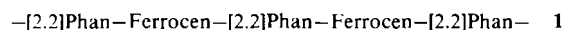
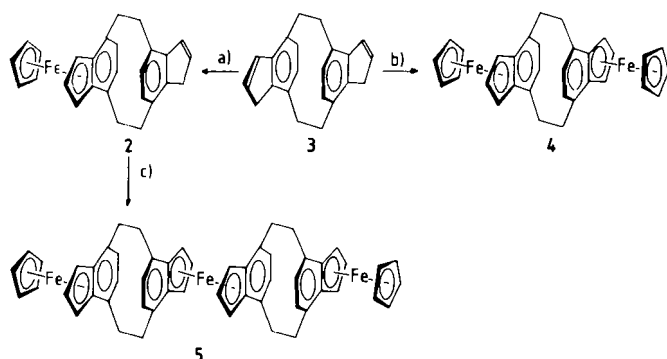


Struktur 1 resultieren, in der anorganische und organische Strukturelemente alternieren.



Oligo- oder Polymere dieses Typs sollten interessante strukturelle, spektroskopische und chemische Eigenschaften haben; insbesondere das elektrochemische Verhalten ist dabei von Bedeutung. Mehrere Autoren haben darauf hingewiesen, daß von Ferrocen abgeleitete mehrkernige Komplexe als „Elektronenreservoir-Komplexe“ fungieren und als solche Elektronen stöchiometrisch oder katalytisch speichern oder transferieren können^[4].

Als organische Bauelemente für die Systeme 1 halten wir aus *anti*-[2.2]Indenophan 3 abgeleitete Carbanionen für besonders geeignet, weil einerseits die nur ca. 300 pm voneinander entfernten Benzolringe die Weiterleitung elektronischer Effekte garantieren^[3,5], und es andererseits wegen der *anti*-Anordnung der zu komplexierenden Cyclopentadienylringe nicht zu einer intramolekularen Komplexbildung kommen kann, die einen Kettenaufbau gemäß 1 verhindern würde.



Schema 1. Synthese von 2, 4 und 5. a) 1 Äquiv. CH_3Li , $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$; b) 2 Äquiv. CH_3Li , $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$; c) 1 Äquiv. CH_3Li , $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$.

Nachdem vor kurzem die Synthese von Carbanionen von 3 gelungen ist^[5], sollen nun erste Komplexbildungsexperimente mit ihnen beschrieben werden.

Wird das aus 3 mit einem Äquivalent Methylolithium in Tetrahydrofuran hergestellte Monoanion bei -30°C mit Lithiumcyclopentadienid im Überschuß und Eisen(II)-chlorid·Tetrahydrofuran versetzt, so resultiert in bis zu 85% Ausbeute der Mono-eisenkomplex 2, der in Form rotvioletter Nadeln ($F_p = 215^\circ\text{C}$) aus Petrolether kristallisiert (Schema 1). In Substanz ist 2 unbegrenzt haltbar, in Lösung jedoch oxidationsempfindlich; die Reaktivität gegenüber Luftsauerstoff nimmt dabei mit steigender Solvenspolarität zu. Mit zwei Äquivalenten Methylolithium (Tetrahydrofuran, -78°C) geht 3 in das Dianion über^[5], das sich bei -20°C mit Lithiumcyclopentadienid und Eisen(II)-chlorid·Tetrahydrofuran als Di-eisenkomplex 4 abfangen läßt: (63%, rotviolette Nadeln aus Benzol, Zers. oberhalb 160°C). Ein Triferrocenophan, 5, – und damit ein erster „oligomerer Ausschnitt“ aus der allgemeinen Struktur 1 – wird schließlich erhalten, wenn das aus 2 mit Methylolithium in Tetrahydrofuran hergestellte, stabile Anion bei -20°C mit Eisen(II)-chlorid·Tetrahydrofuran verknüpft wird (60%). Der Komplex kristallisiert aus Benzol in Form braunroter Rauten (Zers. ab 160°C), die wiederum in Substanz stabil sind, in Lösung jedoch bei Luftzutritt innerhalb weniger Stunden oxidiert werden.

Die Strukturvorschläge für die drei neuen Komplexe beruhen auf den spektroskopischen Daten. Insbesondere die ^1H -NMR-Signale der koordinierten Cyclopentadienylringe sind charakteristisch (400 MHz, CDCl_3 , int. TMS; 2: $\delta = 3.38$ (s, 5H), 3.97 (t, 1H, $J = 2.5$ Hz), 4.35 (d, 2H); 4: $\delta = 3.33$ (s, 10H), 3.90 (t, 2H, $J = 2.5$ Hz), 4.35 (d, 4H); 5: $\delta = 3.23$ (s, 10H), 3.53 (ps-s, 6H; „innere“ Ferroceneinheit), 3.82 (t, 2H, $J = 2.5$ Hz), 4.24 (d, 4H). Um die Strukturzuordnung endgültig zu sichern, wurden von 4 und 5 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^[6], über die – wie auch über weitere Metallkomplexe von 3 und seinen Isomeren – in einer vollständigen Publikation berichtet werden soll.

Eingegangen am 8. Januar 1988 [Z. 2566]

- [1] a) H. Hopf, F.-W. Raulfs, D. Schomburg, *Tetrahedron* 42 (1986) 1655; b) H. Hopf, F.-W. Raulfs, *Israel J. Chem.* 25 (1985) 210; c) S. El-Tamany, F.-W. Raulfs, H. Hopf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 633; d) A. E. Mourad, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1209.
[2] Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry. Organometal Compounds, Part A. Ferrocene, Section 8* und frühere Bände dieser Serie, Springer, Berlin 1986. Zusammenfassung über [m.m]Metallophenane: U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* 98 (1986) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 702.
[3] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *The Cyclophanes, Vol. I, II*, Academic Press, New York 1983.
[4] Zusammenfassung bei D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 377.
[5] R. Frim, F.-W. Raulfs, H. Hopf, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 174; J. Dannheim, *Dissertation*, Universität Braunschweig 1988.
[6] Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Schomburg (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim) für die Durchführung der entsprechenden Messungen.

Anellierung von Carbenliganden durch λ^3 -Phosphaalkine, ein Zugang zu funktionalisierten Phosphaarenen**

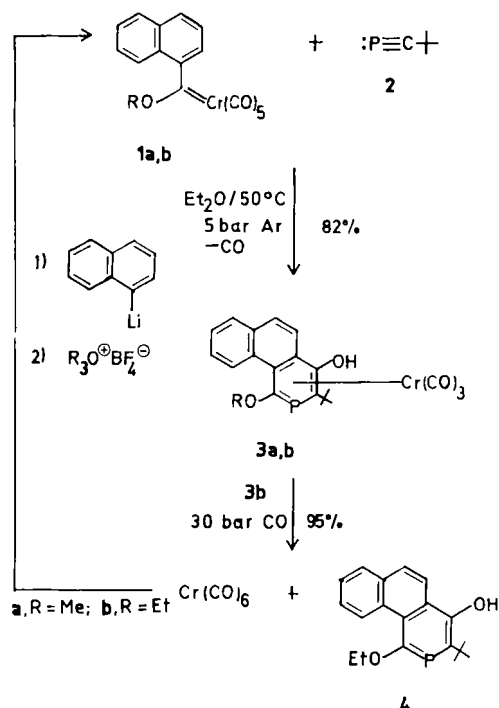
Von Karl Heinz Dötz*, Athanassios Tirilomis, Klaus Harms, Manfred Regitz und Ulrich Annen

Nach der Synthese des ersten unter Normalbedingungen stabilen λ^3 -Phosphaalkins^[2] wurde eine systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse möglich. [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen^[3] sowie metallinduzierte Oligomerisierungen^[4] zeigen enge Parallelen zum Reaktionsverhalten von Alkinen auf. Wir interessierten uns für die Frage, ob Phosphaalkine auch zur Anellierung von Carbenliganden herangezogen werden können. Dieser Reaktionstyp hat sich als ein direkter Zugang zu hochsubstituierten Hydrochinonen erwiesen^[5] und bei Synthesen in der Naturstoffreihe bewährt^[5,6].

Die Pentacarbonyl[alkoxy(1-naphthyl)carben]chrom-Komplexe 1 reagieren mit 2,2-Dimethylpropylidiphosphan 2 unter Verknüpfung des Phosphaalkins, des Carben- und eines Carbonylliganden zu den Phosphaphenanthrenhydrochinon-Komplexen 3. Das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment ist an den neu aufgebauten phosphaaromatischen Ring koordiniert, dessen ^{31}P -NMR-Signal wie beim einzigen bisher bekannten Tricarbonyl(phosphaaren)chrom-Komplex Tricarbonyl(2,4,6-triphenylphosphinin)chrom 5^[7] mit $\delta = -26.50$

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dipl.-Chem. A. Tirilomis, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. U. Annen
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 32. Mitteilung: [1].



(**3a**) bzw. -24.77 (**3b**) in charakteristischer Weise nach hohem Feld verschoben ist. Der Einbau des $\text{P}\equiv\text{C}$ -Bausteins ist innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen regiospezifisch, wobei die für die OCH_3 - bzw. OCH_2 -Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachteten Kopplungskonstanten $^3J_{\text{P,C}} = 34.3$ (**3a**) bzw. 35.3 Hz (**3b**) die 3-Phosphaphenanthren-Struktur nahelegen. Ähnlich wie bei der Carbenanellierung mit Alkinen^[8] ist die Regioselektivität offenbar sterisch kontrolliert. Durch Ligandenaustausch unter CO-Druck^[9] läßt sich das Phosphaaren **4** aus **3b** praktisch quantitativ freisetzen; das entstehende $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kann wieder zur Synthese des Carben-Komplexes **1** verwendet werden. Im ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** sind die Signale für die Ringatome des Heterocyclus verglichen mit denen des koordinierten Phosphaarens in **3b** wie erwartet tieffeldverschoben ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) \approx 30\text{--}40$ ppm; $\Delta\delta(^{31}\text{P}) \approx 150$ ppm).

Im Phosphaphenanthren-Komplex **3a** ist – im Gegensatz zu Tricarbonyl(phenanthren)chrom, in dem das Metall unsymmetrisch an den terminalen Ring koordiniert ist^[10] – die Tricarbonylchromgruppe zentrisch an den Phosphininring gebunden (Abb. 1)^[11]. Das Metall ist pseudo-oktaedrisch umgeben. Beim Vergleich mit dem bisher einzigen röntgenographisch untersuchten Phosphaarenchrom-Komplex **5**^[12] werden folgende Unterschiede sichtbar: Die $\text{Cr-C}_{\text{Ring}}$ -Abstände (Mittelwert: $2.290(1)$ Å) sind etwas größer, die Cr-P -Bindung ist mit $2.4591(4)$ Å geringfügig kürzer als in **5**. Bezüglich der Ringatome sind zwei Carbonylliganden gestaffelt angeordnet; die dritte Carbonylgruppe nimmt relativ zum Phosphoratom fast eine ekliptische Position ein. Diese Konformation entspricht offenbar der mit den geringsten sterischen Wechselwirkungen zwischen den Ringsubstituenten und den Carbonylliganden und gleicht eher der in Tricarbonyl(2-ethyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)chrom^[13], das ein vergleichbares Substituentenmuster aufweist. Dagegen wurde bei den bisher untersuchten N-, P- und S-Heterocyclus-Komplexen^[12,14] eine annähernde *trans*-Anordnung des Ring-Heteroatoms zu einer Carbonylgruppe beobachtet.

Im Gegensatz sowohl zu **5** als auch zu unkoordinierten Phosphininen^[15] ist in **3a** der Heterocyclus leicht gewellt

(größte Torsionswinkel: C13-P1-C1-C2 $5.2(2)^\circ$, P1-C1-C2-C3 $-5.8(4)^\circ$, Bezifferung siehe Abb. 1); diese Wellung setzt sich auch noch in den benachbarten Ring hinein fort, während der dritte Ring mit einem maximalen Torsionswinkel von 2° an der Verknüpfung zum zentralen Ring praktisch planar ist. Verglichen mit **5** ist der Bindungswinkel C1-P1-C13 ($101.73(6)^\circ$) in **3a** um etwa 2° aufgeweitet und damit dem in unkoordinierten Phosphininen (ca. 103°) angenähert. Die C-C-Bindungslängen im Heterocyclus sind signifikant unterschiedlich; sie alternieren auch noch im benachbarten Ring.

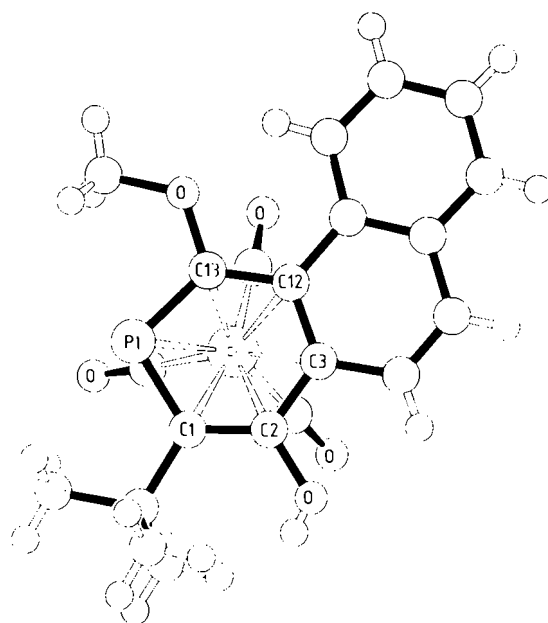


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall, Projektion auf die Ebene des Phosphininrings. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Cr-P1 $2.4591(4)$, $\text{Cr-C}_{\text{Heterocyclus}}$ $2.290(1)$ (Mittelwert), $\text{Cr-C}_{\text{Carbonyl}}$ $1.836(2)$ (Mittelwert), C1-P1 $1.768(1)$, C13-P1 $1.759(1)$, C1-C2 $1.400(2)$, C2-C3 $1.438(2)$, C3-C12 $1.428(2)$, C12-C13 $1.437(2)$; $\text{C}_{\text{Carbonyl}}\text{-Cr-C}_{\text{Carbonyl}}$ $89.5(1)$ (Mittelwert), $\text{Cr-C-O}_{\text{Carbonyl}}$ $178.2(1)$ (Mittelwert), C1-P1-C13 $101.73(6)$, P1-C1-C2 $121.4(1)$, C1-C2-C3 $126.4(1)$, C2-C3-C12 $124.0(1)$, C3-C12-C13 $117.9(1)$, P1-C13-C12 $128.2(1)$; Torsionswinkel: C1-C2-C3-C12 $0.3(4)$, C2-C3-C12-C13 $4.8(4)$, C3-C12-C13-P1 $-4.2(4)$, C12-C13-P1-C1 $-0.5(3)$, C13-P1-C1-C2 $5.2(2)$, P1-C1-C2-C3 $-5.8(4)$.

Bei der strukturellen Vielfalt von Carbonyl(carben)-Komplexen läßt die Carbenanellierung mit Phosphaalkinen einen direkten Zugang zu einer breiten Palette von funktionalisierten einkernigen wie kondensierten Phosphaaren erwarten^[16].

Experimentelles

3a, b: Eine Lösung von 7.5 mmol Carben-Komplex (2.72 g **1a**, 2.82 g **1b**) und 0.75 g (7.50 mmol) **2** in 20 mL *tert*-Butylmethylether wird unter einem Argon-Druck von 5 bar 2 h auf 50°C erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei -25°C mit CH_2Cl_2 /Pentan ($1/3$ bis $1/1$) an Kieselgel chromatographiert. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ($1/1$) liefert dunkelrote Kristalle. Ausbeuten: 2.59 g **3a** (82%), 2.41 g **3b** (82%). – **3a:** IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1965$ (s), 1885 (s, br) cm^{-1} ; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 9.35$ (dd, 1H ; 5-H), 8.55 (s, 1H ; OH), 8.32 (d, 1H ; 10-H), 7.89 (dd, 1H ; 8-H), 7.85 (d, 1H ; 9-H), 7.65 (m, 2H ; 6,7-H), 4.00 (d, 3H ; OCH_3), 1.57 (d, 9H ; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 233.49$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 154.72 (C-2), $^1J(\text{P,C}) = 68.0$ Hz), 133.04 , 133.65 , 131.12 , 131.04 , 130.07 , 129.39 , 129.19 , 128.71 , 123.27 , 96.97 (C-4a C-10a), 114.75 (C-4, $^1J(\text{P,C}) = 60.1$ Hz), 101.06 (C-1, $^2J(\text{P,C}) = 7.7$ Hz), 58.93 (OCH_3), $^3J(\text{P,C}) = 34.3$ Hz), 38.01 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(\text{P,C}) = 19.6$ Hz), 31.62 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{P,C}) = 14.2$ Hz); ^{31}P -NMR (121.4 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = -26.50$; MS: m/z 434 (M^+). – **3b:** IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1957$ (s), 1887 (s, br) cm^{-1} ; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 9.50$ (d, 1H ; 5-H), 7.91 , 7.89 (je d, je 2H ; 8,9,10-H),

OH), 7.66 (m, 2H; 6,7-H), 4.30 (dq, 1H; OCH), 4.09 (dq, 1H; OCH), 1.58 (t, 3H; CH₃CH₂O), 1.57 (d, 9H; C(CH₃)₃); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): δ = 233.67 (C=O), 153.72 (C-2, ¹J(P,C) = 68.2 Hz), 115.12 (C-4, ¹J(P,C) = 60.4 Hz), 133.90, 133.70, 131.11, 131.09, 130.17, 129.41, 129.17, 128.60, 123.34, 100.89, 97.94 (C-1, C-4a-C-10a), 70.15 (OCH₂, ¹J(P,C) = 35.3 Hz), 38.03 (C(CH₃)₃, ²J(P,C) = 19.4 Hz), 31.46 (C(CH₃)₃, ¹J(P,C) = 14.3 Hz), 15.20 (CH₃CH₂O, ⁴J(P,C) = 4.0 Hz); ³¹P-NMR (CD₃COCD₃): δ = -24.77; MS: m/z 448 (M⁺).

4: Eine Lösung von 2 mmol **3b** in 40 mL Ether wird unter einem Druck von 30 bar CO 14 h auf 70°C erwärmt. Man entfernt das Lösungsmittel und sublimiert anschließend am Hg-Vakuum bei 20°C das praktisch quantitativ entstandene Hexacarbonylchrom ab. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (10°C, Ether/Pentan als Eluens) und Umkristallisation (Pentan/CH₂Cl₂) liefern gelbe Kristalle. Ausbeute: 95%. ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 9.80 (d, 1H; 5-H), 8.39 (d, 1H; 10-H), 7.88 (m, 3H; 8,9-H, OH), 7.61 (m, 2H; 6,7-H), 4.48 (q, 2H; OCH₂), 1.71 (t, 3H; CH₃CH₂O), 1.68 (d (⁴J(P,H)), 9H; C(CH₃)₃); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): δ = 188.74 (C-2, ¹J(P,C) = 46.6 Hz), 153.97 (C-4, ¹J(P,C) = 47.5 Hz), 149.71, 133.70, 130.57, 129.43, 129.23, 129.16, 128.43, 127.46, 127.29, 122.99, 122.92 (C-1, C-4a-C-10a), 68.61 (OCH₂, ¹J(P,C) = 39.3 Hz), 38.94 (C(CH₃)₃, ²J(P,C) = 23.7 Hz), 31.04 (C(CH₃)₃, ³J(P,C) = 15.4 Hz), 15.39 (CH₃CH₂O, ⁴J(P,C) = 4.1 Hz); ³¹P-NMR (CD₃COCD₃): δ = 125.80; MS: m/z 312 (M⁺).

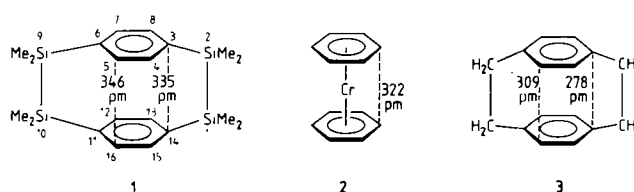
Eingegangen am 23. Dezember 1987 [Z 2557]

- [15] a) W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6227; b) J. C. J. Bart, J. J. Daly, *Angew. Chem.* 80 (1968) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 811.
[16] Bisher sind nur wenige kondensierte Phosphaarene beschrieben. Übersicht: G. Märkl in: *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie (4. Aufl.), Band E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 72 ff.

(Octamethyltetrasila-η¹²-[2.2]paracyclophan)chrom – Herstellung, Struktur und Eigenschaften**

Von Christoph Elschenbroich*, James Hurley, Werner Massa und Gerhard Baum

Das erste, nur durch Heteroatome verbrückte [2.2]Paracyclophan – die Verbindung 1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl-1,2,9,10-tetrasila[2.2]paracyclophan **1** – konnte erst im Jahre 1986 hergestellt werden^[2]. Während in [2.2]Paracyclophan **3** die Interringabstände deutlich kürzer sind als die entsprechende Distanz in Bis(η⁶-benzol)chrom **2**, sind sie in **1** größer als in **2**. Nachdem es möglich ist, ein



Chromatom in den Innenraum von **3** durch Cokondensation (CK) einzubauen^[3], interessierte uns auch die *endo*-Koordination eines Übergangsmetalls in **1** (Komplex **5**). Die geringe Verfügbarkeit von **1** ließ jedoch dessen Aufbau in einer Templatreaktion aussichtsreicher erscheinen, zumal die Knüpfung der beiden Si-Si-Bindungen in einer Bis(disilyl-η⁶-aren)metall-Vorstufe von geringerer Kompressionsspannung begleitet sein sollte als im Fall der freien Arene (der Interringabstand im Komplex unterschreitet die Summe der van-der-Waals-Abstände der freien Arene).

Wie wir nun fanden^[4], sind die für die Synthese von **5** erforderliche Vorstufe **4** sowie die zur Herstellung des nur einfachen, mit einer Tetramethyldisilan-Einheit verbrückten Komplexes **7** dienende Verbindung **6** durch Metallatom-Ligand-Cokondensation in vergleichsweise guten Ausbeuten zugänglich. Dechlorierende Kupplung mit Lithium/Naphthalin in Dimethoxyethan (DME) führt zu den Komplexen (1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl-1,2,9,10-tetrasila-η¹²-[2.2]paracyclophan)chrom **5** bzw. (1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-di(η⁶-phenyl)disilan)chrom **7**. Tabelle 1 enthält charakteristische Daten der Verbindungen 4–7.

Die Komplexe **5** (rote Rhomben) und **7** (braune Nadeln) zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität aus: **5** schmilzt unzersetzt bei 310–314°C, und das EI-Massenspektrum (70 eV) weist neben dem Molekülpeak (100%) und dem Peak für ⁵²Cr (12%) keine Fragmente mit *I* > 10% auf. Die Redoxpotentiale der Paare Neutralkomplex/Radikalkation sind, relativ zu dem von Bis(benzol)chrom (*E*_{1/2} = 0.675 V), nur unwesentlich verschoben. Die ESR-Kopplungskonstanten *a*(⁵³Cr) für **5**^{•+} und **7**^{•+} sind klei-

- [1] K. H. Dötz, R. Noack, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 302.
[2] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; b) optimierte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
[3] a) W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 900; b) W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1809 sowie frühere Arbeiten dieser Serie.
[4] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; b) P. B. Hitchcock, M. J. Mah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; c) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) C35; d) R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 908; e) A. R. Barron, A. H. Cowley, *ibid.* 99 (1987) 956 bzw. 26 (1987) 907; f) M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C35.
[5] Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; b) K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 9; c) K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *ibid.* 334 (1987) 57; d) K. H. Dötz in H. tom Dieck, A. de Meijere (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1988, S. 85.
[6] Neuere Beispiele: a) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* 41 (1985) 5797; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. D. Wulff, A. Zask, *ibid.* 41 (1985) 5803; c) W. D. Wulff, P.-C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. Y. Yang, S. R. Gilbertson, *ibid.* 41 (1985) 5813; d) A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5823; e) K. H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1158.
[7] ³¹P-NMR: δ = -4.3; J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2541.
[8] a) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 187; b) bei der regiospezifischen [3+2]-Cycloaddition von 1,3-Dipolen an **2** wird eine überwiegend elektronische Stereokontrolle angenommen, siehe z. B. [2b].
[9] Vgl. K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 177.
[10] K. W. Muir, G. Ferguson, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B* 1968, 467.
[11] Kristallstrukturdaten von **3a**: Raumgruppe P2₁/c, a = 10.334(3), b = 11.834(1), c = 16.445(2) Å, β = 102.33°, Z = 4. Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Enraf-Nonius), MoKα-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω-Scans, θ = 2–25°, 3766 gemessene Reflexe. Lösung mit direkten Methoden, Verfeinerung zu R = 0.030 für 2679 unabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome „reitend“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52863, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[12] H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1148.
[13] K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2033.
[14] a) G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem.* 83 (1971) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 512; b) G. Huttner, O. S. Mills, *Chem. Ber.* 105 (1972) 301.

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, M. Phil. J. Hurley, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Metall-π-Komplexe von Benzolderivaten, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. H. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. Wir danken Dipl.-Chem. M. Wünsch für cyclovoltammetrische Messungen. – 31. Mitteilung: [1].