(m), 2885(s), 1475(m), 1450(m), 1375(m), 1340(w), 1235(w), 1225(w), 1120(m), 1040(s), 995(s, br), 885(m), 735(m, br), 605(m), 585(w), 535(w), 515(w) cm^{-1} . MS (FD): *m/z* 290 M^+ . (EI, 70 eV): *m/z* (%) 254(2), 236(2), 218(8), 187(22), 174(18), 159(48), 157(63), 145(35), 130(29), 119(100), 105(86), 91(82), 79(61), 67(34), 55(39). Anal. Gef.: C, 57.19; H, 8.86. $C_{14}H_{26}O_6$ ber.: C, 57.91; H, 9.03%.

3.6. all-trans-2,3,5,6,7,8-Hexakis(chloromethyl)bicyclo[2.2.2]octan (10a)

4.0 g (14 mmol) **9** wurden mit 20 ml (274 mmol) frisch destilliertem Thionylchlorid und 6.7 ml (83 mmol) absolutem Pyridin entsprechend [5b] umgesetzt. In Abwandlung der Literaturvorschrift wurde das überschüssige $SOCl_2$ nach neun Stunden Reaktion im Hochvakuum abgezogen. Nach Lösen des Rückstandes in Methylenchlorid wurde die organische Phase dreimal mit je 100 ml gesättigter $NaHSO_4$ -Lösung, dreimal mit je 100 ml verdünnter wäßriger HCl-Lösung und einmal mit 100 ml H_2O extrahiert. Nach Trocknung über $MgSO_4$ und Einengen kristallisierte **10a** als schwach bräunliche Nadeln mit einer Ausbeute von 4.6 g (83%) aus Methylenchlorid aus. Die IR- und MS-Daten stimmten mit denen in [5b] überein. Fp. 206–207°C.

Anal. Gef. C, 41.79; H, 4.98; Cl, 52.79. $C_{14}H_{20}Cl_6$ ber.: C, 41.93; H, 5.03; Cl, 53.04%.

3.7. all-trans-2,3,5,6,7,8-Hexakis(methansulfonyloxy-methyl)bicyclo[2.2.2]octan (10b)

5.0 g (17 mmol) **9** und 74.0 g (644 mmol) frisch destilliertes Methansulfonylchlorid in 1000 ml abso-

lutem Pyridin wurden in Analogie zu einer Synthesvorschrift in [19] zur Reaktion gebracht und das Rohprodukt entsprechend aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril ließ sich **10b** mit einer Ausbeute von 6.1 g (47%) isolieren. Fp. 182–183°C.

IR (KBr): 3030(w), 2880(w), 1355(vs), 1245(w), 1220(w), 1175(vs), 1050(w), 980(s), 955(s), 890(w), 840(m, br), 750(w), 530(m) cm^{-1} . MS: m/z (%) 374(1), 295(1), 226(1), 199(2), 182(2), 169(3), 155(1), 130(3), 96(88), 79(100), 65(31). Anal. Gef.: C, 31.72; H, 5.16; S, 24.48. $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{18}\text{S}_6$ ber.: C, 31.65; H, 5.08; S, 25.35%.

3.8. all-trans-2,3,5,6,7,8-Hexakis(*n*-propansulfonyloxy-methyl)bicyclo[2.2.2]octan (**10c**)

Analog zur Darstellung von **10b** wurden 4.0 g (14 mmol) **9** und 30 ml (267 mmol) frisch destilliertes *n*-Propansulfonylchlorid in 500 ml absolutem Pyridin umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus THF konnten 2.9 g (23%) **10c** als farbloses, mikrokristallines Pulver gewonnen werden. Fp. 165°C.

IR (KBr): 2975(m), 2950(w), 2885(w), 1470(m), 1360(s), 1345(s), 1300(w), 1260(w), 1165(vs), 1050(w), 960(vs, br), 890(w), 870(w), 830(m, br), 710(w), 575(m),

TABELLE 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ^a von 5–7

Verbindung	Position von ^1H und ^{13}C im Molekül ^b						
	1	2	3	4	5/8	6/7	
5 ^c	4.35		7.42	4.01	3.19	3.19	
	1.8, H3		6.6, H4	6.6, H3	1.8, H1	1.8, H1	
	1.8, H5/8		1.8, H1	1.7, H5/8	1.6, H4	1.6, H4	
	1.8, H6/7			1.7, H6/7			
	35.68	137.34	141.30	34.48	43.99	44.25	
143		173	148	147	144		
6 ^d	3.83		7.46	3.53	3.01	3.19	
	1.8, H3		6.6, H4	6.6, H3	10.6, H6/7	10.6, H5/8	
	1.8, H6/7		1.8, H1	1.7, H5/8	1.5, H4	1.5, H1	
	35.87	133.00	140.82	35.30	46.55	46.63	
	145	6, H5/8 6, H6/7	176 4, H5/8 4, H6/7	144	134	134	
7 ^d	2.88	2.75	3.20	2.81	3.18; 2.93	2.95; 2.76	
	1.8, H2	8.1, H3	8.1, H2	1.8, H3	8.1, H6; 8.1, H7	8.1, H5; 8.1, H8	
	1.8, H6	1.8, H1	1.8, H4	1.8, H5	1.8, H4; 1.5, H4	1.8, H1; 1.8, H1	
	1.8, H7			1.8, H8			
	33.46	41.92	26.46	34.19	40.29; 39.29	39.86; 39.50	
147	137	137	146	131; 134	136; 131		
	5, H2		4, H3				
Verbindung	Position von ^1H und ^{13}C im Molekül ^b						
	$\alpha 2$	$\alpha 3$	$\alpha 5-8$	$\beta 2$	$\beta 5-8$	$\gamma 2$	$\gamma 5-8$
5 ^{c,e}	163.37		171.56; 172.02				
6 ^d				4.17 7.3, H γ ;	4.06	1.28 7.3, H β	1.19 7.3, H β 1.20 7.3, H β
	164.23		170.80; 171.09	60.33 147 4, H γ	60.86 147 4, H γ 60.97 148 4, H γ	14.09 127 2, H β	13.85 127 2, H β 13.93 127 3, H γ
				4.02–4.16	4.02–4.16	1.10–1.18	1.10–1.18
	170.37	119.82	171.25; 171.36; 171.57; 171.77	61.94 148 5, H γ	61.44; 61.47; 61.53; 61.54	13.70 ^f	13.84 13.86 ^g 13.89

^a Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz und Kopplungspartner kursiv. ¹J(CH) steht ohne Vermerk. ^b Numerierung siehe Schema 1; für jede Position enthält der obere Block die ^1H -, der untere die ^{13}C -NMR-Daten. ^c In Aceton- d_6 . ^d In CDCl_3 . ^e ^1H -NMR-Daten nicht ermittelt. ^f Von den restlichen $\text{C}\gamma$ -Signalen nicht unterscheidbar. ^g Zwei C-Atome.

520(w) cm^{-1} . MS: m/z (%) 678(2), 590(1), 573(5), 485(2), 449(29), 430(19), 342(12), 323(29), 306(13), 235(18), 199(86), 171(100), 143(36), 132(60), 118(53), 105(34), 96(39), 83(84), 65(60). Anal. Gef.: C, 41.26; H, 6.56; S, 20.76. $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{S}_6$ ber.: C, 41.45; H, 6.74; S, 20.75%.

3.9. *all-trans-2,3,5,6,7,8-Hexakis(p-toluolsulfonyloxy-methyl)bicyclo[2.2.2]octan (10d)*

4.0 g (14 mmol) **9** wurden mit 39.0 g (205 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 700 ml absolutem Pyridin, wie für **10b** beschrieben, umgesetzt. Zur Kristallisation wurde das Rohprodukt in einem Chloroform/Diethylether-Gemisch (3:1) gelöst und abgekühlt. Das farblose, mikrokristalline Produkt fiel mit einer Ausbeute von 13.2 g (79%) an. Fp. 173°C.

IR (KBr): 3090(w), 3055(w), 2955(m), 2900(m), 1930(w, br), 1595(s), 1490(m), 1465(m), 1400(m), 1355(vs, br), 1310(m), 1295(m), 1240(w), 1215(m), 1190(vs), 1175(vs), 1120(m), 1100(s), 1035(m), 1015(m), 995(s), 975(vs, br), 950(vs, br), 890(m), 870(m), 840(vs, br), 815(vs, br), 785(s, br), 765(s, br), 705(w), 695(m), 670(vs), 580(s), 555(vs, br) cm^{-1} . Anal. Gef.: C, 54.98; H, 5.21; S, 15.63. $\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{S}_6$ ber.: C, 55.34; H, 5.14; S, 15.83%.

3.10. *all-trans-2,3,5,6,7,8-Hexakis(bromomethyl)bicyclo[2.2.2]octan (10e)*

Ein Gemisch aus 2.1 g (1.7 mmol) **10d** und 9.0 g (104 mmol) wasserfreies LiBr wurden in 200 ml absolutem Aceton fünf Tage unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand in

TABELLE 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ^a von **8**, **9** und **10a-e**

Verbindung	Position von ^1H und ^{13}C im Molekül ^b					
	1/4	2/3/5-8	α 2/3/5-8	β 2/3/5-8	γ 2/3/5-8	Sonstige
8 ^d	3.08	3.06	4.18 ^c 7.3, H_γ 4.23 ^c 7.3, H_γ		1.27 7, H_β	
	34.19 118	40.20 133	172.39	61.27 148 4, H_γ	14.09 128 4, H_β	
9 ^e	2.09 31.32 135	1.18 38.99 127	3.89 64.53 142			
10a ^f	2.76 33.15 137	2.08 39.66 130	3.91 45.05 151			
10b ^g	2.46 30.62 137	2.38 34.49 130	3, H_{2-8} 4.59 70.15 150	3.30 37.40 139		
10c ^g	2.52 30.94 138	2.48 34.82 130	4.68 69.89 150 3, H_{2-8}	3.40 52.26 138 5, CH_3 4, H_γ	1.92 9.6, CH_3 18.18 4, H_β 4, CH_3	0.98, CH_3 7.4, H_γ 13.08, CH_3 127 5, H_β 4, H_γ
10d ^h	1.61 30.62 136	1.62 33.65 128	3.84 69.07 149			7.47, $\text{Ph}_{3/5}$ 7.75, $\text{Ph}_{2/6}$ 2.46, CH_3 132.28, Ph_1 127.81, $\text{Ph}_{2/6}$ 130.18, $\text{Ph}_{3/5}$ 145.34, Ph_4 21.60, CH_3
10e ^f	2.83 36.39 134	2.06 40.88 132	3.80 33.46 152 4, H_{2-8}			

^a Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz und Kopplungspartner kursiv, $^1J(\text{CH})$ steht ohne Vermerk. ^b Numerierung siehe Schema 1; für jede Position enthält der obere Block die ^1H -, der untere die ^{13}C -NMR-Daten. ^c Diastereotopie Protonen, $^2J(\text{HH}) = 10.6$ Hz. ^d In CDCl_3 . ^e In D_2O . ^f In Pyridin- d_5 . ^g ^1H in Pyridin- d_5 , ^{13}C in CD_3CN . ^h ^1H in Aceton- d_6 , ^{13}C in CDCl_3 .

200 ml Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit je 100 ml H₂O ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Methylenchlorids wurde der farblose Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend in siedendem Pyridin gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte **10e** bei -78°C in Form farbloser Würfel aus. Die Ausbeute betrug 0.9 g (77%). Fp. 235°C.

Ir (KBr): 3000(w), 2955(w), 2905(m), 2850(w), 1435(s), 1340(m), 1290(m), 1270(vs), 1230(m), 1210(s), 1190(s), 1145(m), 1025(w), 965(w), 940(w), 875(w), 835(vs), 740(s), 715(vs), 660(w), 630(vs), 580(w), 560(m), 515(w), 455(w), 375(m), 365(w) cm⁻¹. MS: *m/z* (%) 587(9), 506(11), 463(17), 425(27), 382(1), 345(14), 291(10), 265(9), 211(12), 197(11), 185(12), 157(8), 143(12), 131(26), 117(34), 105(41), 91(100), 77(52), 65(48), 53(88). Anal. Gef.: C, 25.91; H, 3.08; Br, 69.89. C₁₄H₂₀Br₆ ber.: C, 25.18; H, 3.02; Br, 71.08%.

3.11. Sicherung der NMR-Daten von 5–10

Soweit nicht trivial, wurden die Signalzuordnungen wie folgt getroffen. Die Brückenkopfprotonen H1/4 von **6** sind mit ³J(HH) zu unterscheiden: H4, nicht aber H1, zeigt eine solche Kopplung zu H3 mit dem typischen Wert von ca. 6 Hz [20]. Durch die zusätzliche Kopplung von ³J(H4–H5/8) = 1.7 Hz tritt für das H4-Signal ein dt-Muster auf, während H1 wegen ³J(H1–H3,6,7) = 1.8 Hz als Quartett erscheint (Meßfrequenz jeweils 270 MHz). Für das zu **6** analoge Methylesterderivat trifft Vogel [5b] ohne Angabe von Gründen die umgekehrte Zuordnung. Wir haben daher als zweiten unabhängigen Beweis ein H,H-NOESY-Spektrum aufgenommen. Darin liefert von den beiden Signalen für H1/4 nur das mit $\delta = 3.53$ ein Kreuzsignal zum Signal von H3, womit H4 identifiziert ist. Die Unterscheidung von H5/8 und H6/7 folgt aus der selektiven Entkopplung von H1 und H4. Die jeweils benachbarten C-Atome wurden ebenfalls durch selektive Entkopplung identifiziert. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale von **5** erfolgte in Analogie zu **6**.

Für **7** sind die Signale der Estergruppen, ähnlich wie für **6**, selbst bei 400 MHz nicht vollständig zu unterscheiden. Die Zuordnung von H1–8 gelingt weitgehend mit dem H,H-COSY-Spektrum in Abb. 6; die Auflösung dicht benachbarter Multipletts bei 3.19, 2.94 und 2.75 ppm ist durch ein 1D-Spektrum gesichert. Sechs der acht Protonensignale weisen eine Kopplung ³J(HH) von ca. 8 Hz auf, sie gehören folglich zu H2, 3, 5–8. Den Signalen bei 2.81 und 2.88 ppm fehlt diese Kopplung, was für H1/4 zu erwarten ist. Ferner erwartet man für H1/4 auf Grund der Kopplungen ^{3–5}J(HH) im H,H-COSY-Spektrum jeweils sieben Kreuzsignale. In Abb. 6 finden sich jedoch nur vier bzw. fünf. Da ⁵J(H1–H4) von ca. 0 Hz durch fehlende Kreuzsignale belegt ist und da die ³J(H1/4–H2, 6,

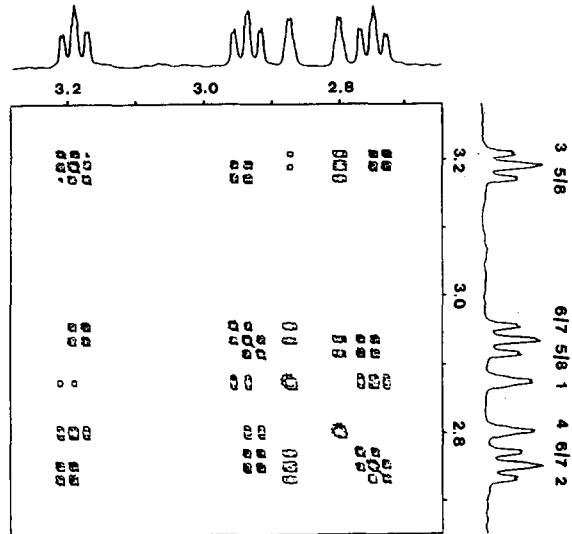


Abb. 6. H,H-Verschiebungskorrelation von **7** in CDCl₃, Ausschnitt H1–8. Skalen in ppm. Numerierung vgl. Schema 1.

7/3, 5, 8-Werte, ähnlich wie in **6**, bei 2 Hz liegen sollten, kann nur einer der sechs ⁴J(H1/4–H3, 5, 8/2, 6, 7)-Werte in **7** deutlich verschieden von Null sein. Aus dem Substitutionsmuster folgt, daß es sich um ⁴J(H1–H3) handeln muß, wodurch H1 und H4 festgelegt sind. Nach dem Gesagten ist nur von H3 ein Kreuzsignal mit sowohl H1 als auch H4 zu erwarten; demnach stammt das Signal bei 3.20 ppm von H3. Für H3 verbleibt noch ein Kreuzsignal, das es mit H2 verbinden muß. H2 liegt folglich bei 2.75 ppm. Die restlichen Kreuzsignale ermöglichen neben der Unterscheidung zwischen H6/7 und H5/8 keine weitere Zuordnung. Zur Identifizierung der ¹³C-NMR-Signale von **7** wurde ein C, H-COSY-Spektrum aufgenommen.

3.12. 2,3,5,6,7,7-Hexakis(methyliden)bicyclo[2.2.2]octan (**11**)

Variante A: In Analogie zu [5b] wurden 6.0 g (15 mmol) **10a** und 15.0 g (134 mmol) KO^tBu in 250 ml THF fünf Tage unter Rückfluß erhitzt. Anstelle der beschriebenen wäßrigen Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 250 ml Pentan suspendiert. Die Lösung wurde von Pentan-unlöslichen Bestandteilen durch Filtration über eine zehn Zentimeter hohe Florisil-Schicht abgetrennt und der Filterkuchen mehrmals mit Pentan gewaschen. Einengen der Pentanphase und Kristallisation bei -78°C ergab 1.7 g (63%) **11** in Form farbloser Nadeln. Zersetzungspunkt: 140°C.

Variante B: Wurde die Reaktion mit 1.0 g (1 mmol) **10e** und 4.0 g (36 mmol) KO^tBu in 200 ml THF in analoger Weise durchgeführt, so ließen sich 0.1 g (55%) **11** isolieren.

IR (KBr): 3080(w), 2960(w), 2920(w), 2855(w), 1795(w), 1605(w), 1425(w), 1260(w), 1195(w), 890(vs), 800(m), 705(w), 700(w), 480(m) cm^{-1} . MS: m/z (%) 182(100), 181(32), 167(45), 165(51), 152(30), 141(21), 128(33), 115(33), 102(5), 91(11), 89(11), 77(13), 65(3), 52(19). Anal. Gef.: C, 91.82; H, 7.70. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ ber.: C, 92.26; H, 7.74%.

3.13. Darstellung von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_n(\text{Hericen})$ -Komplexen

Zu einer Suspension von 2.22 g (11.2 mmol) $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$ in 50 ml THF wurden unter Rühren bei 20°C nacheinander 12 ml (145 mmol) PMe_3 , 69 g 0.73%iges Natriumamalgam (22 mmol Na) und 0.42 g (2.3 mmol) **11** gegeben. Nach Zugabe von PMe_3 wurde das Gemisch grün, nach Zugabe von **11** braun. Es wurde zwei Tage gerührt, die Lösung von Quecksilber dekantiert und das Solvens abgezogen. Extrahieren des Rückstandes mit Pentan ergab eine tiefrote Lösung, die durch Filtrieren von Schwebeteilchen befreit wurde. Nach Entfernen des Pentans wurden 0.99 g eines ziegelroten Pulvers gewonnen, das $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}](\text{Hericen})$ (**12**) und *anti*- $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}]_2(\text{Hericen})$ (**13**) im Molverhältnis 6:5 enthielt ($^1\text{H-NMR}$). Fraktionierte Kristallisation aus Pentan lieferte 260 mg **13** (Ausbeute 15% relativ zu **11**) in Form ziegelroter Plättchen, die sich bei 80°C zersetzten. Aus den Rückständen wurde ein rotes Öl erhalten, in dem **12** angereichert war. Zahlreiche Kristallisierungsversuche ergaben schließlich ca. 5 mg rote Kristalle von **12**, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch etwas PMe_3 enthielten.

12: IR (KBr): 3070(w), 2960(m), 2905(s), 1615(w), 1420(m), 1290(m), 1275(m), 1150(w), 955(s), 935(vs), 890(s), 870(w), 840(w), 695(m), 655(m), 400(w) cm^{-1} . MS: m/z (%) 314(5), 284(1), 238(2), 208(4), 182(5), 167(3), 152(2), 115(2), 76(68), 61(100).

13: IR (KBr): 3080(w), 2960(m), 2900(m), 1615(w), 1420(m), 1295(w), 1275(w), 1150(m, br), 955(m), 935(s), 890(s), 870(s), 700(w), 650(w), 400(w) cm^{-1} . MS: m/z (%) 598(2), 554(2), 538(7), 522(9), 462(5), 446(9), 406(16), 390(11), 330(62), 314(100), 258(48), 243(6), 182(4), 137(21), 117(13). Anal. Gef.: C, 51.83; H, 8.93. $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{P}_6$ ber.: C, 51.22; H, 9.13%.

3.14. (1-4 η -2,3-Dimethyl-1,3-butadien)tris(trimethylphosphan)eisen (**14**)

3.5 g (18 mmol) $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$ in 100 ml THF und 2.0 ml (24 mmol) frisch destilliertes 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurden wie bei **12** und **13** mit 15 ml (145 mmol) Trimethylphosphan und 64.7 g (280 mmol bzgl. Natrium) 0.73%igem Natriumamalgam umgesetzt und aufgearbeitet. Es entstanden 3.8 g (60%) **14** in Form messingfarbener Nadeln, die sich bei 120°C zersetzten.

IR (KBr): 3000(w), 2960(m), 2905(m), 1425(m), 1370(w), 1290(m), 1270(m), 1140(w), 1025(w), 955(s),

930(vs), 890(m), 845(m), 835(m), 750(w), 715(w), 695(m), 680(m), 650(m), 585(w), 455(w), 430(w), 395(s), 365(m) cm^{-1} . MS: m/z (%) 366(6), 290(4), 284(10), 208(59), 147(10), 132(16), 82(23), 76(69), 61(100). $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): δ -1.51 (d, 2H, Hi 1/4, $^3J(\text{PH}) = 11$ Hz); 0.78 (br, 2H, Ha1/4); 0.97 (br, 18H, $2\text{PMe}_3(\text{L}')$); 1.30 (d, 9H, $\text{PMe}_3(\text{L})$, $^2J(\text{PH}) = 6$ Hz); 2.17 (s, 6H, H5/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C): δ 21.99 (C5/6, $^1J(\text{CH}) = 124$ Hz); 24.50 (3 PMe_3 nicht aufgelöst, $^1J(\text{CH}) = 126$ Hz); 35.91 (C1/4, $^1J(\text{CHi}) \approx ^1J(\text{CHa}) \approx 151$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 8$ Hz); 87.54 (C2/3). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): δ 23.24 (d, 2P, $^2J(\text{PP}) = 2$ Hz); 27.97 (t, 1P, $^2J(\text{PP}) = 2$ Hz). Anal. Gef.: C, 49.34; H, 10.09; Fe, 15.74; P, 24.85. $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{FeP}_3$ ber.: C, 49.19; H, 10.18; Fe, 15.25; P, 25.37%.

3.15. Darstellung von $[\text{CpCo}]_n(\text{Hericen})$ -Komplexen ($n = 1-3$)

Zu 0.4 g (2.2 mmol) in 100 ml Ether suspendiertem Hericen wurden bei -78°C unter Rühren 0.4 g (2.1 mmol) Cobaltocen und 0.17 g (4.4 mmol) Kaliumstaub zugesetzt. Danach wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf 3°C gebracht und zwölf Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ether abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, die tiefrote Lösung mit einer Kanüle vom festen Rückstand abgehoben und Pentan wieder abgezogen. Im zurückbleibenden Feststoff waren $[\text{CpCo}](\text{Hericen})$ (**15**), *anti*- $[\text{CpCo}]_2(\text{Hericen})$ (**16**), *all-trans*- $[\text{CpCo}]_3(\text{Hericen})$ (**17**) und Hericen im Molverhältnis 45/10/2/60 enthalten ($^1\text{H-NMR}$). Das Gemisch wurde in Pentan gelöst und der Mitteldruckchromatographie unterworfen (Länge/Durchmesser der Säule: 20/1.5 cm). Nach Eluieren der am schnellsten wandernden orangen Zone und Abziehen des Solvens wurden 185 mg (57% relativ zu umgesetzten Hericen) NMR-spektroskopisch reines **15** in Form eines rotviolettten, mikrokristallinen Pulvers gewonnen. Zersetzungspunkt 50°C. Zur Analyse wurde aus Pentan umkristallisiert.

Die gleiche Reaktion wurde mit 0.50 g (2.7 mmol) Hericen, 0.98 g (5.2 mmol) Cp_2Co und 0.41 g (10.5 mmol) Kaliumstaub durchgeführt. Vor der Chromatographie enthielt das Produktgemisch **15-17** und **11** im Molverhältnis 20/10/2/10. Verschiedene Trennversuche mit Mitteldruckchromatographie lieferten laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie $[\text{CpCo}]_2(\text{Hericen})$ (**16**) stets zusammen mit geringen Mengen anderer Isomere (vgl. Abb. 4).

Die Umsetzung von 0.55 g (3.0 mmol) **11**, 3.08 g (16.3 mmol) Cp_2Co und 0.74 g (18.9 mmol) Kaliumstaub ergab nach der oben geschilderten Aufarbeitung einen Hexanextrakt, aus dem nach Einengen 0.32 g eines roten Feststoffes ausfielen. Umkristallisieren (Pentan, -78°C) lieferte 0.2 g (12% relativ zu **11**)

rotviolette Mikrokristalle von *all-trans*-[CpCo]₃(Hericen) (17), die sich bei 60°C zersetzen ohne zu schmelzen.

15: IR (KBr): 3080(w), 3035(w), 2965(m), 2920(w), 2850(w), 1310(m), 1240(s), 1160(m), 985(w), 900(m), 885(vs), 810(m), 790(m) cm⁻¹. MS: *m/z* (%) 306(100), 239(5), 182(7), 165(9), 153(5), 128(5), 124(23), 98(3), 84(3), 59(10). Anal. Gef.: C, 74.40; H, 6.22; Co, 18.70. C₁₉H₁₉Co ber.: C, 74.51; H, 6.25; Co, 19.24%.

16: MS: *m/z* (%) 430(46), 428(31), 306(43), 253(13), 239(9), 189(100), 182(16), 128(13), 124(26), 59(11).

17: IR (KBr): 3095(w), 3015(w), 2960(m), 1430(w), 1410(w), 1240(w), 1110(w), 1010(m), 865(w), 805(vs), 615(s) cm⁻¹. MS: *m/z* (%) 554(67), 489(1), 430(13), 365(43), 306(7), 247(9), 208(2), 189(100), 124(12), 59(3). Anal. Gef.: C, 62.78; H, 5.58; Co, 29.60. C₂₉H₂₉Co₃ ber.: C, 62.83; H, 5.27; Co, 31.89%.

Dank

Wir danken Herrn Dr. H. Atzkern für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme. Außerdem gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Dr.-Ing. Leonhard-Lorenz-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der Riedel-de-Haën AG für eine Chemikalien-spende.

Literatur

- (a) R. M. Bullock und C. Z. Casey, *Acc. Chem. Res.*, 20 (87) 167; (b) B. Chaudret, B. Delavaux und R. Poilblanc, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988) 191; (c) P. A. McGovern und K. P. C. Vollhardt, *Synlett*, (1990) 493.
- (a) H. Atzkern, B. Huber, F. H. Köhler, G. Müller und R. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 238; (b) H. Atzkern, J. Hiermeier, F. H. Köhler und A. Steck, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 281; (c) M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber und O. Steigelmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1531; (d) H. Atzkern, J. Hiermeier, B. Kanellakopoulos, F. H. Köhler, G. Müller und O. Steigelmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 997 und 1496.
- P. J. Fagan, M. D. Ward und J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1698.
- U. Hänisch, E. Tagliaferri, R. Roulet und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 2182.
- (a) O. Pilet und P. Vogel, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1036; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 1003; (b) O. Pilet, J.-L. Birbaum und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 19.
- J.-M. Gresselin, H. Le Bozec, C. Moinet, L. Toupet und P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2809.
- (a) W. Schäfer, H.-J. Kerrinnes und U. Langbein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974) 101; (b) W. Schäfer, A. Zschunke, H.-J. Kerrinnes und U. Langbein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974) 105; (c) E.L. Muetterties und J.W. Rathke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 850; (d) J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3272; (e) T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6966; (f) S.D. Ittel, F.A. Van-Catledge und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3874; (g) H. Hoberg und K. Jenni, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) C59; (h) H. Hoberg, K. Jenni, E. Raabe, C. Krüger und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 325; (i) J.-M. Gresselin, H. Le Bozec, C. Moinet, L. Toupet, F. H. Köhler und P. H. Dixneuf, *Organometallics*, 7 (1988) 88.
- F. A. Van-Catledge, S. D. Ittel und J.-P. Jesson, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) C25.
- Frühes Beispiel: O. S. Mills und G. Robinson, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 758.
- B. E. Mann und B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981, S. 211.
- J. P. Jesson und E. L. Muetterties, in L. M. Jackmann und F. A. Cotton (Hrsg.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975, S. 299.
- S. Komiya, H. Minato, T. Ikariya, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 83.
- (a) A. Nakamura und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33 (1960) 425; (b) R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593; (c) R. L. Pruett und W. R. Myers, *US Patent 3,159,659 (Chem. Abstr.*, 62 (1965) 7800); (d) K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Org. Mass Spectrom.*, 3 (1970) 23; (e) K. Jonas und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 513; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 520; (f) B. Buchmann, U. Piantini, W. von Philipsborn und A. Salzer, *Helv. Chim. Acta*, 70 (1987) 1487.
- P. Mues, R. Benn, C. Krüger, H.-Y. Tsay, E. Vogel und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 879; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 868; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 1891.
- K. Jonas und B. Wiskamp, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 28 (1983) 1113.
- J. Moraczewski und W. E. Geiger, *Organometallics*, 1 (1982) 1385.
- H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 74.
- O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.*, 490 (1931) 257.
- H. Atzkern, F. H. Köhler und R. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 329.
- K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2798.