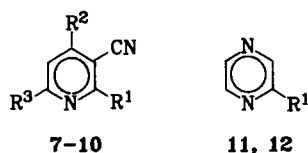


Tabelle 1. Produktverteilung [Mol-%] bei der Reaktion von 1 mit dem Ethoxycarbonyl-Radikal (GLC-Analyse: 25 m 3% OV 17 WCOT, FID). Reaktionsbedingungen siehe [7].

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
Σ 4, 5, 6	3	38 [a]	6	3	4
nicht identifizierte 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 hintanhaltend^[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. Fronza, 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. Lötsch, *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. Lötsch, 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) FeSO₄·7H₂O 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) FeSO₄·7H₂O und 30 mL CH₂Cl₂ getropft. – 8–10: Nach Aufarbeiten wie bei 2 wird der Abdampfdruckstand 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 2N Na₂CO₃-Lösung zu 3-Cyan-2-pyridincarbonitril [13].
 [10] L. Novacek, K. Palat, M. Celadnik, E. Matuskova, *Cesk. Farm.* 11 (1962) 76; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 15067i.
 [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**

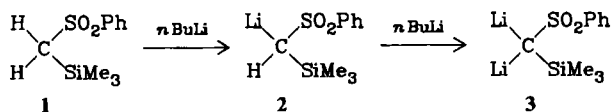
Von Jürgen Vollhardt, Hans-Joachim Gais* und Karl L. Lukas

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)sulfonaten mit n-Butyllithium wurde zwar schon mehrfach beschrieben^[4], ein direkter spektroskopischer Nachweis der Dilithioderivate 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^[3] 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 Carbonylolefinierung geeignete, neuartige Organotitanverbindung^[3] zu überführen.

Durch Lithiierung des Trimethylsilylsulfons 1^[5] mit einem Äquivalent nBuLi 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.



Schema 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 tieferem Feld verschobene ¹³C-NMR-Signal von C-1.

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **1**, **2** und **3**.

1, R¹ = R² = H

2, R¹ = Li, R² = H

3, R¹ = R² = Li

Verb.	¹ H-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)

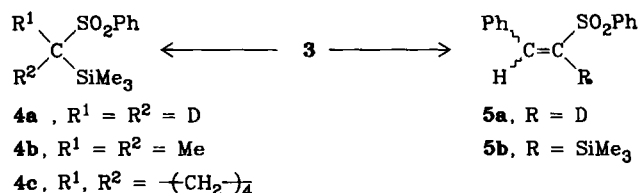
Verb.	¹³ C-NMR [b]				
	C-1	C-2,3,5,6	C-4	C-7	Si(CH ₃) ₃
1	145.4 (s)	129.8, 127.5 (d)	133.4 (d)	48.5 (t)	–0.3 (q)
2	156.3 (s)	128.0, 126.1 (d)	128.5 (d)	33.8 (d)	2.8 (q)
3	157.5 (s)	127.7, 126.3 (d)	127.6 (d)	50.5 (bs)	4.8 (q)

[a] 300 MHz-NMR-Spektren in [D₈]THF bei $\approx 25^\circ\text{C}$ mit [H₂D]THF als internem Standard, δ -Werte. [b] 75.47 MHz-NMR-Spektren in [D₈]THF bei $\approx 35^\circ\text{C}$ mit [D₈]THF als internem Standard, δ -Werte.

Die direkte Weiterlithiierung von **2** zum Dilithioalkylsulfon **3** gelingt glatt mit einem Äquivalent *n*BuLi in THF (–70°C→0°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 tieferem Feld verschoben. Die beim Übergang von der H₂- über die H₂Li- zur Li₂-Verbindung beobachtete Änderung der ¹³C-chemischen Verschiebung von C-7 findet sich qualitativ in der Reihe Methan, Lithiomethan und Dilithiomethan^[11b] 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 [⁶Li/⁷-¹³C]-**3** erleichtern.

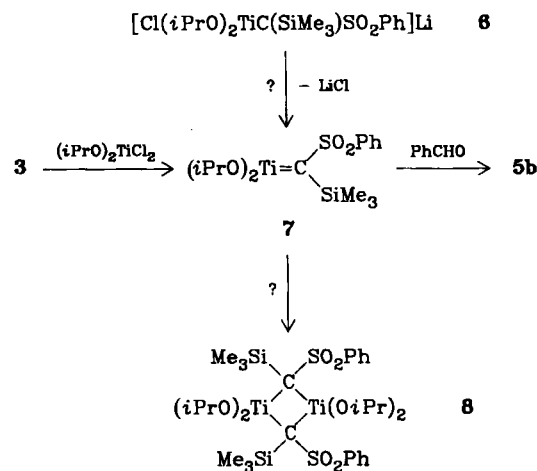
Die Deuterierung von **3** mit DCl/D₂O/THF (–30°C) liefert in 95% Ausbeute die D₂-Verbindung **4a** (Deuterierungsgrad $\geq 98\%$), während bei der Alkylierung mit Methyljodid (THF, –70°C) 2-Phenylsulfonyl-2-trimethylsilylpropan **4b** (86%) und bei der Cycloalkylierung mit 1,4-

Dibrombutan (THF, 0°C) das Cyclopentylsulfon **4c** (81%) entstehen (Schema 2); **4c** wird mit *n*Bu₄NF in THF zu Cyclopentylphenylsulfon (98%) desilyliert. Peterson-Olefinierung 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°C→–35°C); die entstehende Organotitanverbindung wurde bisher nur als tiefrote THF-Lösung hergestellt. ¹³C-NMR-spektroskopisch zeigt sich bei der Titanierung von [7-¹³C]-**3** der Li-Ti-Austausch im Verschwinden des Singulets von C-7 bei $\delta=50.5$; ein neues Singulett taucht bei $\delta=173$ (!) auf.



Schema 3.

Die Titanspezies reagiert nicht mehr mit Methyljodid^[1]. Mit Benzaldehyd wird dagegen bei –35°C in THF das erwartete Produkt einer Carbonyl-olefinierung, 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 Alkyldentitan-Komplex **7** und dem Dimer **8** zu unterscheiden (Schema 3).

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

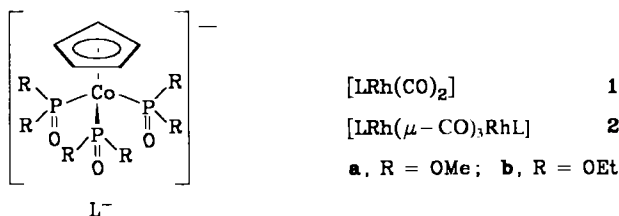
[1] a) K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 345; b) J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, H. Steinfink, C. S. Yannoni, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3717 (Festkörper-¹³C-NMR-Spektren von CH₃Li und CH₂Li₂); c) A. Maercker, M. Theis, *Angew. Chem.* 96 (1984) 990; *Angew. 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 Nispen, 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 Dilithierung 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 $[\text{Li}_2/7\text{-}^{13}\text{C}]\text{-3}$; 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. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1083, zit. Lit.
- [12] **Z-5b**: $F_p = 85\text{--}87^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.44$ (s, 9H), 7.08–7.20 (m, 7H), 7.26–7.40 (m, 3H), 7.40 (s, 1H, H-2). – **E-5b**: $F_p = 80\text{--}82^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.02$ (s, 9H), 7.26–7.35 (m, 2H), 7.36–7.45 (m, 3H), 7.88–7.98 (m, 3H), 8.42 (s, 1H, H-2).

Dreizähnlige 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 dreizähnlige Sauerstoff-Liganden formal isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion.



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

[*] 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.

schwacher Ligand ist, am ehesten vergleichbar mit dem Fluorid-Ion. Da bis heute unseres Wissens kein Carbonyl-Rh I -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, $\text{R} = \text{OMe}$, 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 zweizählige 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 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{[7]}$.

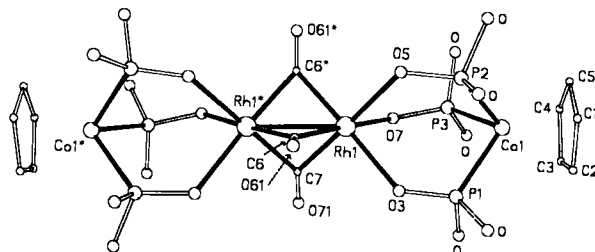


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Der Klarheit wegen sind die Ethylgruppen der POEt-Einheiten weggelassen. Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a = 1013.3(3)$, $b = 1967.0(10)$, $c = 2951.2(6)$ pm, $\beta = 92.71(3)^\circ$, $V = 5.577 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.8 \text{ mm}^{-1}$; $R_w = 0.055$, $R = 0.078$ für alle 3642 absorptionskorrigierten Reflexe; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$. Zwei Ethylgruppen sind ungeordnet. C7 und O71 liegen auf einer zweizähligen 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 symmetrieäquivalente 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 Phosphanen wie PR_3 , $\text{R}' = \text{Et}$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, Ph, Verbindungen des Typs $[\text{LRh}(\text{CO})\text{PR}_3]$ bilden. 2 reagiert in siedendem Dichlormethan im Verlauf von mehreren Stunden, langsamer als $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3]^{[8]}$. Solche Unterschiede in der Reaktivität hat man auch bei $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3]^{[9]}$ 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