

Chemie metallacyclischer Alkenylcarbenkomplexe II. [☆] Einfluß des Zentralmetalls auf Struktur, Reaktivität und Elektronentransfereigenschaften

Rainer Schobert ^{a,*}, Frank Hampel ^a, Klaus-Dieter Roth ^a, Michael Stöss ^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-91054 Erlangen, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen den 28. September 1994; in revidierter Form den 27. Oktober 1994

Abstract

The novel metallacyclic alkenylcobaltcarbene complex **2a** is readily available by Meerwein alkylation of the underlying cobaltalactone **4a**. Although having very similar structures (X-ray analyses) and electron transfer behaviour (cyclic voltammetry), **2a** and its iron analogue **1a** show significantly different reactivity and regioselectivity towards various nucleophiles. SINDO1, a semiempirical calculation method provides a suitable explanation for this distinct influence of the central metal moiety.

Zusammenfassung

Der neuartige metallacyclische Alkenylcobaltcarbenkomplex **2a** läßt sich durch Meerwein-Alkylierung des entsprechenden Cobaltalactons **4a** darstellen. Mit Nucleophilen reagiert **2a** deutlich anders als sein Eisenanalogon **1a**, obwohl die Strukturen (Röntgenstrukturanalyse) und die Elektronentransfereigenschaften (Cyclovoltammetrie) der beiden Komplexe sehr ähnlich sind. Semiempirische Rechnungen mit SINDO1 geben eine mögliche Erklärung für diesen charakteristischen Einfluß des Zentralmetallfragments.

Keywords: Metallacycles; Carbene complexes; Cobalt compounds; Electrochemistry; Crystal structure; SINDO calculations

1. Einleitung

Wir haben kürzlich über Synthese, Struktur und Reaktivität neuartiger metallacyclischer ω -Allyl-dioxo- und -aminoxocarben-Komplexe **1** des Eisens berichtet [1]. Diese weisen eine erstaunliche Regioselektivität gegenüber diversen Nucleophilen, sowie die Möglichkeit gezielter Reaktivitätseinstellung durch Variation des Alken-Carben-Abstandes auf. Um den Einfluß des Zentralmetalls selbst auf die metallacyclische Ligandenperipherie zu untersuchen, stellten wir nun die analogen Cyclopentadienylcobalt (III)-Verbindungen **2** dar und verglichen sie mit den entsprechenden Eisen-

analoga **1**. Diese Zuschrift berichtet über röntgenstrukturanalytische, cyclovoltammetrische und rechnerische (semiempirische) Ergebnisse eines solchen Vergleichs.

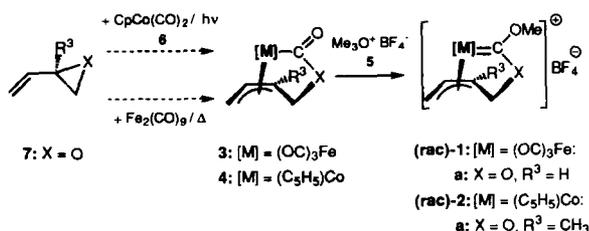
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Struktur

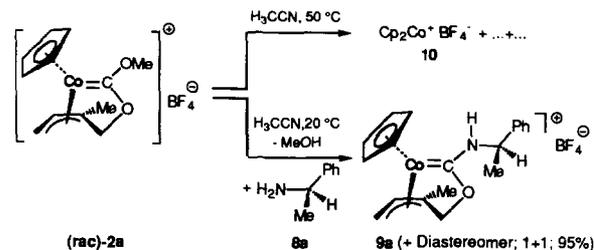
Ähnlich wie die Eisencarbenkomplexe **1** aus **3** [2], konnten wir die neuartigen Cobaltanaloga **2** durch Alkylierung der entsprechenden Cobaltalactone **4** mit Meerweinsalz **5** darstellen (Schema 1). Über die Synthese von **4a** ($R^3 = CH_3$, $X = O$) durch photochemische Reaktion von Cyclopentadienyldicarbonylcobalt **6** mit 1-Methyl, 1-vinyloxiran **7a** berichtete in einer Fußnote bereits Aumann [3].

[☆] I. Mitteilung s. loc. cit. [1].

* Corresponding author.



Schema 1. Allgemeine Synthese von (ω -Alkenyl-1-yliden)komplexen des Eisens (1) und Cobalts (2).



Schema 2. Thermolyse- und Aminolysereaktionen von 2a.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von 2a ($R^3 = \text{CH}_3$, X = O). Ein Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel belegt die große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Eisencarbenkomplex 1a [1,4]. Alle vergleichbaren Bindungslängen unterscheiden sich um weniger als 0.1 Å, der Allylteil ist jeweils synkonfiguriert mit gleicher Bindungslängenalternanz, ähnlichem Abstand vom Metall und "Öffnungswinkel" C3C4C5 [2a: 119.3°, 1a: 122.0°]. Die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen sind in beiden Fällen etwas verkürzt, was auf Mehrfachbindungscharakter hinweist. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse wie auch die NMR-Spektren belegen, daß die Komplexe ausschließlich mit *s-cis*- (bzw. *E*-) konfigurierter C1–O2-Bindung gebildet werden. Damit sollte der Methoxyrest, wie auch der Allylterminus C-5 sterisch gleichermaßen gut in 1a wie in 2a durch verschiedene Nucleophile erreichbar, unterschiedliche Reaktivitäten bzw. Regioselektivitäten also weitgehend auf elektronische Unterschiede zurückzuführen sein.

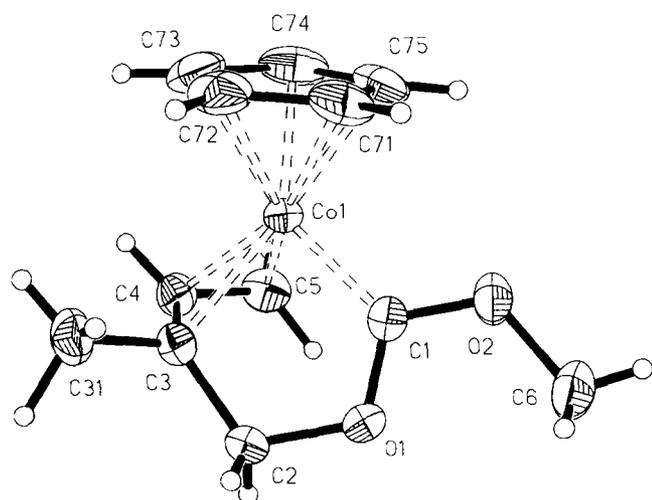


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von 2a (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 50%). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co–C1 1.853, Co–C3 2.070, Co–C4 1.993, Co–C5 2.091, Co–C71 2.047, Co–C72 2.086, Co–C74 2.088, C1–O1 1.312, C1–O2 1.300, C2–O1 1.445, C2–C3 1.526, C3–C4 1.427, C4–C5 1.415, C3C4C5 119.3, O1C2C3 113.7, O1C1O2 112.8, C1O2C6 119.7, C1O1C2 113.8, C1CoC71 92.34, C1CoC72 123.29.

2.2. Reaktionen

In der Tat reagiert 2a mit einer ganzen Reihe von neutralen Nucleophilen deutlich anders als 1a [1]. Cyclische Silylenolether und Triarylphosphane setzen sich bei Raumtemperatur nicht mit 2a um (die analogen Eisenkomplexe 1 werden regioselektiv am Allylterminus C-5 angegriffen), während primäre und sekundäre Amine 8 die für Carbenkomplexe "normale" Aminolysereaktion unter Bildung metallacyclischer Aminooxocarbenkomplexe 9 mit einheitlich *s-cis*-konfigurierter C1–O2-Bindung eingehen, der Aminstickstoff also stets *exo*-metallacyclisch eingebaut wird. Bei den Eisenkomplexen wird dies nicht beobachtet; hier reagieren primäre Amine regioselektiv am Allylterminus, sekundäre und tertiäre unter "Methylierung" am Methoxyrest der Carbenfunktion. Die mit chiralen Aminen erhältlichen Komplexe 9 fallen als — meist durch fraktionierte Kristallisation leicht zu trennende — Diastereomerenmischungen an. Auffällig ist auch die größere thermische Labilität von 2a im Vergleich zu 1a. Bereits oberhalb von 50°C tritt in Acetonitril vollständige Zersetzung unter Bildung von Cobalticinium-tetrafluoroborat 10 ein (Schema 2).

2.3. Cyclovoltammetrie

Zur Klärung dieser stark unterschiedlichen Chemie von 1 und 2 bei sehr ähnlicher Struktur der Kationen untersuchten wir cyclovoltammetrisch die Elektronentransfereigenschaften der beiden Komplexe 1a und 2a (Abb. 2). Die reduktive Elektrochemie sowohl von η^3 -Allylkomplexen des Eisens und Cobalts [5,6], wie auch verschieden substituierter Übergangsmetallcarbenkomplexe [7,8], wurde in der Vergangenheit nur sporadisch untersucht. Über die cyclische Voltammetrie von kationischen Cyclopentadienyl-cobalt-Systemen ist noch weniger bekannt [9,10]. Ähnlich wie Savéant [8] im Falle seiner dichlorosubstituierten Eisencarbenporphyrine, beobachten wir für die Verbindung 1a zwei irreversible Reduktionswellen bei –1070 und –1990 mV, die auch bei hohem Spannungsvorschub nicht reversibel werden, was für eine rasche Abreaktion des primären Reduktionsproduktes spricht ((a) in Abb. 2). Sorgfältige Analyse insbesondere der

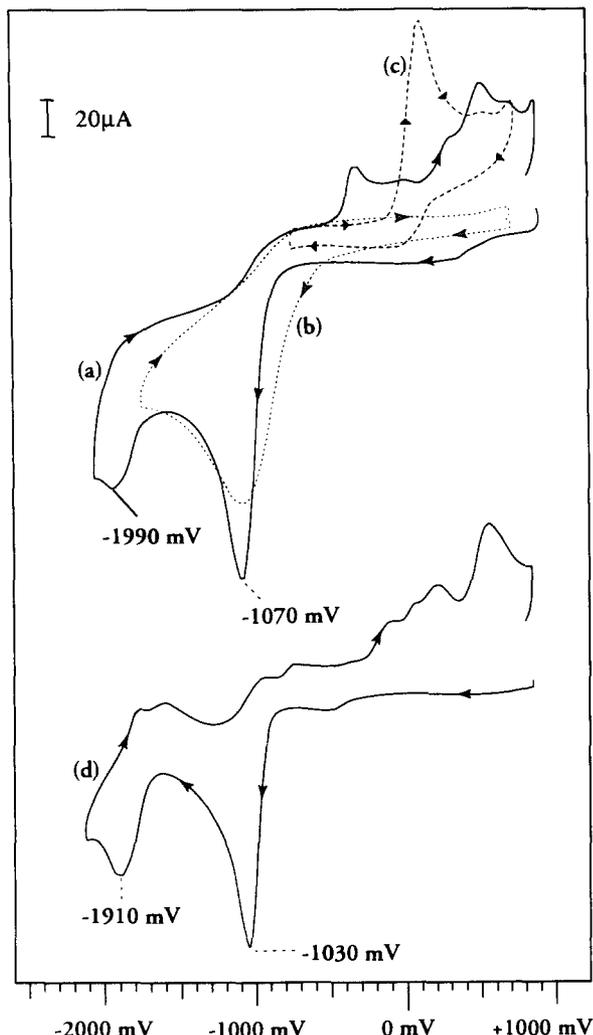


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von **1a** [(a): +950 mV → -2100 mV → +950 mV; (b): +750 mV → -1750 mV → +750 mV; (c): -750 mV → +750 mV → -750 mV] und **2a** [(d): +950 mV → -2100 mV → +950 mV]; jeweils 10^{-3} M Lösungen in Acetonitril+0.1 M NBu₄BF₄ als Leitsalz; Zellvolumen: 15 mL; Arbeitselekt.: Kohlenstoffscheibe, Ableitelekt.: Pt-Draht, Referenzelekt.: W-Draht, Ferrocen als interner Standard; Spannungsvorschub: 200 mV s⁻¹; Meßtemperatur: 25°C.

Abhängigkeiten der Peak-Stromdichten und Potentiale vom Spannungsvorschub (scan-Rate) [11] belegen die völlige Irreversibilität der ersten Elektronenaufnahme, die aber, ersichtlich aus einem hohen kathodischen Transferkoeffizienten ("shape factor") von $\alpha = 0.45$, ohne größere Strukturänderung verlaufen dürfte. Eine völlige Ablösung des Allylliganden unter Aufbrechen des Metallacyclus wie in den bereits erwähnten acyclischen Allylkomplexen [5,6] ist damit unwahrscheinlich. Fährt man das Reduktionspotential nur bis ca. -1750 mV, tritt anschließend in anodischer Richtung keine nennenswerte oxidative Antwortwelle auf ((b) in Abb. 2). Größere strukturelle Veränderungen erfolgen offensichtlich erst im zweiten Reduktionsschritt. Vermissen man den Komplex **1a** zunächst in anodischer Richtung von -750 mV bis +750 mV ((c) in Abb. 2), beobachtet man eine irreversible Oxidationswelle bei +100 mV.

Der Cobaltkomplex **2a** liefert überraschenderweise ein nahezu identisches Cyclovoltammogramm mit Reduktionswellen bei -1030 und -1910 mV ((d) in Abb. 2). Abweichungen gegenüber **1a** sind das Ausbleiben einer Oxidationswelle bei zunächst anodischem scan, sowie andeutungsweise Reversibilität des zweiten Reduktionsschrittes. Offensichtlich ist der Einfluß des Zentralmetallfragments (CpCo bzw. (OC)₃Fe) im Vergleich zu dem der organischen Peripherie des Metallacyclus von untergeordneter Bedeutung für die Elektronentransfereigenschaften von Komplexen des Typs **1** und **2** wie sie sich in der Cyclovoltammetrie darstellen. Diese liefert also ebensowenig wie die Röntgenstrukturanalyse eine Erklärung für die unterschiedliche Chemie.

2.4. Semiempirische Berechnungen

Wir haben deshalb versucht, eine solche mittels semiempirischer Berechnungen an **1a** und **2a** zu finden. Ausgehend von den durch Röntgenstrukturanalyse er-

Tabelle 1
Ergebnisse der SINDO1 Berechnungen an **1a** und **2a**^a

Verbindung	Orbitalenergien [eV]		Orbitalkoeffizienten (LUMO)			Ladungen			
	LUMO	LUMO + 1	C-5	C-1	C-5	C-1	Zentral metall fragment		
1a	-1.65	-0.92	s	-0.163	s	0.090	-0.03	+0.40	+0.59
			p(x)	0.331	p(x)	0.014			
			p(y)	0.207	p(y)	0.006			
			p(z)	-0.088	p(z)	0.078			
2a	-2.30	-0.59	s	0.029	s	-0.009	+0.14	+0.65	-0.09
			p(x)	-0.048	p(x)	0.018			
			p(y)	0.034	p(y)	-0.008			
			p(z)	0.011	p(z)	0.007			

^a Wir danken Herrn Prof. Dr. Karl Jug für die freundliche Überlassung des Programms SINDO1.

mittelten Geometrien wurden Single-Point-Rechnungen mit dem Programm SINDO1 durchgeführt. SINDO1 ist eine symmetrisch orthogonalisierte INDO-Methode, die in ihrer ursprünglichen Form 1971 von Jug [12] entwickelt und 1992 auf die erste Übergangsmetallreihe ausgedehnt wurde [13], wobei die Neu-parametrisierung einen großen Satz Pseudopotentiale beinhaltet. Für alle Rechnungen haben wir den ROHF-Formalismus in SINDO1 verwendet. Die im Zusammenhang mit der Reaktivität von **1a** bzw. **2a** gegenüber Nucleophilen wesentlichen Punkte sind zum einen die Ladungsverteilung innerhalb der Komplexe sowie die Orbitalkoeffizienten im LUMO und evtl. in energetisch nur wenig höher liegenden unbesetzten Orbitalen. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Berechnungen liefern weder für den Eisenkomplex **1a** noch für sein Cobalt-Gegenstück **2a** signifikante Koeffizienten am Carben-C im LUMO (höherliegende Orbitale brauchen aufgrund der Energiedifferenzen von 0.73 eV bzw. 1.71 eV nicht mehr berücksichtigt zu werden). **1a** weist aber im deutlichen Gegensatz zu **2a** am allylterminalen Kohlenstoff C-5 relativ große Koeffizienten im LUMO auf (Tabelle 1). Ein ganz anderes Bild bieten die berechneten Ladungsverteilungen: in **1a** beträgt die Summe der Ladungen auf dem Zentralmetallfragment +0.59, im Cobaltkomplex **2a** hingegen –0.09. Dementsprechend zeigt der organische Allyl-Carben-Ligand in **1a** eine nur relativ geringe positive Ladungssumme (+0.40 am Carbenkohlenstoff C-1, –0.03 am Allylterminus C-5), für Verbindung **2a** hingegen liegen die korrespondierenden Werte bei +0.65 am Carben-C-1 und +0.14 am Allylterminus C-5. Die Interpretation der Ergebnisse dieser für die Gasphase gültigen Rechnungen und ihre Übertragung auf Reaktionen in Lösung muß natürlich mit der gebotenen Vorsicht erfolgen; unter Beachtung dieser Einschränkung kann man aber folgende Schlüsse ziehen: ungeladene, im Pearson'schen Sinne weiche Nucleophile sollten mit **1a** bevorzugt in orbitalkontrollierten Umsetzungen am Allylterminus C-5 reagieren. Dieses Reaktivitätsmuster wird, wie erwähnt, für cyclische Silylenolether und tertiäre Phosphane beobachtet; **2a** sollte dagegen wegen der deutlich größeren positiven Partialladung am Carbenkohlenstoff C-1 bevorzugt an dieser Position, vor allem mit harten Nucleophilen, unter Ladungskontrolle reagieren. In dieses Schema fügt sich die mangelnde Reaktivität von **2a** gegenüber weichen Nucleophilen und die regioselektive Carbenreaktion mit Aminen gut ein. [Eine einfache qualitative, wenngleich wenig differenzierte, Erklärung der Reaktivitätsunterschiede läßt im übrigen schon eine Betrachtung der Fragmentligandensphäre und der formalen Oxidationsstufen der Metalle zu [14]: Der Nucleophilangriff an den Allylterminus von **1a** führt zu einem, durch die

drei CO-Liganden gut stabilisierten Fe(0)-Carbenkomplex **2a**, das keine guten π -Acceptorliganden trägt, reagiert mit Nucleophilen bevorzugt unter Erhalt der hohen Oxidationsstufe (+III) am Carbenkohlenstoff.] Wir wollen zukünftig auf diesen Berechnungen basierende weitere Umsetzungen mit den interessanten Systemen **1** und **2** durchführen, die gezielt Möglichkeiten der Reaktivitätssteuerung durch Variation verschiedener Parameter (Zentralmetall, Fragmentliganden, Carbensubstituenten, Allylperipherie etc.) sowie die inhärente Chiralität des Metallacyclus nutzen.

3. Experimenteller Teil

(η^5 -Cyclopentadienyl)((4-6- η^3)-1-methoxy-4-methyl-2-oxa-5-hexen-4-yl-1-yliden] cobalt(III)-tetrafluoroborat (**2a**): Eine Lösung von 6.80 g (37.70 mmol) **6** und 2.52 g (30.00 mmol) 1-Methyl-, 1-vinyloxiran **7a** in ca. 500 mL trockenem THF wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei –10°C mit Hilfe einer Quecksilberdampfampe bis zur Beendigung der CO-Entwicklung belichtet (ca. 5 h). Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand chromatographisch gereinigt (ca. 20 g Kieselgel; Ether; $R_f = 0.32$). Man erhält 5.80 g (24.60 mmol, 82%) **4a** in Form gelber Kristalle. Diese werden unter Argon in 100 mL Dichlormethan gelöst, sodann mit 4.60 g (30.8 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat **5** versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösemittels und chromatographischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan/Acetonitril 1 + 1; $R_f = 0.65$) erhält man 7.20 g (21.6 mmol, 88%) **2a** vom Schmp. 117 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , TMS): $\delta = 1.74$ (dd, 3J (4, 5^{en}) = 11.9, 2J (5^{en}, 5^{ex}) = 2.45 Hz, 1H; 5-H^{en}), 1.91 (s, 3H; C–CH₃), 3.92 (d, 2J (2^{en}, 2^{ex}) = 11.9 Hz, 1H; 2-H^{en}), 4.02 (s, 3H; OCH₃), 4.15 (dd, 3J (4, 5^{ex}) = 7.7, 2J (5^{en}, 5^{ex}) = 2.45 Hz, 1H; 5-H^{ex}), 4.36 (dd, 4J (4, 2^{ex}) = 1.3, 2J (2^{en}, 2^{ex}) = 11.9 Hz, 1H; 2-H^{ex}), 5.33 (s, 5H; Cp–H), 5.48 (dd, 3J (4, 5^{en}) = 11.9, 3J (4, 5^{ex}) = 7.7 Hz, 1H; 4-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3CN , TMS): $\delta = 27.41$ (C–CH₃), 47.02 (OCH₂), 61.32 (OCH₃), 79.06 (H₂C=), 85.20 (CH=CH₂), 90.23 (Cp–C), 93.10 (C–CH₃), 246.43 (C=Co). IR (0.1 M in CH_3CN): $\tilde{\nu} = 1325$ cm^{–1} (s), 1260 (m), 1215 (m), 1100 (s), 1070–1030 (vs, br), 960 (w), 910 (w), 855 (m), 640 (m); MS (70 eV): m/z (%): 250 (100) [Kation-H], 190 (39) [CpCo(C₅H₆)⁺], 124 (84) [CpCo⁺], 95 (68), 67 (50), 59 (33). Gef.: C, 42.31; H, 4.65. C₁₂H₁₆BCoF₄O₂ (338.0), ber.: C, 42.64; H, 4.76%.

(η^5 -Cyclopentadienyl)((4-6- η^3)-1-(*s-cis*(1'*R*))-1'-Phenyl-ethylamino)-4-methyl-2-oxa-5-hexen-4-yl-1-yliden] cobalt(III)-tetrafluoroborat (**9a**): Eine Lösung von 3.38 g (10.00 mmol) **2a** in ca. 100 mL Acetonitril wird

unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß auf einmal mit 1.33 g (11.00 mmol) (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin **8a** versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das rohe Diastereomergemisch von **9a** + **9a'** (1 + 1 - Mischung nach ¹H-NMR) durch wiederholte fraktionierte Kristallisation des reinen Diastereomeren **9a** (Zuordnung willkürlich) aus Methylenchlorid weitgehend getrennt. Die Mutterlauge enthält das zweite Diastereomer **9a'** als gelbliches, zähes Öl mit geringen Beimengungen von **9a**. Gesamtausbeute 4.10 g (95%). **9a**: orange Kristalle vom Schmp. 169°C. [α]_D²⁰ = -173.3 (*c* = 1.46 in CH₃CN). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, TMS): δ = 1.09 (dd, ²*J* (5^{en}, 5^{ex}) = 2.2, ³*J* (4, 5^{en}) = 12.1 Hz, 1H; 5-H^{en}), 1.58 (d, ³*J* (NCCH₃, NCH) = 6.6 Hz, 3H; NCCH₃), 1.85 (s, 3H; OCCCH₃), 3.62 (d, ²*J* (2^{en}, 2^{ex}) = 12.1 Hz, 1H; 2-H^{en}), 4.09 (dd, ²*J* (5^{en}, 5^{ex}) = 2.2, ³*J* (4, 5^{ex}) = 7.7 Hz, 1H; 5-H^{ex}), 4.13 (dd, ²*J* (2^{en}, 2^{ex}) = 12.1, ⁴*J* (2^{ex}, 4) = 1.1 Hz, 1H; 2-H^{ex}), 5.00 (q, ³*J* (NCCH₃, NCH) = 6.6 Hz, 1H; NCCH), 5.20 (dd, ³*J* (4, 5^{ex}) = 7.7, ³*J* (4, 5^{en}) = 12.1 Hz, 1H; 4-H), 5.31 (s, 5H; Cp-H), 7.22–7.35 (m, 5H; arom. H), 8.79 (s, br., 1H; NH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃CN, TMS): δ = 21.7 (CH₃CN), 27.3 (CH₃CCO), 48.3 (C-2), 55.3 (CHN), 78.0 (C-5), 83.9 (C-4), 89.3 (Cp-C), 92.0 (C-3), 126.9, 128.6, 129.7 (arom. C), 143.0 (arom. C-*ipso*), 226.0 (Co=C), IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3360 cm⁻¹ (m), 3120 (w), 1540 (s), 1450 (m), 1380 (m), 1080–1020 (s), 850 (m), 700 (s). MS (70 eV): *m/z* (%): 339 (13) [M⁺(Kation)], 274 (4) [Kation - (C₅H₅)], 105 (100) [PhCH=NH]. Gef.: C, 53.25; H, 5.31; N, 3.32. C₁₉H₂₃BCoF₄NO (427.1) ber.: C, 53.42; H, 5.42; N, 3.28%.

Zur Röntgenstrukturanalyse von **2a**: Kristallzuchtung aus verdünnter Lösung in Dichlormethan bei -18°C. Kristalldaten: Formel C₁₂H₁₆BCoF₄O₂, Molmasse 338.0 g mol⁻¹, Kristallgröße 0.4 x 0.5 x 0.5 mm³, Habitus orange Nadeln, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P*2(1), *a* = 7.268(2), *b* = 12.479(4), *c* = 8.039(4) Å, β = 110.21(3)°, *V* = 684.2(4) Å³, *Z* = 2, *d*_{ber} = 1.641 Mg m⁻³, *F*(000) = 344, *T* = 200(2) K. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3mV mit graphitmonochromatisierter Mo K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å) im Bereich 5.00° ≤ 2 θ ≤ 54.0° (5989 Reflexe gemessen, davon 3002 unabhängig). Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS V4.11). Die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix nach *F*² nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL93, G. M. Sheldrick, Göttingen 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und unabhängig isotrop verfeinert. 246 verfeinerte Parameter; *R*-Werte für [*I* > 2 σ (*I*) = 2784 Daten]: *R*1 = 0.0268, *wR*2 = 0.0734; *GOF* = 0.598; Restelektronendichte 0.37 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung

Tabelle 2

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **2a**^a

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Co(1)	4053(1)	3025(1)	5254(1)	22(1)
C(1)	5034(3)	2406(2)	7482(3)	28(1)
O(1)	4105(3)	2448(2)	8619(2)	33(1)
C(2)	2360(4)	3105(3)	8038(3)	38(1)
C(3)	1966(3)	3621(2)	6227(3)	28(1)
C(31)	1570(5)	4809(2)	6179(4)	41(1)
C(4)	1154(3)	2999(5)	4652(3)	31(1)
C(5)	1750(4)	1921(2)	4638(4)	35(1)
O(2)	6659(3)	1865(2)	8074(3)	40(1)
C(6)	7349(6)	1461(4)	9913(5)	56(1)
C(71)	6707(4)	3693(3)	5502(4)	44(1)
C(72)	5210(5)	4416(3)	4562(5)	47(1)
C(73)	3972(6)	3886(3)	2997(4)	51(1)
C(74)	4770(6)	2850(3)	2968(4)	50(1)
C(75)	6432(5)	2723(3)	4491(4)	42(1)
B(1)	8022(6)	4904(3)	10221(5)	38(1)
F(1)	6328(7)	4472(5)	10175(7)	135(2)
F(2)	9265(4)	4146(3)	9970(4)	96(1)
F(3)	7636(6)	5610(3)	8867(4)	104(1)
F(4)	8968(5)	5431(3)	11771(4)	98(1)

^a *U*_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U*_{*ij*} Tensors

können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D- 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58670 angefordert werden.

Danksagung

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- [1] W. Förtsch, F. Hampel und R. Schobert, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 711.
- [2] Zu Synthesen und Reaktionen von **3** vgl.: (a) H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 936; (b) R.F. Heck und C.R. Boss, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2580; (c) R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2631; (d) S.T. Hodgson, D.M. Hollinshead und S.V. Ley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 494; (e) G.D. Annis, E.M. Hebblethwaite, S.T. Hodgson, D.M. Hollinshead und S.V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1983) 2851; (f) S.V. Ley, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 326 (1988) 633.
- [3] R. Aumann, H. Ring, C. Krüger und R. Goddard, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3644.
- [4] Vergleichsdaten zur Strukturanalyse von **1a** [loc. cit. 1]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–C1 1.921, Fe–C3 2.119, Fe–C4 2.083, Fe–C5 2.170, C1–O1 1.293, C1–O2 1.294, C2–O1 1.473, C2–C3 1.499, C3–C4 1.424, C4–C5 1.408, C3C4C5 122.04, O1C1O2 114.43.

- [5] G. Paliani, S.M. Murgia und G. Cardaci, *J. Organomet. Chem.*, **30** (1971) 221.
- [6] G. Cardaci, S.M. Murgia und G. Paliani, *J. Organomet. Chem.*, **77** (1974) 253.
- [7] C.P. Casey, L.D. Albin, M.C. Saeman und D.H. Evans, *J. Organomet. Chem.*, **155** (1978) C37.
- [8] J.-P. Battioni, D. Lexa, D. Mansuy und J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 207.
- [9] K. Broadley, N.G. Connelly und W.E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 121.
- [10] R.E. Dessy, F.E. Sary, R.B. King und M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 471.
- [11] Die Peakströme der ersten Reduktionswelle erwiesen sich für **1a** wie **2a** als proportional zur Quadratwurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeiten im untersuchten Bereich von 100 bis 1000 mV s⁻¹.
- [12] K. Jug, *Theoret. Chim. Acta*, **23** (1971) 183.
- [13] (a) J. Li, P. Correa de Mello und K. Jug, *J. Comput. Chem.*, **13** (1992) 85; (b) J. Li and K. Jug, *J. Comput. Chem.*, **13** (1992) 93.
- [14] Hinweis eines früheren Gutachters.