

**2,3-Dihydrothiazol-2-yliden**

Günther Maier,\* Jörg Endres und  
Hans Peter Reisenauer

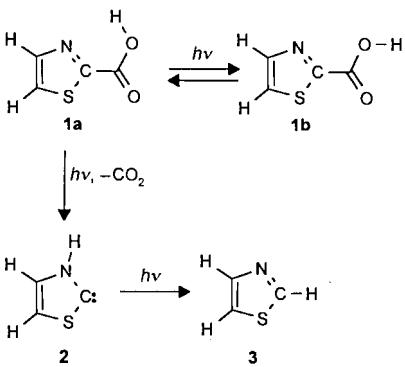
Professor Peter Welzel zum 60. Geburtstag gewidmet

Will man unter Normalbedingungen nicht faßbare Substanzen untersuchen, gibt es dazu vor allem zwei Wege: Entweder erhöht man durch sterisch anspruchsvolle Substituenten ihre kinetische Stabilität, oder man greift auf die Matrixisolation zurück. Die erstgenannte Methode ist bei nucleophilen Carbänen von Arduengo et al.<sup>[1a,c]</sup> bereits mit großem Erfolg angewandt worden, wobei sich aber nachträglich ergeben hat, daß zumindest bei den „Imidazolylidenen“ die sterische Hinderung von untergeordneter Bedeutung ist.<sup>[1b]</sup> Das zweite Verfahren, welches sogar geeignet sein sollte, die unsubstituierten Stammverbindungen zu fassen und die experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen zu vergleichen, war bei dieser Verbindungsklasse bisher nicht eingesetzt worden.

Als Zielmolekül haben wir das 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden **2** ausgesucht. Zum einen ist dieses Ringsystem exemplarisch für die nucleophilen Carbene, ist es doch – wie Breslow<sup>[2]</sup> schon vor fast vierzig Jahren gezeigt hat – das für die Wirkung von Vitamin B<sub>1</sub> verantwortliche Strukturelement.<sup>[3]</sup> Hinzu kommt, daß die katalytische Aktivität des Systems Thiazoliumsalz/2,3-Dihydrothiazol-2-yliden auch von technischem Interesse ist.<sup>[4]</sup> Zum anderen haben bei der derzeitigen Renaissance der nucleophilen Carbene<sup>[5]</sup> 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene nur eine untergeordnete Rolle gespielt. So sind die neuen stabilen Carbene vom Wanzlick/Arduengo-Typ Derivate des Imidazols<sup>[1a,b]</sup>, Imidazolins<sup>[1c]</sup> oder 1,2,4-Triazols.<sup>[6]</sup> Erst in diesem Jahr haben Arduengo et al.<sup>[7]</sup> auch über die Synthese eines stabilen Dihydrothiazol-2-yliden-Derivats berichtet.

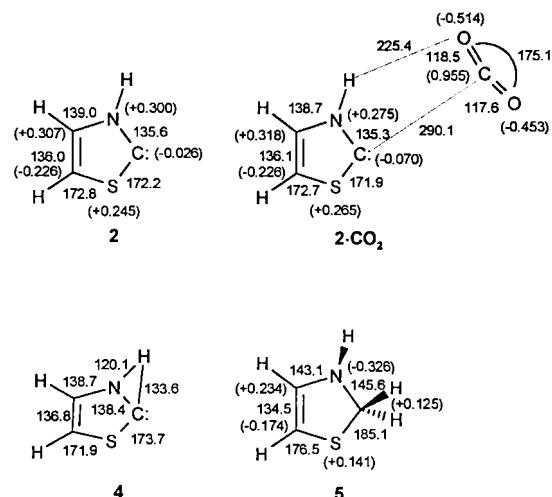
Für die Matrixisolation des unsubstituierten 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidens **2** sind die gängigen Methoden zur Darstellung nucleophiler Carbene (Deprotonierung der entsprechenden H-Salze) nicht geeignet. Besonders günstig wäre eine Vorstufe, aus der sich **2** durch Bestrahlung direkt in der Matrix erzeugen ließe. Eine solche Substanz ist die Thiazol-2-carbonsäure **1**.<sup>[8]</sup> Wie ein Vergleich des experimentellen IR-Spektrums von matrixisolierter Säure **1** mit berechneten [BLYP/6-31G(d)] IR-Spektren zeigt, liegt **1** als Gemisch der beiden Rotamere **1a** und **1b** vor. Gemäß den Rechnungen<sup>[9]</sup> ist **1a** um 1.0 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber **1b** bevorzugt. Dementsprechend sind auch im experimentellen Spektrum die Banden von **1a** deutlich intensiver.

Rechnungen geben auch Auskunft über die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Zielmoleküls **2** selbst, so-



[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. J. Endres, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Telefax: Int. + 641/99-34309

wie über die Chance, dieses in einer Matrix isolieren zu können. Zwar ist Carben **2** um 34.0 kcal mol<sup>-1</sup> [MP4SDTQ(fc)/6-31G(d)/MP2(fc)/6-31G(d)-Rechnung] instabiler als das isomere Thiazol **3**, beim Übergang **2** → **3** via Übergangszustand **4** sind aber immerhin 42.3 kcal mol<sup>-1</sup> zu überwinden. Wie das von Apeloig, Schwarz et al.<sup>[10]</sup> theoretisch intensiv analysierte 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden ist auch **2** planar. Im Gegensatz dazu ist im 2,3-Dihydrothiazol **5** das Stickstoffzentrum pyramidalisiert. Die für **2** berechneten Abstände und Ladungen (Schema 1) sprechen für einen partiellen „aromatischen“ Charakter



Schema 1. Berechnete [MP2(fc)/6-31G(d)] Abstände [pm] und Ladungen (nach Mulliken, Ladungen der H-Atome sind in die Ladungen der Schweratome einbezogen) von Carben **2** ( $C_2$ ), Komplex **2**· $\text{CO}_2$  ( $C_3$ ), Übergangszustand **4** ( $C_4$ ) und Dithiothiazol **5** ( $C_5$ ).

(die C=C-Bindung in **2** ist länger als die in **5**, die anderen Ringbindungen sind in **2** kürzer als in **5**; das Carben-Kohlenstoffatom trägt mehr negative, das Stickstoff- wie das Schwefelatom mehr positive Ladung) und stimmen in ihrer Tendenz, zumindest was das Segment N-C-S angeht, mit den von Arduengo et al. bei hochsubstituierten Derivaten gefundenen Werten<sup>[17]</sup> überein.

Wird das Gemisch **1a/1b** in einer Argon-Matrix bei 10 K kurz (5–20 min) mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt, so nehmen die Bandenintensitäten von **1b** zu, während die von **1a** geringer werden. Bei längerer Bestrahlung (2 h) entsteht unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  (starke Bande bei  $\tilde{\nu} = 2332.6 \text{ cm}^{-1}$ ) eine neue Verbindung, die wegen einer intensiven Absorption bei  $3410.9 \text{ cm}^{-1}$  eine N-H-Gruppierung enthalten muß (Tabelle 1). Bei Verwendung von deuteriertem **1** ( $\text{CO}_2\text{D}$ ) wird die Bande wie erwartet nach  $2521.9 \text{ cm}^{-1}$  verschoben (Tabelle 2). Allein diese Beobachtungen lassen wenig Zweifel daran, daß aus **1** durch  $\text{CO}_2$ -Eliminierung das gesuchte Dihydrothiazol-2-yliden **2** entstanden ist. Bei weiterer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 250–420 nm (insgesamt 70 h) nehmen die Absorbtionen von **2** wieder ab. Gleichzeitig entstehen die bekannten Banden von Thiazol **3**. Die Photoisomerisierung **2** → **3** erlaubt es, das in Abbildung 1a dargestellte Differenzspektrum anzugeben. Die Gegenüberstellung mit dem MP2(fc)/6-31G(d)-berechneten IR-Spektrum von **2** (Abb. 1c) zeigt oberhalb von  $700 \text{ cm}^{-1}$  eine gute Übereinstimmung im Rahmen der für dieses Rechenverfahren üblichen Abweichung von ca. 5%. Im Bereich zwischen 700 und  $500 \text{ cm}^{-1}$  beobachten wir im Gegensatz zum berechneten Spektrum, das hier keine intensiven Banden erwarten läßt, drei recht starke Absorbtionen. Ihre Deutung hat ein Experiment mit dem <sup>13</sup>COOH-markierten Edukt **1** erbracht. Nach der Photospaltung sollte die Markierung ausschließlich im  $\text{CO}_2$ -

Tabelle 1. Beobachtete IR-Absorptionen (Argon-Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) von 2,3-Dihydrothiazol-2-yliedern (**2** · CO<sub>2</sub>) und berechnetes [MP2(fc)/6-31G(d)] Schwingungsspektrum von **2** · CO<sub>2</sub>. Die fünf Schwingungen bei Wellenzahlen unter 200 cm<sup>-1</sup> sind nicht aufgeführt.

			$\tilde{\nu}_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{exp}}$ ) [a]	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}/\text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{ber}}$ ) [b]
$v_1$	A'	NH str.	3410.9 (81) <sup>13</sup> C: 3410.9	3594 (100) <sup>13</sup> C: 3594
$v_2$	A'	CH str.	— —	3327 (1) <sup>13</sup> C: 3327
$v_3$	A'	CH str.	— —	3296 (2) <sup>13</sup> C: 3296
$v_4$	A'	CO <sub>2</sub> str.	2332.6 <sup>13</sup> C: 2275.2	2442 <sup>13</sup> C: 2372
$v_5$	A'	NCC str.	1572.8 (9) —	1583 (14) <sup>13</sup> C: 1583
$v_6$	A'	NH (ip) bend.	1389.7 (58) <sup>13</sup> C: 1389.2	1449 (40) <sup>13</sup> C: 1449
$v_7$	A'	NC str. + NH (ip) bend.	1301.1 (7) <sup>13</sup> C: 1300.7	1359 (7) <sup>13</sup> C: 1359
$v_8$	A'	CO <sub>2</sub> str.	— —	1332 (3) <sup>13</sup> C: 1332
$v_9$	A'	NC str. + NH (ip) bend.	1208.3 (20) <sup>13</sup> C: 1208.4	1289 (37) <sup>13</sup> C: 1289
$v_{10}$	A'	CH (ip) bend.	1118.8 (7) —	1136 (3) <sup>13</sup> C: 1136
$v_{11}$	A'	ring (ip) bend.	1029.6 (8) <sup>13</sup> C: 1030.6	1092 (7) <sup>13</sup> C: 1092
$v_{12}$	A'	ring (ip) bend.	876.5 (3) <sup>13</sup> C: 876.3	908 (4) <sup>13</sup> C: 907
$v_{13}$	A'	ring (ip) bend.	833.8 (9) <sup>13</sup> C: 834.1	875 (18) <sup>13</sup> C: 875
$v_{20}$	A''	NH (oop) bend.	751.5 (100) <sup>13</sup> C: 750.9	831 (90) <sup>13</sup> C: 831
$v_{21}$	A''	CH (oop) bend.	— —	810 (4) <sup>13</sup> C: 810
$v_{14}$	A'	CS str.	— —	756 (3) <sup>13</sup> C: 756
$v_{22}$	A''	CH (oop) bend.	716.8 (95) <sup>13</sup> C: 716.1	723 (57) <sup>13</sup> C: 723
$v_{23}$	A''	CO <sub>2</sub> (oop) bend.	666.1 (28) <sup>13</sup> C: 646.8	642 (23) <sup>13</sup> C: 623
$v_{15}$	A'	ring (ip) bend. + CO <sub>2</sub> (ip) bend.	626.4 (47) <sup>13</sup> C: 622.5	639 (10) <sup>13</sup> C: 639
$v_{16}$	A'	CO <sub>2</sub> (ip) bend.	614.8 (42) <sup>13</sup> C: 601.4	599 (98) <sup>13</sup> C: 584
$v_{24}$	A''	ring (oop) bend.	— —	589 (3) <sup>13</sup> C: 589
$v_{25}$	A''	ring (oop) bend.	473.4 (3) —	483 (9) <sup>13</sup> C: 483

[a] Normiert auf die Bande bei 751.5 cm<sup>-1</sup>. [b] Normiert auf die Bande bei 3594 cm<sup>-1</sup>.

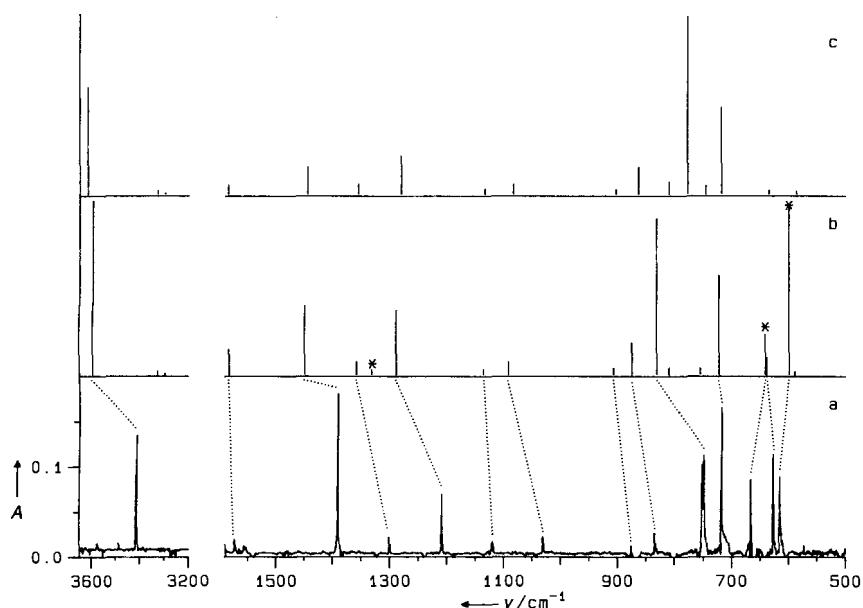


Tabelle 2. Beobachtete IR-Absorptionen (Argon-Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) von deuterierterem 2,3-Dihydrothiazol-2-yliedem ([D<sub>1</sub>]2 · CO<sub>2</sub>) und berechnetes [MP2(fc)/6-31G(d)] Schwingungsspektrum von [D<sub>1</sub>]2 · CO<sub>2</sub>. Die fünf Schwingungen bei Wellenzahlen unter 200 cm<sup>-1</sup> sind nicht aufgeführt.

			$\tilde{\nu}_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}/\text{cm}^{-1}$
$v_1$	A'	CH str.	—	3327
$v_2$	A'	CH str.	—	3296
$v_3$	A'	ND str.	2521.9	2638
$v_4$	A'	CO <sub>2</sub> str.	2341.7	2441
$v_5$	A'	NCC str.	—	1564
$v_6$	A'	CNC str.	1293.9	1378
$v_7$	A'	CH (ip) bend.	1284.1	1353
$v_8$	A'	CO <sub>2</sub> str.	—	1332
$v_9$	A'	CH (ip) bend.	1093.1	1141
$v_{10}$	A'	CH (ip) bend.	1069.3	1122
$v_{11}$	A'	ND (ip) bend.	933.2	980
$v_{12}$	A'	ring (ip) bend.	868.4	900
$v_{13}$	A'	ring (ip) bend.	816.7	858
$v_{20}$	A''	CH (oop) bend.	—	811
$v_{14}$	A'	CS (ip) bend.	—	747
$v_{21}$	A''	CH (oop) bend.	716.9	723
$v_{22}$	A''	CO <sub>2</sub> (oop) bend. + ND (oop) bend.	666.1	642
$v_{15}$	A'	ring (ip) bend. + CO <sub>2</sub> (ip) bend.	625.6	637
$v_{23}$	A''	ND (oop) bend.	586.9	625
$v_{16}$	A'	CO <sub>2</sub> (ip) bend.	613.5	600
$v_{24}$	A''	ring (oop) bend.	542.6	574
$v_{25}$	A''	ring (oop) bend.	473.2	482

Fragment enthalten sein und zu entsprechenden Verschiebungen der zugehörigen Banden führen. Der Versuch zeigte, daß alle Banden oberhalb von 700 cm<sup>-1</sup> keine Isotopenverschiebung aufweisen. Zwei der fraglichen drei Banden unterhalb von 700 cm<sup>-1</sup> zeigen eine deutliche Verschiebung um 19.3 bzw. 13.4 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen. Es muß sich also um CO<sub>2</sub>-Beugeschwingungen handeln. Die dritte Bande bleibt aber fast lagekonstant (Verschiebung um 4 cm<sup>-1</sup>). Sie röhrt wahrscheinlich von einer Ringschwingung her, die geringfügig mit einer CO<sub>2</sub>-Beugeschwingung gekoppelt ist. Das CO<sub>2</sub>, das nach der Photolyse im gleichen Matrixkäfig mit **2** verbleibt, liegt demnach komplexiert mit **2** vor. Deshalb spaltet das im freien CO<sub>2</sub> doppelt entartete Energieniveau der Beugeschwingung auf, und wir beobachten anstelle einer Bande zwei: Eine In-plane-(666.1 cm<sup>-1</sup>) und eine Out-of-plane-Schwingung (614.8 cm<sup>-1</sup>).

Die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit **2** ist offensichtlich stärker, als die mit dem im weiteren Belichtungsverlauf entstehenden Thiazol **3**. Liegt vollständig Thiazol **3** vor, ist nur eine verbreiterte Bande für die CO<sub>2</sub>-Beugeschwingung (662.2 cm<sup>-1</sup>) zu registrieren. Rechnerisch [MP2(fc)/6-31G(d)] läßt sich ein CO<sub>2</sub>-Komplex von **2** mit der in Schema 1 dargestellten Geometrie finden. Das für **2** · CO<sub>2</sub> berechnete IR-Spektrum (Abb. 1 b) gibt das Bandenmuster oberhalb von 700 cm<sup>-1</sup>, die Aufspaltung der CO<sub>2</sub>-Beugeschwingung und auch die <sup>13</sup>C-Ver-

Abb. 1. Berechnete [MP2(fc)/6-31G(d)] Spektren und experimentelles IR-Spektrum von 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden **2**. a) Differenzspektrum (Argon-Matrix, 10 K) der photochemischen Umwandlung von **2** → **3**; b) berechnetes Spektrum von Komplex **2** · CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-Banden sind mit einem Stern markiert); c) berechnetes Spektrum von unkomplexiertem Carben **2**.

schiebungen zufriedenstellend wieder. Die Orientierung des  $\text{CO}_2$ -Liganden an **2** ist sowohl das Resultat einer H-Brücke als auch einer Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen Carbén-Kohlenstoffatom und dem positivierten Kohlenstoffatom des Kohlendioxids. Die Stabilisierungsenergie beträgt laut Rechnung 5.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Der Komplex **2** ·  $\text{CO}_2$  kann als Modell für die bekannte katalytische Wirkungsweise von 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidenen bei Benzoinkondensationen aliphatischer Aldehyde angesehen werden, offenbart er doch sowohl die nucleophilen als auch die elektrophilen Eigenschaften von **2**.

Die *thermische* Decarboxylierung von Thiazolcarbonsäure **1** unter Bildung von Thiazol **3** ist schon lange bekannt.<sup>[11, 12]</sup> Angesichts der berechneten, relativ hohen Aktivierungsenergie für die Umwandlung von **2** in **3** könnte auch durch Blitzthermolyse von **1a** erzeugtes Carbén **2** genügend langlebig sein, um nach sofortigem Abschrecken in einer Matrix isoliert werden zu können. Bei entsprechenden Versuchen haben wir aber nur das stabile Endprodukt **3** gefunden. Dennoch ist davon auszugehen, daß primär das Carbén **2** entstanden ist. Wir prüfen zur Zeit, ob sich die für **2** gefundene Synthese auf andere heterocyclische Carbonsäuren übertragen läßt.<sup>[13]</sup>

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß *photochemisch* gewonnenes 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden **2** schon beim Aufwärmern der Matrix auf 60 K, wobei das Argon vollständig verdampft, in Thiazol **3** übergeht. Es ist davon auszugehen, daß unter diesen Bedingungen die Isomerisierung **2** → **3** nicht *intramolekular* über Übergangszustand **4** ( $E_A = 42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), sondern durch eine *intermolekulare* Wasserstoff-Übertragung zwischen zwei Molekülen von **2** erfolgt.

Eingegangen am 27. Januar 1997 [Z 10035]

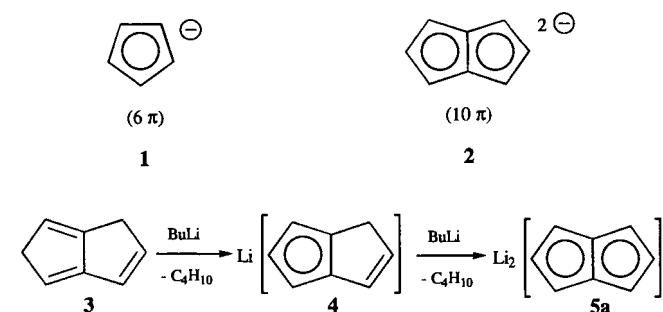
**Stichworte:** Carbene · Decarboxylierungen · Heterocyclen · Matrixisolierung · Photochemie

- [1] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; c) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *ibid.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [2] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [3] Zusammenfassung: R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 863–876.
- [4] J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrke, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61–83. Wir danken Dr. Teles, Ludwigshafen, für Anregungen und Diskussionen.
- [5] Zusammenfassungen über nucleophile Carbene: a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–80; b) M. Regitz, *ibid.* **1991**, *103*, 691–693 bzw. **1991**, *30*, 674–676; *ibid.* **1996**, *108*, 791–794 bzw. **1996**, *35*, 725–728; c) C. Köcher, W. A. Herrmann, *ibid.* **1997**, *109*, im Druck bzw. **1997**, *36*, im Druck; d) siehe auch Lit. [6, 7].
- [6] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsic, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [7] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Reueil* **1997**, 365–374; dort auch Zusammenfassung über 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene. Wir danken Dr. Arduengo für die Zusendung des Manuskripts dieser Publikation.
- [8] Darstellung: P. E. Iversen, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 694–695.
- [9] Gaussian 94, Revision B.1; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA **1995**.
- [10] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038, zit. Lit.
- [11] H. Erlenmeyer, C. J. Morel, *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 1073–1077.
- [12] H. Schenkel, M. Schenkel-Rudin, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 924–929.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (eingegangen am 16. April 1997): Inzwischen ist gezeigt worden, daß **2** auch in der Gasphase erzeugt und massenspektrometrisch identifiziert werden kann (G. A. McGibbon, J. Hruscarenak, D. J. Lavator, H. Schwarz, J. K. Terlouw, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 232–236).

## An ein einzelnes Metallatom $\eta^8$ -koordiniertes Pentalen am Beispiel einkerniger Vanadiumkomplexe – ein neuer Koordinationstyp in der Organometallchemie

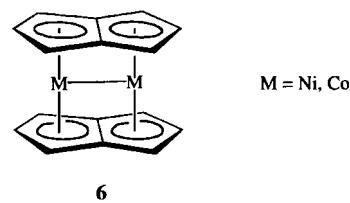
Klaus Jonas,\* Barbara Gabor, Richard Mynott, Klaus Angermund, Oliver Heinemann und Carl Krüger

Zwischen der Entdeckung des Cyclopentadienid-Anions **1** durch Thiele<sup>[11]</sup> und der Entdeckung des sich aus zwei fünfgliedrigen Kohlenstoffringen aufbauenden, bicyclischen Pentalen-Dianions **2** liegt eine Zeitspanne von sechs Jahrzehnten. 1962 stellten Katz et al. das Dianion **2** in Form seines Dilithiumsalzes **5a** durch doppelte Deprotonierung des 1,5-Dihydropentalens **3**<sup>[2, 3, 4a]</sup> mit Butyllithium her (Schema 1).<sup>[4d]</sup> In diese Zeit fällt



Schema 1. Bildung des Pentalen-Dianions durch doppelte Deprotonierung von 1,5-Dihydropentalen.

auch die Synthese der ersten Pentalen-Übergangsmetall-Komplexe. Das aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{Li}[\text{C}_8\text{H}_7]$  **4** synthetisierte Ferrocendervat Bis(dihydropentalenyl)eisen kann nach Katz et al. durch Metallierung mit *tert*-Butyllithium in das anionische Ferrocendervat  $\text{Li}[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_7)]$  sowie in  $\text{Li}_2[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{Fe}]$  überführt werden.<sup>[5]</sup> Die Reaktion von  $[\text{NiCl}_2(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$  sowie von  $\text{CoCl}_2$  mit **5a** liefert hingegen zweikernige Übergangsmetallkomplexe der Zusammensetzung  $[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{M}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ; Ausbeuten 4–10%), für die eine Zweikern-Sandwichstruktur gemäß **6** vorgeschlagen wurde (Schema 2).<sup>[6]</sup>



Schema 2. Vorgeschlagene Struktur für  $[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{Ni}_2]$  und  $[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{Co}_2]$ .

In ihrer Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesichert sind der aus **5a** und Allylnickelchlorid erhältliche Dinickelkomplex  $[(\mu\text{-C}_8\text{H}_6)_2\{\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_2]$ <sup>[7]</sup> sowie die aus **5a** und  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{acac})]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ; acac = Acetylacetonat) hergestellten Zweikernkomplexe  $[(\mu\text{-C}_8\text{H}_6)(\text{CoCp}^*)_2]$  und  $[(\mu\text{-C}_8\text{H}_6)_2\text{Co}_2]$ .

[\*] Prof. Dr. K. Jonas, B. Gabor, Dr. R. Mynott, Dr. K. Angermund, Dr. O. Heinemann, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2980  
E-mail: jonas@mpi-muelheim.mpg.de