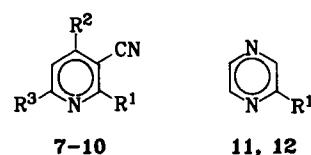


Tabelle 1. Produktverteilung [Mol-%] bei der Reaktion von **1** mit dem Ethoxycarbonyl-Radikal (GLC-Analyse: 25 m 3% OV 17 WCOT, FID). Reaktionsbedingungen siehe [7].

Molverhältnis 1 : Peroxid	3 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 10
zugesetztes CH ₂ Cl ₂ [mL]	—	—	30	150	150
1	81	24	6	49	—
2	14	36	80	42	85
3, 5, 6	3	38 [a]	6	3	4
nicht identifi- zierte Produkte	3	2	9	6	11

[a] 4% **4**, 24% **5** und 10% **6** [6].

bonylierungen von protoniertem **1** in Anwesenheit wechselnder Anteile an Dichlormethan. Dabei entstand als Hauptprodukt in allen Fällen **2**. Wie Tabelle 1 zeigt, gelingt es, **1** praktisch quantitativ umzusetzen, so daß **2** in >80% Ausbeute analysenrein erhalten werden kann^[7].



	R ¹	R ²	R ³
7	H	H	H
8	COOEt	H	H
9	H	COOEt	H
10	H	H	COOEt
11	H		
12	COOEt		

Auch im Falle von 3-Pyridincarbonitril **7** lässt sich Mehrfachsubstitution bei Reaktionsführung im Zweiphasensystem selbst bei hohem Umsatz nahezu vollständig hintanhalten^[8]. Das erwartungsgemäß resultierende Gemisch der drei Ester **8**^[9], **9**^[10] und **10**^[11] kann chromatographisch glatt getrennt werden. Desgleichen ermöglicht es dieses Reaktionsprinzip, bei homolytischer Ethoxycarbonylierung von Pyrazin **11** (vgl. ^[3]) das Produktverhältnis entscheidend zugunsten der Monosubstitution zu verändern: Ethyl-2-pyrazincarboxylat **12**^[12] entsteht mit 80% Ausbeute^[8]. Ferner sei auf die unter diesen Bedingungen glatt verlaufende Umsetzung von 4-Phenethylpyridazin zu Ethyl-5-phenethyl-4-pyridazincarboxylat (Ausbeute 70%) verwiesen^[4].

Eingegangen am 9. April,
ergänzt am 31. Mai 1985 [Z 1253]

CAS-Registry-Nummern:

1: 100-48-1 / **2**: 97316-50-2 / **3**: 97316-51-3 / **4**: 97316-52-4 / **5**: 97316-53-5 / **6**: 97316-54-6 / **7**: 100-54-9 / **8**: 97316-55-7 / **9**: 91192-30-2 / **10**: 41051-03-0 / **11**: 290-37-9 / **12**: 6924-68-1 / Ethoxycarbonyl: 14541-20-9 / Ethylpyruvat: 617-35-6.

[1] a) F. Minisci, *Synthesis* 1973, 1; b) F. Minisci, O. Porta, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1974, 123; c) F. Minisci, *Top. Curr. Chem.* 62 (1976) 1.

[2] a) T. Caronna, G. Gardini, F. Minisci, *Chem. Commun.* 1969, 201; b) T. Caronna, G. Ronza, F. Minisci, O. Porta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1477; c) G. Heinisch, A. Jentsch, M. Pailer, *Monatsh. Chem.* 105 (1974) 648; d) M. Braun, G. Hanel, G. Heinisch, *ibid.* 109 (1978) 63.

[3] R. Bernardi, T. Caronna, R. Galli, F. Minisci, M. Perchinunno, *Tetrahedron Lett.* 1973, 645.

[4] G. Heinisch, G. Lütsch, *Tetrahedron* 41 (1985) 1199.

[5] Wir konnten diese Befunde weitgehend bestätigen (Tabelle 1): GC-MS-Analyse ergab jedoch keinen Hinweis auf **3**.

[6] G. Heinisch, G. Lütsch, unveröffentlicht.

[7] Arbeitsvorschrift: **2**: Zu 17.3 g (150 mmol) Ethylpyruvat werden bei –10 bis 0°C unter Rühren 11.3 g (100 mmol) 30proz. H₂O₂ getropft [3]. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen (–5 bis 0°C) in eine Mischung von 10 mmol **1**, 3 g conc. H₂SO₄, 8 g H₂O, 28 g (100 mmol) FeSO₄ · 7 H₂O und 150 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach weiteren 15 min Rühren gießt man auf Eiswasser, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase erschöpfend mit CH₂Cl₂. Nach Trocknen über wasserfreiem Na₂SO₄ entfernt man das Lösungsmittel und überschüssiges Ethylpyruvat im Vakuum. Die spontan kristallisierenden farblosen Nadeln werden aus Diethylether umkristallisiert; Ausbeute 1.4 g (81%) **2**; Fp = 89–93°C; korrekte C, H, N-Analysen. IR (KBr): 1715 (ν_{C=O}), 2250 cm^{–1} (ν_{C≡N}); MS: *m/z* 176 (2%, *M*⁺), 104 (100%); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 9.00 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, H-6), 8.39 (d, 1 H, *J* = 2 Hz, H-3), 7.75 (dd, 1 H, *J* = 5 Hz, 2 Hz, H-5), 4.53 (q, 2 H, *J* = 7 Hz, CH₂), 1.48 (t, 3 H, *J* = 7 Hz, CH₃).

[8] **8–10, 12**: Zu 5.2 g (45 mmol) Ethylpyruvat werden bei –10 bis 0°C unter Rühren 3.4 g (30 mmol) 30proz. H₂O₂ getropft [3]. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen (–5 bis 0°C) in eine Mischung von 10 mmol **7** oder 11, 3 g conc. H₂SO₄, 8 g H₂O, 8.3 g (30 mmol) FeSO₄ · 7 H₂O und 30 mL CH₂Cl₂ getropft. – **8–10**: Nach Aufarbeiten wie bei **2** wird der Abdampfrückstand durch Mitteldrucksäulenchromatographie (Lobar® Gr. B, LiChroprep® Si60, Merck; Dichlormethan/Ethylacetat 5:1) getrennt. Fraktion I: 394 mg **10** [11] (22%); Fraktion II: 580 mg **9** [10] (33%); Fraktion III: 366 mg **8** [9] (21%). – **12**: Nach Waschen der spontan kristallisierenden schwachgelben Nadeln mit Diisopropylether erhält man 1.2 g (80%) Produkt, das nach spektroskopischen Daten identisch mit authentischem Material [12] ist.

[9] **8**: Struktursicherung anhand des ¹H-NMR-Spektrums [CDCl₃, 90 MHz]: δ = 9.10–8.90 (m, 1 H, H-6), 8.38–8.18 (m, 1 H, H-4), 7.83–7.60 (m, 1 H, H-5), 4.58 (q, 2 H, *J* = 7 Hz, CH₂), 1.49 (t, 3 H, *J* = 7 Hz, CH₃) sowie der Hydrolyse in 2 N Na₂CO₃-Lösung zu 3-Cyan-2-pyridincarbonsäure [13].

[10] L. Novacek, K. Palat, M. Celadnik, E. Matuskova, *Cesk. Farm.* 11 (1962) 76; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 150671.

[11] H. Watanabe, Y. Kikugawa, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 21 (1973) 465.

[12] H. Shindo, *Chem. Pharm. Bull.* 8 (1960) 33.

[13] S. Fallab, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 488.

Dilithio(phenylsulfonyl)trimethylsilylmethan: Synthese, ¹³C/¹H-NMR-Charakterisierung und Lithium-Titan-Austausch**

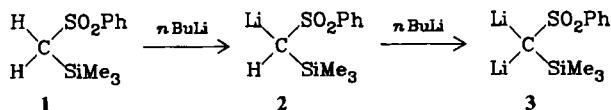
Von Jürgen Vollhardt, Hans-Joachim Gais* und
Karl L. Lukas

Dilithioalkylsulfone des Typs Li₂[C(R¹)SO₂R²] interessieren als Sulfonylderivate von *n,n*-Dilithioalkanen^[1] einerseits wegen ihrer Struktur in Lösung und im Kristall – wobei Fragen wie Aggregatbildung, Anzahl der am C-Atom gebundenen Li-Atome und dessen Koordinationsgeometrie im Vordergrund stehen^[2] – und andererseits wegen ihres Synthesepotentials^[3]. Die Dilithiierung von Alkyl(aryl)sulfonen mit *n*-Butyllithium wurde zwar schon mehrfach beschrieben^[4], ein direkter spektroskopischer Nachweis der Dilithilderivate steht jedoch noch aus; die Bildung α,α -disubstituierter Alkylsulfone bei der Deuterierung und Alkylierung hat nach unseren Befunden mit α,α - und α,α -dilithiertem Allylphenylsulfon^[5] an Beweiskraft verloren. Es gelang uns jetzt, mit der Titelverbindung **3** erstmals ein kristallines, in inerten Lösungsmitteln lösliches Dilithioalkylsulfon zu synthetisieren, dieses ¹³C- und ¹H-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und es durch Lithium-Titan-Austausch in eine zur Carboylelefierung geeignete, neuartige Organotitanverbindung^[3] zu überführen.

Durch Lithiierung des Trimethylsilylsulfons **1**^[5] mit einem Äquivalent *n*BuLi in Tetrahydrofuran (THF) bei

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Dipl.-Ing. J. Vollhardt, Dr. K. L. Lukas
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

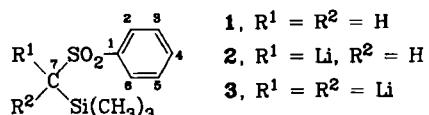
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schemata 1

– 70°C entsteht quantitativ das gut lösliche Lithioalkylsulfon **2**^[6] (Schema 1), dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sich von denen von **1** charakteristisch unterscheiden (Tabelle 1). Strukturbeweisend sind unter anderem die Hochfeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals von 7-H um $\Delta\delta = 1.65$ und die des ¹³C-NMR-Signals von C-7 um $\Delta\delta = 14.7$ ^[7]; bemerkenswert ist das um $\Delta\delta = 10.9$ nach tiefem Feld verschobene ¹³C-NMR-Signal von C-1.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 1, 2 und 3.



Verb.	1H-NMR [a]			
	H-2,6	H-3,4,5	H-7	Si(CH ₃) ₃
1	7.85–7.92 (m)	7.48–7.62 (m)	2.85 (s)	0.22 (s)
2	7.94–8.02 (m)	7.18–7.28 (m)	1.20 (s)	–0.05 (s)
3	7.70–8.00 (m)	7.00–7.30 (m)	—	–0.30 (s)

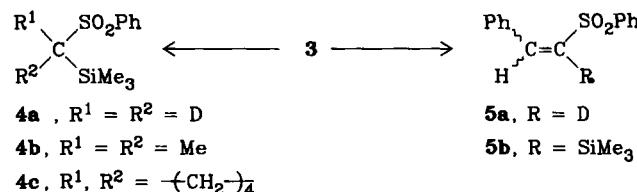
Verb.	13C-NMR [b]			
	C-1	C-2,3,5,6	C-4	C-7
1	145.4 (s)	129.8, 127.5 (d)	133.4 (d)	48.5 (t)
2	156.3 (s)	128.0, 126.1 (d)	128.5 (d)	33.8 (d)
3	157.5 (s)	127.7, 126.3 (d)	127.6 (d)	50.5 (bs)

[a] 300 MHz-NMR-Spektren in $[\text{D}_4]\text{THF}$ bei $\approx 25^\circ\text{C}$ mit $[\text{H},\text{D}]\text{THF}$ als internem Standard, δ -Werte. [b] 75.47 MHz-NMR-Spektren in $[\text{D}_4]\text{THF}$ bei $\approx 35^\circ\text{C}$ mit $[\text{D}_4]\text{THF}$ als internem Standard, δ -Werte.

Die direkte Weiterlithiierung von **2** zum Dilithioalkylsulfon **3** gelingt glatt mit einem Äquivalent *n*BuLi in THF ($-70^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$) ohne primäre *o*-Metallierung des Phenylrings und nachfolgende Ummetallierung^[3,8] (Schema 1). Beim Abkühlen der Lösung fällt **3** als schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung **3**(thf)₂ aus. Es ist z. B. in THF gut löslich und unter Argon bei 25°C stabil. Das ¹³C-NMR-Signal von C-7 bei $\delta = 50.5$ (Tabelle 1) ist wegen dynamischer Prozesse^[9] und der ⁷Li-¹³C-Kopplung^[10] verbreitert; interessanterweise ist es gegenüber dem von **2** um $\Delta\delta = 16.7$ nach tiefem Feld verschoben. Die beim Übergang von der H₂- über die H,Li- zur Li₂-Verbindung beobachtete Änderung der ¹³C-chemischen Verschiebung von C-7 findet sich qualitativ in der Reihe Methan, Lithiomethan und Dilithiomethan^[1b] wieder. Beim Vergleich der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von **1**, **2** und **3** fällt außerdem eine zunehmende Tieffeldverschiebung des ¹³C- und eine zunehmende Hochfeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals der Trimethylsilylgruppe auf (Tabelle 1). Kristallinität und Löslichkeit von **3** sollten weitere Untersuchungen zu dessen Struktur im Kristall und in Lösung, z. B. durch Tieftemperatur ¹³C- und ⁶Li-NMR-Spektroskopie^[10,11] an [⁶Li₂/7-¹³C]-**3** erleichtern.

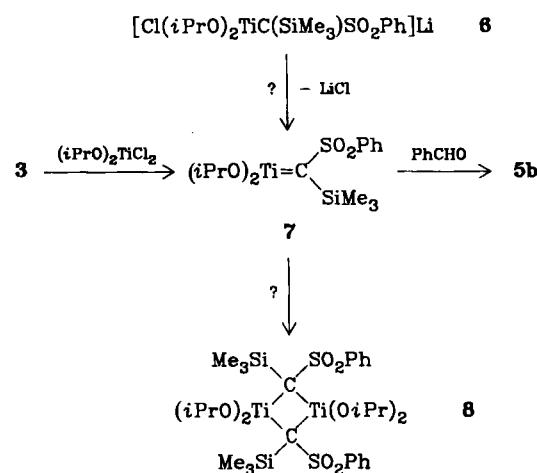
Die Deuterierung von **3** mit $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}/\text{THF}$ (-30°C) liefert in 95% Ausbeute die D_2 -Verbindung **4a** (Deuterierungsgrad $\geq 98\%$), während bei der Alkylierung mit Methyliodid (THF , -70°C) $2\text{-Phenylsulfonyl-2-trimethylsilylpropan}$ **4b** (86%) und bei der Cycloalkylierung mit $1,4\text{-}$

Dibrombutan (THF, 0°C) das Cyclopentylsulfon **4c** (81%) entstehen (Schema 2); **4c** wird mit *n*Bu₄NF in THF zu Cyclopentylphenylsulfon (98%) desilyliert. Peterson-Olefinition von **3** mit Benzaldehyd (–70°C → 0°C) und anschließende Umsetzung mit DCl/D₂O/THF ergeben das in 1-Stellung deuterierte Styrylsulfon **5a** (55%, Deuterierungsgrad 95%); daneben entsteht das Trimethylsilylstyrylsulfon **5b** (4%, Schema 2).



Schema 2.

Der Lithium-Metall-Austausch von **3** mit Halogeniden „früher“ Übergangsmetalle eröffnet einen Zugang zu neuartigen funktionalisierten Organometallverbindungen^[3]. So gelingt die Titanierung von **3** mit einem Äquivalent Diisopropoxytitan dichlorid in THF ($-90^{\circ}\text{C} \rightarrow -35^{\circ}\text{C}$); die entstehende Organotitanverbindung wurde bisher nur als tiefrote THF-Lösung hergestellt. ^{13}C -NMR-spektroskopisch zeigt sich bei der Titanierung von $[7\text{-}^{13}\text{C}]\text{-}3$ der Li-Ti-Austausch im Verschwinden des Singulett von C-7 bei $\delta = 50.5$; ein neues Singulett taucht bei $\delta = 173$ (!) auf.



Schema 3.

Die Titanspezies reagiert nicht mehr mit Methyliodid^[3]. Mit Benzaldehyd wird dagegen bei -35°C in THF das erwartete Produkt einer Carbonylolefinierung, das trimethylsilylierte Styrylsulfon **5b**^[12] in 85% Ausbeute ($E:Z = 2:1$) erhalten. Die spektroskopischen und chemischen Befunde erlauben es noch nicht, zwischen der Lithium-Titan-Verbindung **6**, dem Alkylidentitan-Komplex **7** und dem Dimer **8** zu unterscheiden (Schema 3).

Eingegangen am 11. April,
in veränderter Fassung am 17. Mai 1985 [Z 1264]

[1] a) K. Ziegler, K. Nagel, M. Pattheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 345; b) J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, H. Steinfink, C. S. Yannoni, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3717 (Festkörper-¹³C-NMR-Spektren von CH_3Li und CH_2Li_2); c) A. Maercker, M. Theis, *Angew. Chem.* 96 (1984) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 995, zit. Lit.

[2] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151, zit. Lit.; S. Wolfe, L. A. LaJohn, D. F. Weaver, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2863, zit. Lit.

[3] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 610.

[4] E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4237; J. B. Evans, G. Marr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2502; K. Kondo, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1397, zit. Lit.; A. Roggero, T. Salvatori, A. Proni, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 177 (1979) 31, zit. Lit.; S. P. J. M. van Nispel, C. Mensink, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3723; M. C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4002, zit. Lit.

[5] G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3713; K. L. Lukas, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.

[6] J. Vollhardt, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt 1984; S. V. Ley, N. S. Simpkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1281.

[7] G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399.

[8] 1, das durch Diliithierung von 4a und anschließende Protonierung erzeugt wurde, enthielt kein Deuterium in *o*-Stellung des Phenylrings (vgl. dazu [3]).

[9] Nachgewiesen durch temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektroskopie von $^{14}\text{Li}/7\text{-}^{13}\text{C}$ -3; S. Braun, H.-J. Gais, J. Vollhardt, unveröffentlicht.

[10] G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle, F. Schloss, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4745.

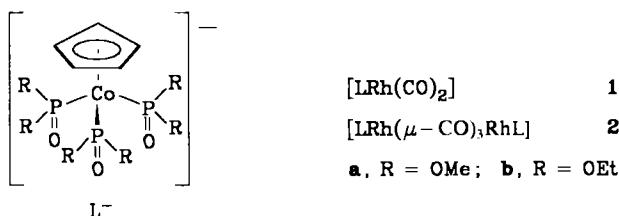
[11] D. Seebach, J. Gabriel, R. Häsig, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1083, zit. Lit.

[12] Z-5b: $\text{Fp}=85\text{--}87^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.44$ (s, 9 H), 7.08–7.20 (m, 7 H), 7.26–7.40 (m, 3 H), 7.40 (s, 1 H, H-2). – E-5b: $\text{Fp}=80\text{--}82^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.02$ (s, 9 H), 7.26–7.35 (m, 2 H), 7.36–7.45 (m, 3 H), 7.88–7.98 (m, 3 H), 8.42 (s, 1 H, H-2).

Dreizähnige Sauerstoff-Liganden als Cyclopentadienyl-Äquivalente: Struktur und Eigenschaften von $[\text{LRh}(\mu\text{-CO})_3\text{RhL}]$, $\text{L}^-=[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})\text{R}_2)_3]^-$ **

Von Wolfgang Kläui*, Mario Scotti*, Mauricio Valderrama*, Soledad Rojas, George M. Sheldrick*, Peter G. Jones und Tina Schroeder
Professor F. Gordon A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe des Typs L^- sind als anionische dreizähnige Sauerstoff-Liganden formal isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion.



Wir haben kürzlich beobachtet, daß sich der Sauerstoff-Tripod-Ligand L^- , R = OEt, wie ein Cyclopentadienyl (Cp)-Ligand in Carbonylmetall-Komplexe von Cr, Mo, W^[1], Mn, Re^[2] und Ru^[3] einbauen läßt. Das ist insofern überraschend, als L^- ligandenfeldspektroskopisch ein sehr

schwacher Ligand ist, am ehesten vergleichbar mit dem Fluorid-Ion. Da bis heute unseres Wissens kein Carbonyl-Rh¹-Komplex mit drei Sauerstoff-Donoren bekannt ist, haben wir die Synthese von Komplexen des Typs **1**, also Sauerstoff-Analoga zu $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$, versucht.

Bei der Umsetzung von NaL, R = OMe, OEt, mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ in Hexan oder Dichlormethan bei 25°C beobachtet man sofort eine Reaktion; IR-spektroskopisch läßt sich die Bildung der Dicarbonyl-Komplexe **1a**, **b** verfolgen. Die ν_{CO} -Frequenzen liegen bei 2080 und 1990 cm^{-1} (CH_2Cl_2). Die Verbindungen sind luftstabil, dimerisieren aber in Lösung in einigen Stunden unter partieller Decarbonylierung und Bildung der Titelverbindungen **2a**, **b**^[4]. Durch Kristallisation aus Dichlormethan wurden von **2b** zur Röntgen-Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten.

2b (Abb. 1) hat kristallographische zweizähnige Symmetrie. Die drei Carbonyl-Gruppen wirken als Brückenliganden. Bemerkenswert ist, daß das formal analoge $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3]$ nur einen verbrückenden CO-Liganden aufweist^[5]. Betrachtet man die L⁻-Liganden als äquivalent zu je drei CO-Gruppen, so kommt man zu dem zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ isoelektronischen $[(\text{OC})_3\text{Rh}(\mu\text{-CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_3]^{2+}$. Da in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eine FeFe-Einfachbindung vorliegt, kann die RhRh-Wechselwirkung (254.6 pm) ebenfalls als Einfachbindung angesehen werden. Obwohl die Längen solcher Bindungen normalerweise im Bereich von 270–280 pm liegen^[6], gibt es auch RhRh-Einfachbindungen, die wesentlich kürzer sind, z. B. 238.6 pm in $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[7].

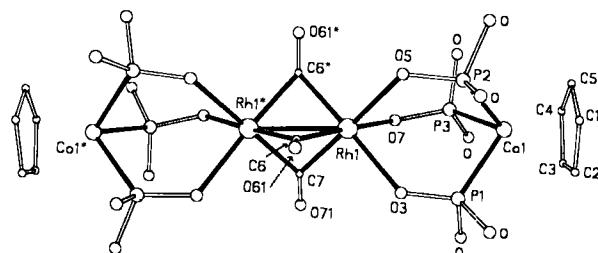


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Der Klarheit wegen sind die Ethylgruppen der POEt-Einheiten weggelassen. Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}$, $a=1013.3(3)$, $b=1967.0(10)$, $c=2951.2(6)$ pm, $\beta=92.71(3)^\circ$, $V=5.577$ nm 3 , $Z=4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=2.8$ mm $^{-1}$; $R_w=0.055$, $R=0.078$ für alle 3642 absorptionskorrigierten Reflexe; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $2\theta_{\text{max}}=45^\circ$. Zwei Ethylgruppen sind ungeordnet. C7 und O7 liegen auf einer zweizähnigen Achse. Wichtige Bindungslängen [pm]: Rh1–Rh1* 254.6(2), Rh1–O3 218.1(5), Rh1–O5 217.2(5), Rh1–O7 217.7(5), Rh1–C6 199.4(7), Rh1–C7 198.9(9), Rh1–C6* 199.3(7), Co1–P1 216.9(3), Co1–P2 216.6(3), Co1–P3 215.9(3). Das Sternchen* weist auf symmetrieequivalente Atome hin. Abgesehen von der RhRh-Bindung ist die Koordinationsgeometrie an Rhodium nahezu oktaedrisch. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51411, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Vorversuche haben gezeigt, daß **1** und **2** mit tertiären Phosphanan wie PR_3 , R' = Et, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, Ph, Verbindungen des Typs $[\text{LRh}(\text{CO})\text{PR}_3]$ bilden. **2** reagiert in siedendem Dichlormethan im Verlauf von mehreren Stunden, langsammer als $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3]$ ^[8]. Solche Unterschiede in der Reaktivität hat man auch bei $[(\text{C}_4\text{H}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3]$ ^[9] und $[(\text{C}_4\text{Ph}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3]$ ^[10] beobachtet, die sich in der Anordnung (verbrückend/terminal) der CO-Liganden gleichermaßen unterscheiden. Die CO-Substitution an **1** verläuft dagegen sehr rasch, schneller als am isoelektronischen Cyclopentadienyl-Komplex $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$ ^[11]. Das bedeutet, da die CO-Substitution an beiden Dicarbonyl-Komplexen über einen assoziativen Mechanismus verläuft, daß beim

[*] Prof. Dr. W. Kläui

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Templergraben 55, D-5100 Aachen

Prof. Dr. M. Scotti, Prof. Dr. M. Valderrama, S. Rojas
Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química
Casilla 6177, Santiago (Chile)

Prof. G. M. Sheldrick, Priv.-Doz. Dr. P. G. Jones, T. Schroeder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, der Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Chile und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt.