

Übergangsmetallkomplexe von Diazenen

XXXIV^{*}. 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzole und 2,3-Dihydrocinnoline durch cobaltkatalysierte, zweifache Addition von Tolan an Azobenzolderivate

Günther Halbritter, Falk Knoch, Horst Kisch^{*}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen, Deutschland

Eingegangen den 23. September 1994

Abstract

Addition of $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ or $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ to a melt of diphenylacetylene and an azobenzene derivative at 85°C in dependence on the substitution pattern affords 2,6-di(*trans*-stilbenyl)azobenzenes and 2,3-dihydrocinnolines. The reaction is catalytic and regioselective. When 3,5-dihalogenazobenzenes are employed, the product structure suggests that the intermediate *ortho*-metalation occurs via nucleophilic attack of the cobalt-centre. The dark-red 2,3-dihydrocinnolines are photochromic as indicated by short irradiation of their diluted solutions which induces ring-opening to give 2,6-di(*trans*-stilbenyl)azobenzenes. These cyclize back to the 2,3-dihydrocinnolines upon standing in the dark for some minutes at room temperature. The structures of all new compounds were determined by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Die Zugabe von $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ oder $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ zu einer Schmelze aus Diphenylacetylen und verschiedenen Azobenzolderivaten bei 85°C liefert in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolderivate oder 2,3-Dihydrocinnoline. Die Reaktion verläuft katalytisch und regioselektiv. Bei Einsatz von 3,5-Dihalogenazobenzolen deutet die Produktstruktur darauf hin, daß die intermediäre Orthometallierung durch das Cobaltzentrum nukleophil erfolgt. Die tiefroten 2,3-Dihydrocinnoline sind photochrom, ihre verdünnten Lösungen reagieren beim kurzzeitigen Belichten unter Ringöffnung zu den orangen 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolen, die bei Raumtemperatur binnen weniger Minuten wieder zyklisieren. Die Strukturen der Verbindungen werden anhand von Röntgenstrukturanalysen belegt.

Keywords: Diazenes; Transition metal complexes; X-ray structure; Cobalt; Alkyne

1. Einleitung

Die direkte Synthese von Heterocyclen durch Umsetzung von 1,2-Diazenen ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$) mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen gelingt nur, wenn das Diazen in α, α' -Stellung durch elektronenziehende Gruppen substituiert ist [2] oder als intramolekulare Variante, wenn die $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{N}=\text{N}$ -Bindungen in einem Molekül

parallel angeordnet sind [3]. Um auch die leicht zugänglichen 1,2-Diaryldiazen (Azobenzole) in der Heterocyclensynthese einsetzen zu können, müssen sie in der Regel durch Übergangsmetalle aktiviert werden. So können Indazolinone und Chinazolinindione durch Reaktion von Azobenzol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Oktacarbonyldicobalt dargestellt werden [4], während der Einsatz von Isonitrilen anstelle von Kohlenmonoxid zu Iminoindazolinonen führt [5]. Ersetzt man in ersterer Reaktion das Oktacarbonyldicobalt durch Cyclopentadienyldicarbonylcobalt, so entstehen Benzimidazolinone [6]. Benzimida-

^{*} XXXIII. Mitteilung siehe Lit. [1]. Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

Tabelle 1

Kristallographische Daten von **2c**, **3b**, **3h**, und **3f** und Angaben zu den Stukturbestimmungen [32]

	2c	3b	3h	3f
Formel	C ₄₀ H ₂₈ Cl ₂ N ₂	C ₄₄ H ₃₈ N ₂	C ₄₂ H ₁₄ F ₂₀ N ₂	C ₃₁ H ₃₀ N ₂
Molekulargewicht	607.5	594.8	926.6	430.6
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
<i>a</i> [pm]	1030.6(4)	1224.5(2)	1236.4(2)	1103.1(3)
<i>b</i> [pm]	1245.8(6)	1290.2(3)	1315.3(4)	1123.9(3)
<i>c</i> [pm]	1264.6(5)	1296.6(2)	1289.9(3)	1189.3(3)
α [°]	94.56(3)	103.64(2)	110.10(2)	110.04(2)
β [°]	90.62(3)	102.82(2)	111.71(2)	114.01(2)
γ [°]	101.42(3)	113.38(2)	99.77(2)	92.75(2)
Zellvolumen [pm ³]	1586(1)	1708(1)	1854(1)	1235(1)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>d</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1.27	1.16	1.66	1.16
μ	2.34	0.67	1.68	0.67
Meßtemperatur [K]	293	293	293	293
Kristallgröße [mm ³]	0.7 0.3 0.2	0.6 0.5 0.5	0.5 0.4 0.3	0.8 0.6 0.5
Farbe	rot	orange	rotbraun	orange
2 θ -Meßbereich [°]	3–54	3–54	3–54	3–54
Scangeschw. [°/min]	3–30	3–30	3–30	3–30
Gemessene Reflexe	7608	7672	11952	8401
Unabhängige Reflexe	6964	7440	8143	5421
Beobachtete Reflexe	2132	2203	2997	3263
<i>R</i> ; <i>R</i> _w [%]	4.8; 4.0	6.3; 5.2	4.7; 4.0	6.4; 5.5
Zahl der Parameter	397	415	577	298

zolderivate werden auch in Umsetzungen zwischen Azobenzol und Aminen oder Alkoholen erhalten, wobei Rutheniumtrichlorid und Kohlenmonoxid als Katalysatorsystem fungieren [7]. Auch Diazenkomplexe können zur Synthese heterocyclischer Systeme genutzt werden. So reagiert (pap)Co(CO)₃ (pap = (Phenyl-azo)phenyl) mit Hexafluorbutin-2 zunächst zu einem Additionsprodukt, aus dem ein N-Anilinochinolin abgespalten werden kann [8]. Bei der Umsetzung mit elektronenarmen Alkenen entstehen orthovinylierte

Azobenzole [9]. [Pd(pap)L₂]₂ (L = Cl, OAc) reagiert mit Tolan und AgBF₄ unter Bildung von Cinnoliniumsalzen [10]. Cp^{*}M(pap)(CO)_n (M = Fe, Ru, *n* = 1 und

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **2c**

Bindungsabstände			
N(1)–N(2)	119.5(10)	C(21)–C(3)	153.3(9)
N(1)–C(10)	150.0(12)	C(1)–C(2)	131.1(11)
N(2)–C(20)	150.6(12)	C(1)–C(30)	149.1(14)
C(14)–C(17)	148.0(15)	C(2)–C(40)	152.5(14)
C(12)–C(16)	148.6(14)	C(3)–C(4)	129.1(13)
C(25)–C(2)	152.9(10)	C(3)–C(50)	153.4(15)
C(24)–C(27)	149.9(8)	C(4)–C(60)	149.4(13)
C(22)–C(26)	153.3(9)		
Bindungswinkel			
N(2)–N(1)–C(10)	112.5(7)	N(2)–C(20)–C(21)	124.4(6)
N(1)–N(2)–C(20)	107.9(7)	C(25)–C(20)–C(21)	122.7(8)
N(1)–C(10)–C(15)	123.7(8)	C(2)–C(1)–C(30)	128.9(8)
N(1)–C(10)–C(11)	113.0(8)	C(25)–C(2)–C(1)	122.8(9)
C(15)–C(10)–C(11)	123.3(8)	C(25)–C(2)–C(40)	115.9(6)
C(24)–C(25)–C(2)	121.4(6)	C(1)–C(2)–C(40)	121.2(7)
C(20)–C(25)–C(2)	121.0(8)	C(21)–C(3)–C(4)	121.9(8)
C(22)–C(21)–C(3)	120.3(6)	C(21)–C(3)–C(50)	116.7(8)
C(20)–C(21)–C(3)	121.6(8)	C(4)–C(3)–C(50)	121.4(7)
N(2)–C(20)–C(25)	113.0(6)	C(3)–C(4)–C(60)	125.8(7)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **3b**

Bindungsabstände			
N(1)–N(2)	135.1(7)	C(14)–C(13)	134.9(9)
N(1)–C(10)	132.4(8)	C(13)–C(12)	142.2(9)
N(2)–C(2)	147.0(8)	C(13)–Cl(1)	176.0(7)
N(2)–C(20)	141.2(8)	C(12)–C(11)	136.2(9)
C(1)–C(2)	152.8(9)	C(11)–C(10)	143.8(9)
C(1)–C(15)	137.5(8)	C(11)–C(3)	151.0(9)
C(1)–C(30)	146.5(8)	C(23)–Cl(2)	175.3(7)
C(2)–C(40)	155.1(10)	C(3)–C(4)	134.3(10)
C(15)–C(14)	143.3(9)	C(3)–C(50)	150.7(10)
C(15)–C(10)	146.7(9)	C(4)–C(60)	148.0(10)
Bindungswinkel			
N(2)–N(1)–C(10)	115.7(5)	C(12)–C(13)–Cl(1)	116.5(5)
N(1)–N(2)–C(2)	120.0(4)	C(13)–C(12)–C(11)	118.7(5)
N(1)–N(2)–C(20)	115.7(5)	C(12)–C(11)–C(10)	119.9(5)
C(2)–N(2)–C(20)	124.3(5)	C(12)–C(11)–C(3)	118.8(5)
C(2)–C(1)–C(15)	113.9(5)	C(10)–C(11)–C(3)	121.3(5)
C(2)–C(1)–C(30)	120.0(5)	N(1)–C(10)–C(15)	121.7(5)
C(15)–C(1)–C(30)	126.1(6)	N(1)–C(10)–C(11)	117.0(5)
N(2)–C(2)–C(1)	104.3(5)	C(15)–C(10)–C(11)	120.4(5)
N(2)–C(2)–C(40)	112.4(5)	N(2)–C(20)–C(25)	120.7(6)
C(1)–C(2)–C(40)	114.5(5)	N(2)–C(20)–C(21)	120.2(6)
C(1)–C(15)–C(14)	125.1(5)	C(25)–C(20)–C(21)	119.1(5)
C(1)–C(15)–C(10)	117.8(5)	C(11)–C(3)–C(4)	120.3(6)
C(14)–C(15)–C(10)	117.1(5)	C(11)–C(3)–C(50)	116.5(5)
C(15)–C(14)–C(13)	119.2(5)	C(4)–C(3)–C(50)	123.1(6)
C(14)–C(13)–C(12)	124.7(6)	C(3)–C(4)–C(60)	126.5(6)
C(14)–C(13)–Cl(1)	118.8(5)		

M = Mo, $n = 2$) und Diphenylacetylen reagieren thermisch oder photochemisch zu 2,3-Diphenylindol [11]. Letzteres und N-Anilino-2,3-Diphenylindol entstehen bei der stöchiometrischen Umsetzung von Azobenzol und Tolan mit $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ [12]. Bei Einsatz des Wilkinson-Katalysators wird die Indolbildung katalytisch [1]. Im folgenden berichten wir, daß in Gegenwart von $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ eine katalytische Bildung von bisher unbekannten 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolen oder 2,3-Dihydrocinnolinen möglich ist [13].

2. Ergebnisse und Diskussion

Gibt man zu einer Schmelze aus Diphenylacetylen und Azobenzol **1a** oder seiner Derivate (**1b–1g**) bei 85°C festes $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$, entstehen unter lebhafter Gasentwicklung in Ausbeuten von über 66% orange (**2c**, **2d**, **2e**) oder rote (**3a**, **3b**, **3e**) Additionsprodukte. Die Reaktion verläuft katalytisch und regioselektiv, die Umsatzzahlen liegen im Bereich von drei bis fünfzehn.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **3h**

Bindungsabstände			
N(1)–N(2)	135.1(4)	C(13)–C(16)	149.6(11)
N(1)–C(20)	130.2(7)	C(25)–C(24)	134.4(8)
N(2)–C(3)	146.9(6)	C(25)–C(20)	144.4(5)
N(2)–C(10)	142.2(8)	C(24)–C(23)	145.9(7)
C(1)–C(2)	132.0(6)	C(23)–C(22)	134.1(5)
C(1)–C(25)	149.6(7)	C(23)–C(26)	149.0(8)
C(1)–C(30)	148.4(8)	C(22)–C(21)	143.4(8)
C(2)–C(40)	148.4(7)	C(21)–C(20)	147.6(7)
C(3)–C(4)	151.2(8)	C(35)–F(35)	133.2(7)
C(3)–C(50)	153.1(8)	C(45)–F(45)	133.6(9)
C(4)–C(21)	134.9(5)	C(55)–F(55)	134.0(5)
C(4)–C(60)	149.3(7)	C(65)–F(65)	133.6(9)
Bindungswinkel			
N(2)–N(1)–C(20)	119.2(4)	C(24)–C(23)–C(26)	117.4(3)
N(1)–N(2)–C(3)	124.4(4)	C(22)–C(23)–C(26)	122.8(5)
N(1)–N(2)–C(10)	115.4(4)	C(23)–C(22)–C(21)	122.0(5)
C(3)–N(2)–C(10)	117.5(3)	C(4)–C(21)–C(22)	125.3(5)
C(2)–C(1)–C(25)	119.1(5)	C(4)–C(21)–C(20)	117.2(5)
C(2)–C(1)–C(30)	124.0(5)	C(22)–C(21)–C(20)	117.6(3)
C(25)–C(1)–C(30)	116.9(4)	N(1)–C(20)–C(25)	118.3(4)
C(1)–C(2)–C(40)	125.4(5)	N(1)–C(20)–C(21)	122.9(3)
N(2)–C(3)–C(4)	109.7(3)	C(25)–C(20)–C(21)	118.7(5)
N(2)–C(3)–C(50)	112.9(4)	C(1)–C(30)–C(35)	123.0(5)
C(4)–C(3)–C(50)	110.3(5)	C(1)–C(30)–C(31)	122.0(6)
C(3)–C(4)–C(21)	122.6(4)	C(35)–C(30)–C(31)	115.0(5)
C(3)–C(4)–C(60)	114.4(3)	C(2)–C(40)–C(45)	123.9(6)
C(21)–C(4)–C(60)	122.8(5)	C(2)–C(40)–C(41)	119.5(5)
N(2)–C(10)–C(15)	120.7(4)	C(45)–C(40)–C(41)	116.6(5)
N(2)–C(10)–C(11)	121.2(5)	C(3)–C(50)–C(55)	124.5(3)
C(15)–C(10)–C(11)	118.1(6)	C(3)–C(50)–C(51)	120.7(5)
C(1)–C(25)–C(24)	119.7(3)	C(55)–C(50)–C(51)	114.7(5)
C(1)–C(25)–C(20)	120.5(5)	C(4)–C(60)–C(65)	121.6(6)
C(24)–C(25)–C(20)	119.7(4)	C(4)–C(60)–C(61)	121.3(5)
C(25)–C(24)–C(23)	122.0(3)	C(65)–C(60)–C(61)	117.1(5)
C(24)–C(23)–C(22)	119.8(5)		

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **3f**

Bindungsabstände			
N(1)–N(2)	133.9(4)	C(12)–C(11)	135.6(5)
N(1)–C(10)	133.6(4)	C(11)–C(10)	144.1(5)
N(2)–C(20)	143.6(4)	C(11)–C(16)	150.8(5)
N(2)–C(2)	150.7(4)	C(25)–C(28)	149.6(5)
C(15)–C(14)	144.9(5)	C(23)–C(27)	152.4(6)
C(15)–C(10)	144.6(5)	C(21)–C(26)	150.3(5)
C(15)–C(1)	136.8(5)	C(1)–C(2)	151.1(5)
C(14)–C(13)	134.3(6)	C(1)–C(30)	148.5(6)
C(13)–C(12)	143.0(5)	C(2)–C(40)	151.7(4)
C(13)–C(17)	150.5(5)		
Bindungswinkel			
N(2)–N(1)–C(10)	116.5(3)	C(10)–C(11)–C(16)	119.8(3)
N(1)–N(2)–C(20)	115.7(2)	N(1)–C(10)–C(15)	122.4(3)
N(1)–N(2)–C(2)	121.4(3)	N(1)–C(10)–C(11)	116.9(3)
C(20)–N(2)–C(2)	122.0(3)	C(15)–C(10)–C(11)	119.8(3)
C(14)–C(15)–C(10)	117.7(3)	N(2)–C(20)–C(25)	118.4(3)
C(14)–C(15)–C(1)	123.4(3)	N(2)–C(20)–C(21)	119.9(3)
C(10)–C(15)–C(1)	118.9(3)	C(25)–C(20)–C(21)	121.6(3)
C(15)–C(14)–C(13)	120.9(3)	C(15)–C(1)–C(2)	116.6(3)
C(14)–C(13)–C(12)	120.4(3)	C(15)–C(1)–C(30)	125.3(3)
C(14)–C(13)–C(17)	121.4(3)	C(2)–C(1)–C(30)	118.1(3)
C(12)–C(13)–C(17)	118.1(3)	N(2)–C(2)–C(1)	105.7(3)
C(13)–C(12)–C(11)	122.3(4)	N(2)–C(2)–C(40)	112.8(3)
C(12)–C(11)–C(10)	118.8(3)	C(1)–C(2)–C(40)	115.7(3)
C(12)–C(11)–C(16)	121.4(3)		

In Schema 1 ist die Produktbildung in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Diazenkomponente dargestellt. Zusätzlich wurden noch 2,4,6,2',4'-Pentamethylazobenzol **1f** und 3,3'-Dimethylazobenzol **1g** zu 2,3-Dihydrocinnolinen (Typ **3**) umgesetzt. Bei der Umsetzung von 4,4'-Dimethylazobenzol **1h** mit Decafluor-tolan als Alkinkomponente entsteht ebenfalls ein Produkt vom Typ **3**.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **2c** ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Unter regioselektiver Einschiebung zweier Diphenylacetylenmoleküle in die beiden *ortho*-C–H-Bindungen ist ein 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolderivat entstanden. Die Bindungslängen in **2c** zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu Azobenzol und *trans*-Stilben. Die Anwesenheit der beiden großen Stilbenylgruppen führt zu einer starken Verdrillung des Molekülgerüsts. Während der mit C10 beginnende Phenylring mit der Diazenebene N1, N2, C10, C20 lediglich einen Winkel von 7° bildet, erhöht sich dieser für den stilbenylsubstituierten Ring auf 51°. Die Ebene dieses Phenylrings steht zu den Vinylebenen C1, C2, C30, C40 bzw. C3, C4, C50, C60 in Winkeln von 90° bzw. 70°. Eine Konjugation der olefinischen und aromatischen Doppelbindungen kann daher weitgehend ausgeschlossen werden. Die Phenylringe C30–C35 und C40–C45 sind jeweils rund 30° aus der Ebene des Olefins herausgedreht und praktisch parallel zueinander. Auf der gegenüberliegenden Seite ist der aus C50–C55 gebildete Ring um 150° aus der Olefinebene,

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

2c	x	y	z	U_{eq}
N(1)	2054(5)	3307(5)	2965(5)	60(4)
N(2)	2314(5)	3105(5)	2129(5)	56(4)
C(15)	2549(7)	1631(7)	3280(6)	62(5)
C(14)	2501(7)	869(6)	3909(7)	66(5)
C(13)	2026(8)	995(7)	4789(7)	71(5)
C(12)	1591(7)	1840(7)	5070(6)	66(5)
C(11)	1631(7)	2575(7)	4452(7)	66(5)
C(10)	2091(7)	2457(6)	3570(6)	58(5)
C(16)	1093(8)	1986(7)	6011(7)	103(7)
C(17)	2913(9)	– 64(7)	3636(7)	117(7)
C(25)	1439(6)	3381(6)	406(6)	46(4)
C(24)	1237(6)	4092(7)	– 191(5)	45(4)
C(23)	1779(7)	5311(6)	346(6)	46(5)
C(22)	2572(7)	5911(6)	1480(6)	48(5)
C(21)	2749(6)	5223(6)	2117(6)	42(4)
C(20)	2185(6)	3966(7)	1563(6)	44(4)
C(26)	3249(7)	7296(6)	2028(6)	65(5)
C(27)	399(7)	3509(6)	– 1418(6)	65(5)
C(1)	– 273(7)	1248(6)	– 232(6)	61(5)
C(2)	855(7)	2009(7)	– 171(6)	55(5)
C(3)	3566(7)	5839(7)	3383(7)	62(5)
C(4)	4678(8)	5925(6)	3764(6)	67(5)
C(35)	– 915(6)	2507(6)	1117(6)	59(5)
C(34)	– 1888(8)	2608(7)	1446(6)	64(5)
C(33)	– 3138(8)	1765(8)	844(7)	73(6)
C(32)	– 3432(7)	804(8)	– 70(7)	85(6)
C(31)	– 2488(8)	640(7)	– 378(6)	71(5)
C(30)	– 1211(8)	1512(7)	186(6)	54(5)
C(45)	2967(7)	2241(6)	– 306(6)	63(5)
C(44)	3711(7)	1878(7)	– 825(7)	72(5)
C(43)	3131(9)	842(8)	– 1776(8)	80(6)
C(42)	1818(9)	174(7)	– 2207(6)	75(6)
C(41)	1057(7)	524(6)	– 1706(6)	61(5)
C(40)	1642(7)	1567(7)	– 729(6)	51(5)
C(55)	1713(8)	5854(7)	3899(6)	74(6)
C(54)	1175(8)	6324(9)	4581(9)	94(7)
C(53)	1954(12)	7358(11)	5538(10)	107(10)
C(52)	3230(11)	7876(9)	5812(8)	106(8)
C(51)	3772(8)	7410(8)	5137(8)	85(6)
C(50)	3014(9)	6358(8)	4174(7)	64(6)
C(65)	5906(8)	4806(7)	3460(6)	74(6)
C(64)	6555(9)	4406(8)	2857(9)	103(8)
C(63)	6619(8)	4604(8)	1889(8)	87(6)
C(62)	6073(7)	5222(7)	1492(6)	71(5)
C(61)	5406(7)	5634(7)	2065(7)	65(5)
C(60)	5307(6)	5431(6)	3071(6)	53(4)
3b				
N(1)	4435(5)	2418(4)	3951(4)	44(2)
N(2)	5706(5)	2698(4)	4313(4)	42(2)
C(1)	6603(6)	3045(5)	2628(4)	37(3)
C(2)	6781(6)	2477(5)	3630(4)	46(3)
C(15)	5329(6)	2809(5)	2214(5)	37(3)
C(14)	4963(6)	2934(5)	1142(5)	41(3)
C(13)	3686(7)	2595(5)	813(5)	47(3)
C(12)	2641(6)	2126(5)	1463(5)	46(3)
C(11)	2925(6)	2003(5)	2495(5)	42(3)
C(10)	4261(6)	2354(5)	2908(5)	39(3)
C(25)	6996(6)	3046(5)	5990(5)	51(3)
C(24)	7143(6)	3480(5)	7034(5)	52(3)
C(23)	6211(7)	4030(5)	7455(5)	49(3)
C(22)	5127(7)	4153(6)	6863(5)	63(3)
C(21)	4970(6)	3706(5)	5824(5)	54(3)

Tabelle 6 (fortsetzung)

3b	x	y	z	U_{eq}
C(20)	5895(6)	3163(5)	5370(5)	38(3)
Cl(1)	3254(2)	2730(2)	– 513(1)	63(1)
Cl(2)	6406(2)	4586(2)	8774(1)	69(1)
C(35)	9011(6)	3499(5)	2300(5)	46(3)
C(34)	10106(6)	4155(6)	1860(5)	53(3)
C(33)	9957(6)	5039(6)	1330(5)	55(3)
C(32)	8718(7)	5297(5)	1214(5)	52(3)
C(31)	7624(6)	4650(5)	1635(5)	41(3)
C(30)	7748(6)	3731(5)	2174(4)	39(3)
C(45)	6995(7)	802(6)	2423(5)	58(3)
C(44)	7002(8)	– 305(7)	2263(6)	79(4)
C(43)	6804(8)	– 992(6)	3077(7)	85(4)
C(42)	6595(8)	– 521(6)	4086(6)	75(4)
C(41)	6564(7)	564(6)	4255(5)	58(3)
C(40)	6765(6)	1241(5)	3433(5)	46(3)
C(3)	1818(6)	1496(6)	3183(5)	50(3)
C(4)	1164(6)	466(6)	2946(5)	62(3)
C(55)	782(7)	1795(6)	4953(6)	64(3)
C(54)	437(7)	2492(7)	5778(6)	75(4)
C(53)	737(7)	3613(7)	5733(6)	70(4)
C(52)	1391(7)	4066(6)	4881(6)	60(3)
C(51)	1766(6)	3373(6)	4065(5)	52(3)
C(50)	1442(6)	2229(6)	4077(5)	47(3)
C(65)	521(7)	– 1002(6)	1489(6)	73(4)
C(64)	830(9)	– 1746(7)	727(6)	87(4)
C(63)	2123(9)	– 1888(6)	592(6)	80(4)
C(62)	3102(7)	– 1271(6)	1252(7)	81(4)
C(61)	2808(7)	– 514(6)	2014(6)	73(4)
C(60)	1529(8)	– 334(5)	2142(6)	58(3)
3h				
N(1)	4970(3)	1809(3)	5569(3)	48(2)
N(2)	3944(3)	895(3)	4749(3)	50(2)
C(1)	6982(4)	3824(4)	7350(4)	49(3)
C(2)	8003(4)	4019(4)	8260(4)	59(3)
C(3)	3458(4)	528(4)	3501(3)	49(3)
C(4)	4491(4)	949(4)	3248(3)	48(3)
C(15)	3308(5)	1114(5)	6243(4)	82(3)
C(14)	2516(5)	749(5)	6626(4)	84(4)
C(13)	1517(5)	– 236(5)	5936(5)	67(3)
C(12)	1336(4)	– 852(5)	4843(5)	75(3)
C(11)	2136(5)	– 494(5)	4439(4)	69(3)
C(10)	3116(4)	507(4)	5138(4)	50(3)
C(16)	673(5)	– 651(5)	6367(5)	94(4)
C(25)	6859(4)	3203(4)	6169(3)	49(3)
C(24)	7748(4)	3589(4)	5916(4)	56(3)
C(23)	7635(4)	3067(4)	4757(4)	56(3)
C(22)	6600(4)	2202(4)	3898(4)	53(3)
C(21)	5587(4)	1764(4)	4081(3)	49(3)
C(20)	5751(4)	2246(4)	5274(3)	46(3)
C(26)	8678(4)	3562(5)	4576(4)	74(3)
C(35)	5424(4)	4065(4)	8099(4)	54(3)
C(34)	4439(5)	4426(5)	8130(5)	68(3)
C(33)	3952(5)	4939(6)	7474(5)	82(4)
C(32)	4444(6)	5127(5)	6790(5)	77(4)
C(31)	5437(5)	4781(5)	6789(4)	63(3)
C(30)	5954(4)	4233(4)	7420(4)	47(3)
C(45)	8328(5)	5838(5)	9900(5)	70(4)
C(44)	8595(5)	6480(5)	11040(5)	74(4)
C(43)	8876(5)	5973(6)	11766(5)	78(4)
C(42)	8910(5)	4895(6)	11402(5)	74(4)
C(41)	8653(4)	4276(5)	10269(4)	61(3)
C(40)	8324(4)	4732(5)	9481(4)	54(3)
C(55)	2417(5)	2052(5)	3449(5)	66(3)
C(54)	1448(6)	2416(6)	2972(6)	83(4)

Tabelle 6 (fortsetzung)

3h	x	y	z	U _{eq}
C(53)	399(6)	1617(8)	1998(6)	90(5)
C(52)	316(5)	511(7)	1524(5)	76(4)
C(51)	1293(5)	172(5)	2018(4)	64(3)
C(50)	2385(4)	937(5)	3008(4)	52(3)
C(65)	3927(5)	– 668(5)	1358(4)	68(3)
C(64)	3575(5)	– 1142(6)	180(5)	86(4)
C(63)	3461(5)	– 453(8)	– 347(5)	90(5)
C(62)	3668(5)	680(7)	243(5)	87(5)
C(61)	4013(5)	1140(6)	1420(5)	69(4)
C(60)	4157(4)	466(5)	1994(4)	51(3)
F(31)	5910(3)	5021(3)	6136(3)	91(2)
F(32)	3967(3)	5632(3)	6131(3)	116(3)
F(33)	3003(3)	5290(3)	7490(3)	130(3)
F(34)	3943(3)	4214(3)	8783(3)	108(2)
F(35)	5816(2)	3510(3)	8727(2)	73(2)
F(41)	8703(3)	3215(3)	9927(2)	89(2)
F(42)	9204(3)	4413(3)	12131(3)	107(2)
F(43)	9110(3)	6572(3)	12874(2)	121(2)
F(44)	8590(3)	7547(3)	11411(3)	120(2)
F(45)	8071(3)	6356(3)	9210(3)	97(2)
F(51)	1179(3)	– 943(3)	1532(2)	97(2)
F(52)	– 720(3)	– 278(3)	581(3)	119(2)
F(53)	– 545(3)	1952(4)	1538(3)	142(3)
F(54)	1531(3)	3512(4)	3460(3)	139(3)
F(55)	3429(3)	2858(3)	4398(3)	93(2)
F(61)	4185(3)	2252(3)	1975(3)	106(2)
F(62)	3540(3)	1367(4)	– 278(3)	146(2)
F(63)	3126(3)	– 890(4)	– 1480(3)	150(3)
F(64)	3376(3)	– 2254(3)	– 411(3)	143(3)
3f				
N(1)	4480(3)	4395(2)	7060(2)	48(1)
N(2)	3539(2)	3702(2)	7176(2)	48(1)
C(15)	5582(3)	2556(3)	6910(3)	48(2)
C(14)	6821(3)	2141(3)	6965(3)	55(2)
C(13)	7756(3)	2855(3)	6869(3)	52(2)
C(12)	7579(3)	4077(3)	6778(3)	52(2)
C(11)	6474(3)	4559(3)	6771(3)	48(2)
C(10)	5432(3)	3803(3)	6839(3)	45(2)
C(16)	6345(3)	5882(3)	6751(3)	65(2)
C(17)	9007(3)	2396(3)	6839(3)	73(2)
C(25)	2764(3)	4403(3)	8894(3)	48(2)
C(24)	2024(3)	5171(3)	9440(3)	54(2)
C(23)	1280(3)	5936(3)	8849(3)	56(2)
C(22)	1263(3)	5928(3)	7678(3)	53(2)
C(21)	1977(3)	5171(3)	7086(3)	47(2)
C(20)	2732(3)	4427(3)	7711(3)	44(1)
C(26)	1906(3)	5165(3)	5795(3)	60(2)
C(27)	477(3)	6766(3)	9460(3)	75(2)
C(28)	3578(3)	3620(3)	9592(3)	67(2)
C(1)	4575(3)	1848(3)	6961(3)	52(2)
C(2)	3219(3)	2240(3)	6556(3)	54(2)
C(35)	5786(4)	889(4)	8590(4)	72(2)
C(34)	5894(5)	– 143(5)	9013(5)	110(4)
C(33)	4937(6)	– 1288(5)	8242(6)	108(4)
C(32)	3877(6)	– 1381(4)	7087(6)	122(4)
C(31)	3745(4)	– 360(4)	6647(4)	92(3)
C(30)	4718(3)	750(3)	7397(3)	58(2)
C(45)	2719(3)	1444(3)	4092(3)	59(2)
C(44)	1785(4)	992(3)	2757(4)	75(2)
C(43)	409(4)	762(4)	2379(4)	86(2)
C(42)	– 28(4)	980(4)	3335(5)	90(3)
C(41)	886(4)	1427(3)	4649(4)	77(2)
C(40)	2276(3)	1684(3)	5063(3)	53(2)

der Ring aus C60–C65 nur um 48° herausgedreht, so daß diese beiden Ringebenen wiederum nahezu senkrecht aufeinander stehen.

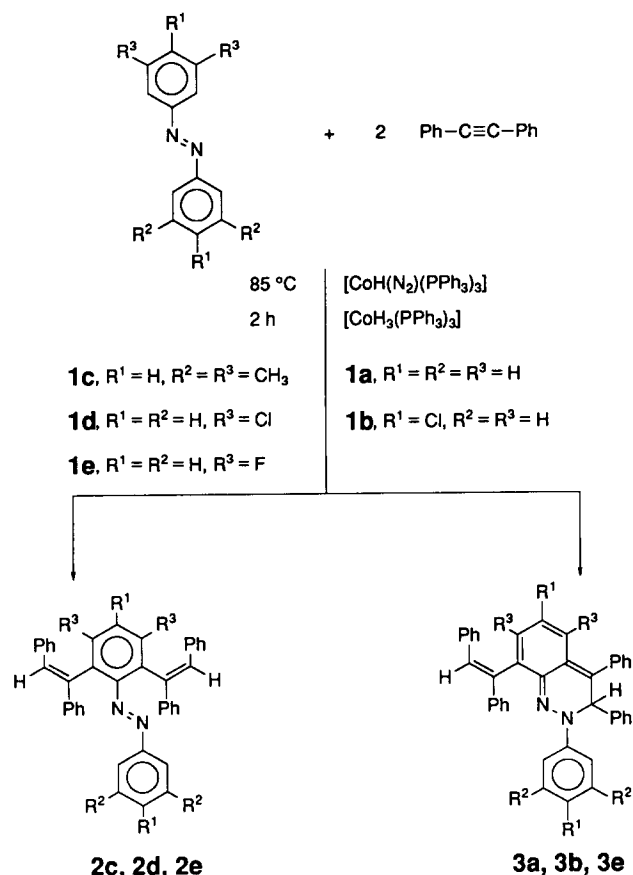
Auch 3,5-Dichlorazobenzol **1d** ergibt nur das 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolderivat **2d**, während 3,5-Difluorazobenzol **1e** zu einer Mischung aus **2e** und **3e** reagiert [14].

Einkristalle der aus der Umsetzung von 4,4'-Dichlorazobenzol **1b** resultierenden roten Verbindung **3b** konnten ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (Abb. 2).

Als Grundkörper liegt ein Cinnolingerüst vor, das ein *ortho*-chinoides System enthält. Vor kurzem wurde die Röntgenstrukturanalyse von Pyrrolo-[1,2-b]-cinnolin-6,8-dicarbonsäurediethylester publiziert [15], in dem ebenfalls ein *ortho*-chinoides Cinnolinsystem auftritt. Die dort beobachteten Bindungsabstände sind daher im folgenden zum Vergleich in Klammern angegeben. Das chinoides System beginnt mit C10–N1 132.4 ppm (132.9) und setzt sich, anhand der alternierenden Bindungsabstände gut erkennbar, innerhalb des Benzolringes fort: C10–C11 143.8 (143.7), C11–C12 136.2 (135.5), C12–C13 142.2 (142.9), C13–C14 134.9 (135.5) und C14–C15 143.3 pm (141.9). Auch die Bindungslänge C15–C1 liegt mit 137.5 pm (138.3) im erwarteten Bereich. Der N–N-Abstand beträgt 135.1 pm (135.2) und ist damit im Vergleich zu einer Einfachbindung um 12 pm verkürzt. Dies deutet darauf hin, daß N2 die Ausdehnung des konjugierten Systems erlaubt. Dem entspricht eine vollkommene Planarisierung, wie sich anhand der Bindungswinkel N1–N2–C20 115.7°, C2–N2–C20 124.3° und N1–N2–C2 120.0° zeigt. N2 bildet mit C2, C20 und N1 eine Ebene, welche zu dem C10–C15-Ring einen Interplanarwinkel von 38° und mit dem C20–C25-Ring einen Interplanarwinkel von 27° einnimmt. Die Konjugation zwischen dem Cinnolingerüst und dem 4-Chlorphenylsubstituenten äußert sich auch in der 141.2 pm betragenden Bindungslänge N2–C20, die um 6 pm kürzer ist als erwartet. Der kurze Abstand C1–C30 von 146.5 pm deutet auf eine Konjugation zwischen dem aus C30–C35 gebildeten Phenylring und dem *ortho*-chinoiden System hin.

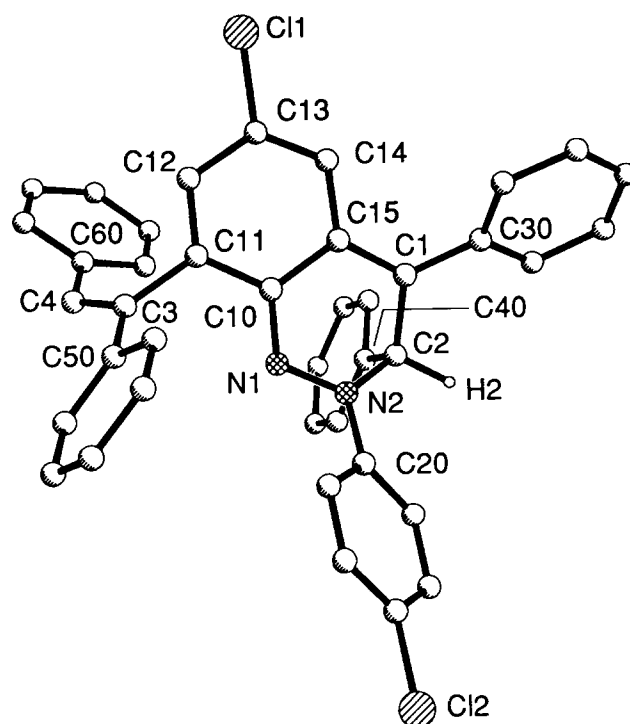
Das in 3-Position befindliche Kohlenstoffatom C2 ist sp³-hybridisiert, wie aus den Bindungsabständen C2–N2 147.0, C2–C1 152.8, C2–C40 155.1 pm und -winkeln N2–C2–C1 104.3°, C1–C2–C40 114.5°, N2–C2–C40 112.4° zu schließen ist. C2 liegt rund 60 pm über der durch C10 bis C15 definierten Ebene des Cinnolin-Grundgerüsts. Der Interplanarwinkel zwischen dieser und der aus C3, C4, C50 und C60 gebildeten Ebene beträgt 113°, somit kann man davon ausgehen, daß der Stilbenylsubstituent nicht in Konjugation mit dem *ortho*-chinoiden-System tritt.

Wie die Verbindungen des Typs **2**, sind auch die 2,3-Dihydrocinnoline **3** durch die regioselektive Einschlebung der beiden Alkinmoleküle in die *ortho*-C–



Schema 1.

H-Bindungen eines Phenylringes entstanden. Bisher waren von Dihydrocinnolinen lediglich die 1,2- und die stabilere 1,4-Form bekannt [16]. Generell beobachtet man, daß bei der Reduktion von Cinnolinen der aro-

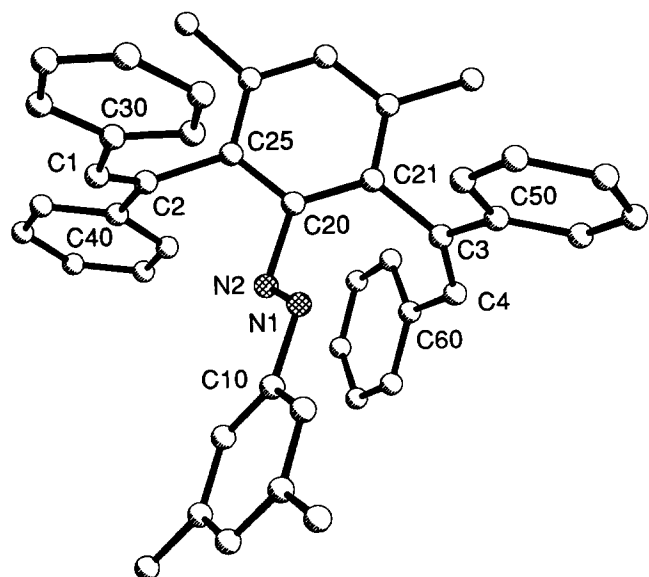
Abb. 2. Struktur von **3b** im Kristall.

atische Charakter des benzoiden Ringes erhalten bleibt, während der Heteroring in Abhängigkeit von der Reaktionsbedingungen zwei oder unter Bildung von 1,2,3,4-Tetrahydrocinnolinen sogar vier Wasserstoffatome aufnimmt. Die wenigen Fälle, in denen ebenfalls ein *ortho*-chinoides System Teil eines Cinnolin-Gerüsts ist, wie der oben erwähnte Pyrrolo-[1,2-*b*]-cinnolin-6,8-dicarbonsäurediethylester, 4-Phenyl-4H-cyclopentacinnolin [17] und die 3(2H)-Cinnolinone [18], sind stets durch ein sp^2 -hybridisiertes-C-Atom in der 3-Position ausgezeichnet, wodurch planare und damit durch Konjugation stabilisierte Cinnolingerüste entstehen können. Die Möglichkeit besteht bei **3b** nicht, da C2 sp^3 -hybridisiert ist.

Von dem aus der Umsetzung zwischen unsubstituiertem Azobenzol **1a** und Tolan erhaltenen roten Pulver **3a** konnten zwar keine Einkristalle erhalten werden, daß es sich aber ebenfalls um ein 2,3-Dihydrocinnolin handelt, geht aus dem Vergleich der UV/Vis-Spektren von **3a** und **3b** hervor (Abb. 3). Der Habitus des Spektrums, sowie die Bandenlagen und Extinktionskoeffizienten stimmen gut überein.

Bei den Experimenten mit 3,5-Difluorazobenzol **1e** zeigte sich, daß das 2,3-Dihydrocinnolinderivat **3e** in einer unkatalysierten Folgereaktion aus **2e** entsteht. Beim Belichten der roten Lösung von **3e** in CH_2Cl_2 wird gelbes **2e** zurückgebildet, welches beim Stehenlassen wiederum zu **3e** zurückreagiert (Schema 2).

Dieses photochrome Verhalten wurde bei allen Verbindungen vom Typ 3 beobachtet und ist in Abb. 4

Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall.

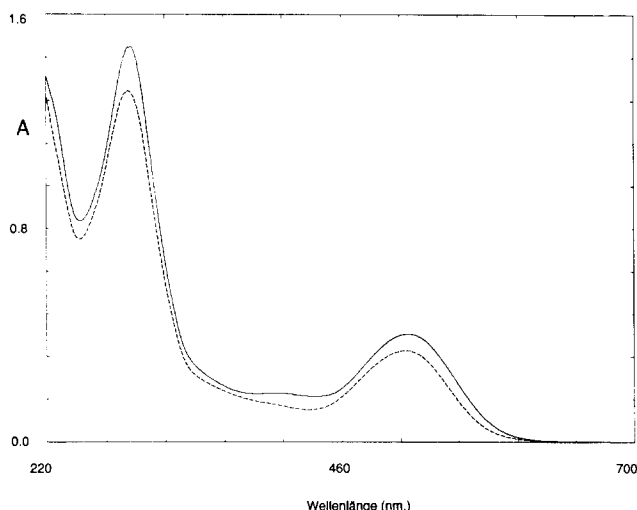


Abb. 3. UV/Vis-Spektren (in CH_2Cl_2) von **3b** (—, $3.60 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) und **3a** (---, $3.16 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$).

für das System **3b** $\rightleftharpoons$ **2b** dargestellt. In den Fällen **2c** und **2d** unterbleibt allerdings der Ringschluß zu **3c** und **3d**.

Die photochemische Ringöffnung der 2,3-Dihydrocinnoline **3**, bzw. der thermische Ringschluß der 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolderivate **2** kann am System **2e** und **3e** unmittelbar überprüft werden, da von beiden Verbindungen Einkristallstrukturanalysen vorliegen [14]. Aus deren Daten kann ein Pulverbeugungsdiagramm für beide Verbindungen simuliert werden [19]. Durch Belichtung der Mischung aus **2e** und **3e** bei -30°C in CH_2Cl_2 wird **3e** in **2e** überführt und die thermische Rückreaktion unterdrückt. Der so erhaltene orange, mikrokristalline Niederschlag zeigt im Pulverbeugungsdiagramm nur noch die Reflexe von **2e**. Löst man **2e** in schmelzendem Methylenchlorid, entspricht das UV-Spektrum zunächst völlig dem von **2d**. Anders als dort tritt während der anschließenden Aufwärmphase jedoch die Ringschlußreaktion ein, wie durch die Zunahme der Absorbanz bei 515 nm be-

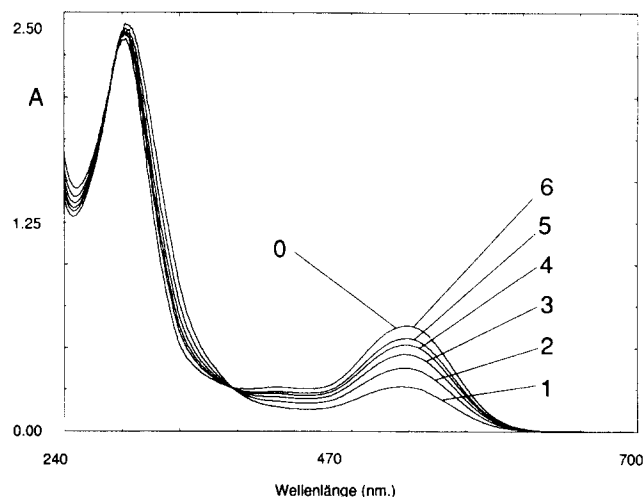
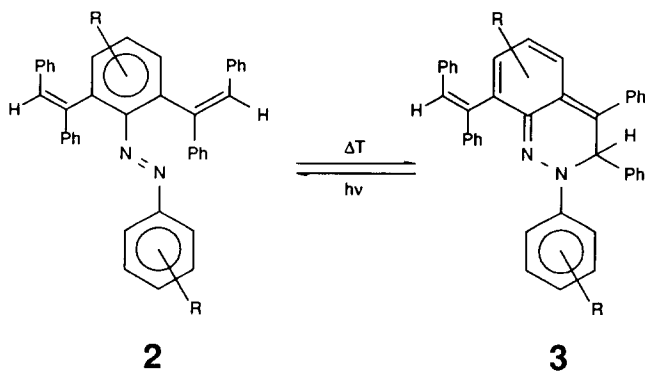


Abb. 4. UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Photochromie: Kurve 0 bzw. 1 gibt das Spektrum von **3b** in CH_2Cl_2 vor bzw. unmittelbar nach 90 s Belichtung ($\lambda > 375 \text{ nm}$, 12 V/20 W Halogenlampe) wieder, die Spektren 2–6 zeigen die Dunkelreaktion nach 1, 2, 3, 4 und 10 min. Spektrum 6 ist mit der Ausgangssituation identisch.

wiesen wird. Der isosbestische Punkt bei 346 nm bezeugt einen einheitlichen Reaktionsverlauf.

Warum bei Umsetzung der 3,5-substituierten Diazene **1c** und **1d** der ansonsten bei Raumtemperatur verlaufende Ringschluß völlig ausbleibt, ist noch ungeklärt. Vermutlich spielt der Raumbedarf der in 3,5-Stellung befindlichen Substituenten eine entscheidende Rolle. Während die Methylgruppen und Chloratome in **2c** und **2d** Ringschluß verhindern, findet er im Falle der sterisch weniger anspruchsvollen Fluor- atome (in **2e**) bereits teilweise statt und verläuft vollständig, wenn diese Positionen nicht substituiert sind (**3a**, **3b**). Die Substituenten mit dem größeren Raumbedarf könnten die Ausbildung eines planaren Übergangszustandes verhindern. Darauf weist auch die Beobachtung hin, daß bei der Umsetzung von 3,3'-Dimethylazobenzol **1g** mit Diphenylacetylen wiederum nur das entsprechende 2,3-Dihydrocinnolinderivat **3g** entsteht.

Die Bildung der 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzole **2** kann durch den in Abb. 5 vorgeschlagenen Katalysezyklus beschrieben werden. Bei der Reaktionstemperatur von 85°C geht $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ unter Stickstoffabspaltung thermisch in den Katalysator **A** über. $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ ergibt durch Wasserstoffabspaltung ebenfalls **A**. Nach zwischenzeitlicher Koordination des Diazens führt dessen Orthometallierung vermutlich zum Dihydridokomplex **B**. Ein analoger Komplex mit Iridium als Zentralmetall ist bereits bekannt [20]. Insertion des Alkins in eine Co–H-Bindung führt zum Stilbenylkomplex **C**. Reduktive C–C-Eliminierung ergibt den 2-Stilbenylazobenzolkomplex **D**. Der erneute Angriff des Cobaltzentrums an Stilbenyl-phenylrest



Schema 2.

führt unter Wiederholung der obigen Reaktionsschritte zum Komplex **E**, aus dem durch reduktive Eliminierung und Dekomplexierung das 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)-azobenzolderivat **2** abgespalten wird.

Sind alle *ortho*-Positionen von Methylgruppen besetzt, wie im Fall von 2,4,6,2',4',6'-Hexamethylazobenzol, findet keine Reaktion statt, da die Orthometallierung (**A** → **B**) nicht mehr ablaufen kann. Untersuchungen von Bruce et al. an Palladium- und Mangan-Komplexen zeigten, daß das Metallzentrum in Orthometallierungsreaktionen sowohl elektrophil als auch nukleophil angreifen kann [21]. Die Strukturen von **2d**, **2e** und **3e** belegen, daß im vorliegenden Fall die 3,5-Dihalogenazobenzole (**1d**, **1e**) jeweils am bereits substituierten Ring vinyliert werden. Offensichtlich erfolgt der Angriff des Cobaltzentrums nukleophil.

Die Alkininsertion (**B** → **C**) könnte grundsätzlich sowohl in die Co–C-, als auch in die Co–H-Bindung erfolgen. Letztere Möglichkeit erscheint aus thermodynamischen Gründen wahrscheinlicher. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Übergangsmetall–C- und Übergangsmetall–H-Bindungen findet an Rhodium- und Iridium-Komplexen die Insertion in die Metall–H-Bindung statt [22]. Vor kurzem wurde zwar auch ein Beispiel für den umgekehrten Fall gefunden [23], dort spielte jedoch die Koordination eines Furyl-Liganden und die daraus resultierende Möglichkeit der zwischenzeitlichen Ausbildung eines Carben-Komplexes eine entscheidende Rolle, sodaß diese Beobachtung nicht verallgemeinert werden kann. Die Insertion von Alkinen in Metall–H-Bindungen kann sowohl zu *cis*-

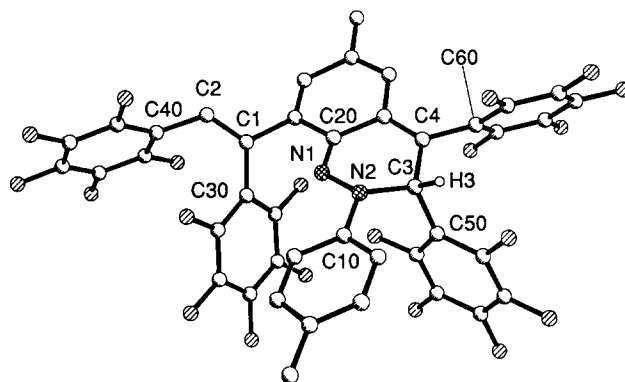


Abb. 6. Struktur von **3h** im Kristall.

als auch *trans*-Vinyliganden führen [24]. Dabei ist die Stereochemie der Produkte kein Kriterium für den Verlauf der Reaktion, wie am Beispiel der Insertion von Alkinen in Ni–Methyl-Bindungen gezeigt wurde. Obwohl zunächst eine *cis*-Insertion stattfindet, entstehen durch anschließende Isomerisierung auch *trans*-Produkte [25].

Mit den bisher vorgestellten Diazenen (**1a–1e** und **1g**) führt die Umsetzung mit Diphenylacetylen zum *Trans*-stilbenyl-dihydrocinnolinderivat bzw. zum 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzol, bei der Reaktion zwischen 4,4'-Dimethylazobenzol **1h** und Bis(pentafluorphenyl)acetylen entsteht dagegen das *cis*-Isomer.

Erneut haben die beiden Alkinmoleküle regioselektiv mit einem Phenylring der Diazenkomponente reagiert. Die anschließende Verknüpfung eines der Perfluorstilbenylreste mit der N=N-Bindung führte wieder zu einem 2,3-Dihydrocinnolinderivat (Abb. 6). Das *ortho*-chinoide System ist anhand der alternierenden Bindungslängen wiederum gut zu erkennen: N1–C20 130.2, C25–C20 144.4, C25–C24 134.4, C24–C23 145.9, C23–C22 134.1, C22–C21 143.4 und C21–C4 134.9 pm. Die sp^3 -Hybridisierung von C3 spiegelt sich sowohl in dessen Bindungslängen N2–C3 146.9, C3–C4 151.2 und C3–C50 153.1 pm, die alle Einfachbindungscharakter aufweisen, als auch in seinen Bindungswinkeln N2–C3–C4 109.7°, C4–C3–C50 110.3° und N2–C3–C50 112.9° wider. N2 ist wieder planar und ermöglicht so die Konjugation des 4-Methylphenylsubstituenten mit dem Cinnolingerüst.

Die doppelte und dreifache Insertion von Alkinen in die Kohlenstoff–Palladium-Bindung von cyclopalladierten Verbindungen wurde bereits mehrfach beobachtet [26]. Dabei kommt es jedoch stets zur sukzessiven Erweiterung des Metallacyclus, folglich genügt eine Orthometallierung zur mehrfachen Insertion. In der hier vorgestellten Reaktion muß dagegen der zweiten Alkininsertion eine erneute Orthometallierung vorausgehen (**D** → **E**). Ein ähnlicher Fall wurde zwar bereits bei der Thermolyse des aus (pap)Co(CO)₃ und Hexafluorbutin-2 gebildeten Komplexes beobach-

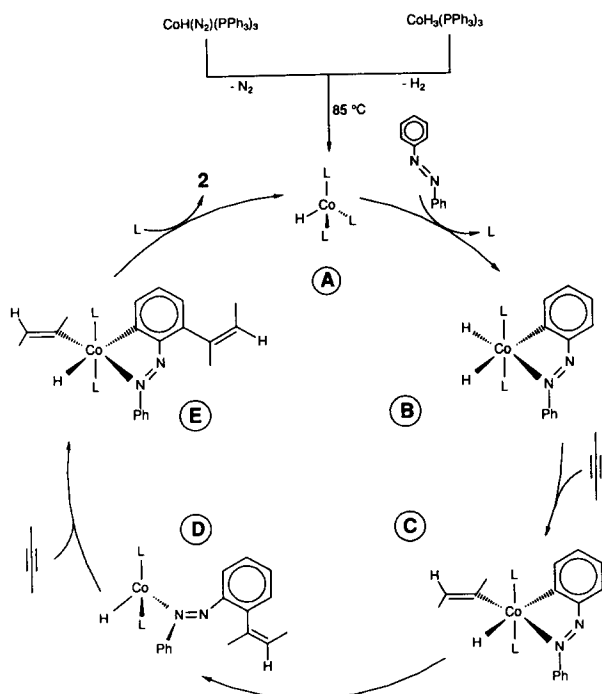
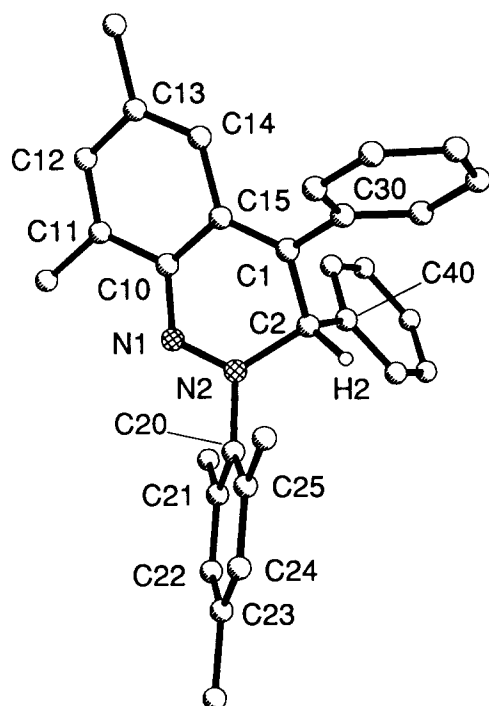


Abb. 5. Postulierter Katalysezyklus.

Abb. 7. Struktur von **3f** im Kristall.

tet [8], allerdings fand dort die zweite Orthometallierung an dem vorher unbeteiligten Ring statt und darüberhinaus konnte der daraus resultierende Komplex kein weiteres Alkin aufnehmen. In der hier vorgestellten Reaktion wird dagegen regioselektiv der bereits in der ersten Cyclometallierung involvierte Benzolkern erneut angegriffen.

Entsprechend wird bei der Umsetzung von 2,4,6,2',4'-Pentamethylazobenzol **1f** mit Tolan lediglich ein 1:1-Addukt **3f** isoliert, dem aber auch die 2,3-Dihydrocinnolinstruktur zugrunde liegt (Abb. 7). Die für das *ortho*-chinoide System charakteristischen alternierenden Bindungslängen N1–C10 133.6, C10–C11 144.1, C11–C12 135.6, C12–C13 143.0, C13–C14 134.3, C14–C15 144.9 und C15–C1 136.8 pm treten ebenso auf, wie die auf die sp^3 -Hybridisierung von C2 deutenden Bindungswinkel von N2–C2–C1 105.7°, N2–C2–C40 112.8° und C1–C2–C40 115.7° und die entsprechenden Einfachbindungen von C2–C1 151.1, C2–C40 151.7 und C2–N2 150.7 pm.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Metallkomplexen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, destilliert und unter N_2 aufbewahrt. Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh) und Al_2O_3 (ICN, neutral, Akt. I) wurden im Hochvakuum entgast und unter N_2 gelagert. Die Dimensionen der Chromatogra-

phiesäulen betragen $l = 40$ cm und $d = 2$ cm bzw. $l = 90$ cm und $d = 2.5$ cm. Die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT 212, die UV/Vis-Spektren auf einem Shimadzu UV-3101 PC, die Pulverbeugungsdiagramme auf einem Pulverdiffraktometer der Fa. Huber mit Guiniergeometrie (graphitmonochromatisierte $Cu_{K\alpha 1}$ -Strahlung) aufgenommen.

Diphenylacetylen und Azobenzol **1a** (Fa. Merck) wurden verwendet wie erhalten. 4,4'-Dimethylazobenzol **1h** (55%) wurde gemäß Lit. [27], 4,4'-Dichlorazobenzol **1b** (26%), 3,3'-Dimethylazobenzol **1g** (30%), 3,5,3',5'-Tetramethylazobenzol **1c** (50%) sowie 2,4,6,2',4',6'-Hexamethylazobenzol (7%) wurden analog erhalten. 3,5-Dichlorazobenzol **1d** (48%) und 3,5-Difluorazobenzol **1e** (43%) wurden durch Kondensation der entsprechenden 3,5-Dihalogenaniline mit Nitrosobenzol in Ethanol/Eisessig-Gemischen dargestellt [28]. Bis(pentafluorphenyl)acetylen wurde nach Literaturangaben synthetisiert [29], das dazu benötigte Tetrabromethen durch Dehydrohalogenierung aus Penta-bromethan gewonnen [30].

2,4,6,2',4'-Pentamethylazobenzol **1f** wurde in Analogie zu Lit. [31] folgendermaßen dargestellt: Zu einer Lösung von 24.24 g (0.2 mol) 2,4-Dimethylanilin in 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure werden unter Eiskühlung 13.8 g (0.2 mol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser getropft. Das gebildete Diazonium-Salz wird durch Zugabe von 13.6 g (0.1 mol) Zinkchlorid in 20 ml Wasser als Doppelsalz gefällt, der weiße Niederschlag über eine Porzellannutsche abgesaugt, mit kaltem Ethanol und abschließend mit Ether gewaschen und getrocknet. Dieses Doppelsalz wird sodann in 150 ml Ether suspendiert und ein aus 30 g (0.15 mol) 2-Brommesitylen und 3.6 g (0.15 mol) Mg-Spänen in einem Ether/THF-Gemisch (60:10 ml) hergestelltes Grignard-Reagenz zugetropft. Dabei färbt sich die weiße Suspension sofort orange. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion 1 h zum Rückfluß erhitzt, die Reaktionsmischung abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und das verbleibende orange-rote Öl an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Aus der orangen Fraktion erhält man nach dem Umkristallisieren aus Ethanol 6.5 g (26 mmol, 17%) orange Kristalle von 2,4,6,2',4'-Pentamethylazobenzol **1f**.

3.1. Synthese der 2,6-Distilbenylazobenzole **2** und 2,3-Dihydrocinnoline **3**

3.1.1. Allgemeines

Bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen wurde jeweils in Schmelze gearbeitet. Sofern das Azobenzolderivat einen deutlich über der Reaktions-temperatur von 85°C gelegenen Schmelzpunkt hatte, wurden die beiden Komponenten vorher innig verrieben, um eine möglichst feine und gleichmäßige

Verteilung des Diazens in der Diphenylacetylen-schmelze zu erzielen. Die generelle Arbeitsweise wird im folgenden bei **3a** geschildert, davon Abweichendes wird bei den einzelnen Umsetzungen aufgeführt.

3.1.2. Synthese von 2,3,4-Triphenyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **3a**

182 mg (1 mmol) Azobenzol **1a** und 356 mg (2 mmol) Diphenylacetylen werden in einem Schlenkrohr bei 85°C unter Rühren zusammengeschmolzen. In Abständen von 5 min werden viermal jeweils ca. 30 mg $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$, insgesamt also 120 mg (0.14 mmol), eingetragen. Dabei kommt es zu lebhafter Gasentwicklung, die Schmelze wird bei der ersten Katalysatorzugabe augenblicklich tiefrot und zunehmend zäher. Nach beendeter Katalysatorzugabe wird 2 h bei 85°C gerührt. Man läßt abkühlen, löst den Schmelzkuchen in 10 ml Methylchlorid, setzt 5 g Al_2O_3 zu und engt zur Trockene ein. Dann wird an Al_2O_3 mit Petrolether/THF = 10/1 (v/v) chromatographiert. Aus der roten Fraktion erhält man 377 mg (0.7 mmol, 70%) **3a** (Umsatzzahl 4). UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 511 (4.036), 287 (4.621) nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 538 (80) [M^+], 460 (80) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 446 (20) [$\text{M}^+ - \text{NPh}$], 383 (20) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Ph}$], 370 (20) [$\text{M}^+ - \text{NPh}$, $-\text{Ph}$], 358 (40) [$\text{M}^+ - \text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$]. Anal. Gef.: C, 89.11; H, 5.91; N, 5.18. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (538.69) Ber.: C, 89.19; H, 5.61; N, 5.20%.

3.1.3. Synthese von 2-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-6-chlor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **3b**

500 mg (2 mmol) 4,4'-Dichlorazobenzol **1b**, 753 mg (4 mmol) Diphenylacetylen, 310 mg (0.35 mmol) $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$, 850 mg (1.4 mmol, 70%) **3b** (Umsatzzahl 4). UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 514 (4.052), 408 (3.706), 289 (4.614) nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 606 (30) [M^+], 570 (20) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 528 (20) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 493 (20) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$, $-\text{Ph}$], 458 (20) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Cl}$, $-\text{Ph}$], 180 (100) [$\text{Ph}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{Ph}$]. Anal. Gef.: C, 79.06; H, 4.71; N, 4.47. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (607.58) Ber.: C, 79.07; H, 4.65; N, 4.61%.

3.1.4. Synthese von 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3,4-diphenyl-6,8-dimethyl-2,3-dihydrocinnolin **3f**

504 mg (2 mmol) 2,4,6,2',4'-pentamethylazobenzol **1f**, 713 mg (4 mmol) Diphenylacetylen, 380 mg (0.45 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$, 740 mg (1.7 mmol, 85%) **3f** (Umsatzzahl 3.8). UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 494 (3.817), 276 (4.342) nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 430 (85) [M^+], 353 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 297 (35) [$\text{M}^+ - \text{NC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$]. Anal. Gef.: C, 86.30; H, 6.91; N, 6.60. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (430.59) Ber.: C, 86.47; H, 7.02; N, 6.51%.

3.1.5. Synthese von 2-(3-Methylphenyl)-3,4-diphenyl-7-methyl-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **3g**

210 mg (1 mmol) 3,3'-Dimethylazobenzol **1g**, 356 mg Diphenylacetylen (2 mmol), 170 mg $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$ (0.2

mmol). 450 mg (0.8 mmol, 80%) **3g** (Umsatzzahl 4). UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 515 (4.002), 287 (4.619) nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 566 (98) [M^+], 489 (86) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 475 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$]. Anal. Gef.: C, 88.62; H, 6.22; N, 4.89. $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (566.74) Ber.: C, 89.01; H, 6.05; N, 4.94%.

3.1.6. Synthese von 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol **2e** und 2,3,4-Triphenyl-5,7-difluor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **3e**

436 mg (2 mmol) 3,5-Difluorazobenzol **1e**, 713 mg (4 mmol) Diphenylacetylen, 424 mg (0.50 mmol) $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$, 860 mg (1.5 mmol, 75%) eines Isomerengemisches von **2e** und **3e** (Umsatzzahl 3). Das Vorliegen des Gemisches konnte durch die Aufnahme eines Pulverbeugungsdiagrammes nachgewiesen werden [19]. Da das UV-Spektrum die Überlagerung der Spektren dieser beiden Komponenten widerspiegelt, wird auf die Angabe von Extinktionskoeffizienten verzichtet. UV (CH_2Cl_2) λ_{max} : 514, 289 nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 574 (70) [M^+], 497 (60) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 394 (20) [$\text{M}^+ - \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$], 180 (100) [$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$]. Anal. Gef.: C, 83.66; H, 4.94; N, 4.77. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{F}_2\text{N}_2$ (574.67) Ber.: C, 83.60; H, 4.91; N, 4.87%.

3.1.7. Synthese von 2-(4-Methylphenyl)-3,4-bis(pentafluorphenyl)-6-methyl-8-(cis-decafluorstilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **3h**

Der Schmelzpunkt beider Eduktkomponenten liegt deutlich über 120°C, sodaß nicht wie sonst in einer Alkin-Schmelze gearbeitet werden konnte. Stattdessen wurden 210 mg (1 mmol) 4,4'-Dimethylazobenzol **1h** und 716 mg (2 mmol) Bis(pentafluorphenyl)acetylen in 1 ml Toluol gelöst und auf 85°C erhitzt und anschließend in der üblichen Weise insgesamt 300 mg (0.354 mmol) $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ zugegeben. Unter lebhafter Gasentwicklung färbte sich die Lösung tiefrot. Ein DC der Reaktionslösung zeigte zwei rote Flecke gleicher Größe und Intensität, die nahe zusammen lagen. Nach beendeter Katalysatorzugabe wurde 2 h bei 85°C gerührt, anschließend in Methylenchlorid aufgenommen, mit 5 g Kieselgel versetzt und zur Trockene abgezogen. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether = 10/1 (v/v) wurden 741 mg (0.80 mmol, 80%, Umsatzzahl 2) eines Gemisches aus zwei roten Verbindungen isoliert. Der Hauptanteil davon ist **3h**, wie ein nach der Chromatographie angefertigtes DC zeigt, da nunmehr der rote Fleck mit dem niedrigeren R_f -Wert deutlich im Überschuß vorhanden ist. Die durch fraktionierte Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol = 1/2 (v/v) gewonnene analysenreine Verbindung zeigt beim Auflösen zunächst nur diesen Fleck im DC, isomerisiert aber bereits merklich bei Raumtemperatur. UV/Vis-Reaktionsspektroskopie in Toluol zeigt eine Extinktionsabnahme bei 520 nm und einen isobes-

tischen Punkt bei 374 nm. Dies entspricht dem für **3b** beim Belichten festgestellten Verhalten. Es ist daher anzunehmen, daß **3h** bereits thermisch zu **2h** isomerisieren kann. UV (CH_2Cl_2) λ_{max} : 520, 348 (sh), 269 nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 926 (65) [M^+], 758 (95), 284 (95). Anal. Gef.: C, 54.23; H, 1.55; N, 3.00. $\text{C}_{42}\text{H}_{14}\text{F}_{20}\text{N}_2$ (926.55) Ber. C, 54.45; H, 1.52; N, 3.02%.

3.1.8. Synthese von 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5,3',5'-tetramethylazobenzol **2c**

1.19 g (5 mmol) 3,5,3',5'-Tetramethylazobenzol **1c**, 1.78 g (10 mmol) Diphenylacetylen, 220 mg (0.25 mmol) $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$. Man läßt abkühlen und löst Edukte und das aus der Katalysatorzersetzung resultierende Triphenylphosphin durch Ausrühren mit 20 ml Petrolether. Der dabei entstandene pulverige Rückstand wird über eine Fritte abfiltriert und das schmutzig orange Rohprodukt (2.63 g) im Hochvakuum getrocknet. Durch Extraktion mit 100 ml Ether in einer Soxhlet-Apparatur gelangt man zu 2.23 g (3.75 mmol, 75%) **2c** (Umsatzzahl 15). UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 458 (2.998), 296 (4.682) nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 594 (80) [M^+], 580 (80) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 517 (80) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 502 (50) [$\text{M}^+ - \text{N-Ph}$], 474 (30) [$\text{M}^+ - \text{N-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 297 (60) [$\text{M}^+ - \text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$], 208 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$, -2 CH_3]. Anal. Gef.: C, 89.04; H, 6.59; N, 4.76. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_2$ (594.80) Ber. C, 88.85; H, 6.44; N, 4.71%.

3.1.9 Synthese von 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-dichlorazobenzol **2d**

500 mg (2 mmol) 3,5-Dichlorazobenzol **1d**, 713 mg (4 mmol) Diphenylacetylen, 260 mg (0.30 mmol) $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$. Der nach dem Ausrühren mit 10 ml Petrolether erhaltene braun-orange Feststoff wird in Methylenchlorid gelöst und über eine mit Al_2O_3 gefüllte Fritte abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt, das verbleibende orange Pulver in möglichst wenig Methylenchlorid gelöst und mit dem doppelten Volumen Methanol überschichtet. 860 mg (1.4 mmol, 70%) **2d** (Umsatzzahl 4.7). UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 487 (3.052), 290 (4.684) nm. MS (70 eV) [m/z] (%): 606 (30) [M^+], 570 (20) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 528 (20) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 493 (20) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$, $-\text{Ph}$], 458 (20) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Cl}$, $-\text{Ph}$], 180 (100) [$\text{Ph-C}_2\text{H}_2\text{-Ph}$]. Anal. Gef.: C, 79.01; H, 4.61; N, 4.65. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (607.58) Ber. C, 79.07; H, 4.65; N, 4.61%.

3.2. Umwandlung von **3e** in **2e** durch Tieftemperaturbelichtung

150 mg eines Gemisches aus **2e** und **3e**, das man auf die in 3.1.7. beschriebene Weise erhält, werden in 75 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung auf -30°C gekühlt. Dann belichtet man 2 min mit einer Wolframlampe (12 V, 100 W) und zieht bei -30°C das Lösungsmittel

weitgehend ab. In Abständen von einer halben Stunde wird jeweils weitere 15 s belichtet, um eine eventuelle erfolgte partielle Rückreaktion wieder zu kompensieren. Wenn das Lösungsmittelvolumen auf ca. 5 ml abgenommen hat, werden ca. 30 ml Methanol, ebenfalls auf -30°C gekühlt, zugesetzt. Dabei fällt ein oranger, mikrokristalliner Niederschlag aus. Nachdem das Volumen noch weiter eingeengt wurde, filtriert man schnell über eine Fritte ab und trocknet den orangen Rückstand sofort am Hochvakuum. Man isoliert 75 mg 2,6-Di(trans-stilbenyl)-3,5-difluorazobenzol **2e**, die aufgrund ihres Pulverbeugungsdiagrammes nichts von dem ursprünglich im Gemisch enthaltenen 2,3,4-Triphenyl-5,7-difluor-8-(trans-stilbenyl)-2,3-dihydrocinnolin **3e** enthalten.

Dank

Der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. D. Sellmann, sowie Herrn Prof. Dr. D. Fenske für die Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen und Herrn Dr. A. Wolski für die Aufnahme von Pulverbeugungsdiagrammen und elektronische Verarbeitung der Meßdaten.

Literatur und Bemerkungen

- [1] P. Reißer, Y. Wakatsuki und H. Kisch, *Monatsh. Chem.*, (1995) im Druck.
- [2] (a) G. Ahlgren, B. Akermarck, J. Lewandowska und R. Wahren, *Acta Chem. Scand. B*, 29 (1975) 524; (b) O. Diels, J.H. Blom und W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.*, 443 (1925) 242.
- [3] W. Berning und S. Hünig, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 825.
- [4] (a) S. Horie und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33 (1960) 88; (b) S. Horie und S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4816.
- [5] (a) Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 4136; (b) Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Synthesis*, (1976) 750.
- [6] T. Ioh, N. Hagihara und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40 (1967) 661.
- [7] (a) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985), 357; (b) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 79; (c) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 199.
- [8] (a) M.I. Bruce, B.L. Goodall, A.D. Redhouse und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 1228; (b) M.I. Bruce, B.L. Goodall und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1651.
- [9] T. Janecki, P.L. Pauson und A. Pietrzykowski, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 247.
- [10] (a) G. Wu, A.L. Rheingold und R.F. Heck, *Organometallics*, 6 (1987) 2386; (b) G. Wu, A.L. Rheingold und R.F. Heck, *Organometallics*, 5 (1986) 1922.
- [11] D. Garn, F. Knoch und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) 155.
- [12] H. Gstach und J. Kisch, *Z. Naturforsch. B* 38b (1983) 251.
- [13] G. Halbritter, F. Knoch, A. Wolski und H. Kisch, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1676; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 33 (1994) 1603.

- [14] (a) Röntgenstrukturanalyse von **2e**: G. Halbritter, F. Knoch und H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, im Druck; (b) Röntgenstrukturanalyse von **3e**: G. Halbritter, F. Knoch, D. Fenske und H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, eingereicht.
- [15] W. Flitsch, J. Lauterwein, M. Leimkühler, D. Leaver, U. Lewinski, R. Mattes, R. Temme und B. Wibbeling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1990) 627.
- [16] G.M. Singerman, in A. Weinberger und E.C. Taylor (eds.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 27 Wiley, New York, 1973, p. 300.
- [17] Y.A. Ustynyuk und I.V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 551.
- [18] (a) M.H. Elngadi, F.A.M. Abdul-Aal, N.M. Taha und Y.M. Yassin, *Z. Naturforsch., B 45b* (1990) 389; (b) M.G. Hutchings und D.P. Devonald, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 3715; (c) R.L. Zey, M.L. Gross und G.S. Groenewold, *J. Heterocyclic Chem.*, 27 (1990) 209.
- [19] XPOW, SHELXTL PC Siemens Analytical X-Ray-Instruments, Release 4.1, 1990, USA, 185. Die Messung des nach der Säulenchromatographie erhaltenen Pulvers zeigt, daß eine Mischung von **2e** und **3e** vorliegt, es treten sowohl die stärksten Reflexe von **2e** mit 0 0 1 (*hkl*) bei 6.60°, 0 2 0 bei 16.92° und 0 –1 1 bei 9.64°, als auch von **3e** mit –2 0 2 bei 19.81°, und –1 4 1 bei 20.59° und 1 1 1 bei 11.40° auf.
- [20] M.I. Bruce, B.L. Goodall, F.G.A. Stone und B.J. Thomson, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 2135.
- [21] M.I. Bruce, B.L. Goodall und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 558.
- [22] (a) W.T. Boese und A.S. Goldman, *Organometallics*, 10 (1991) 782; (b) H.E. Selnau und J.S. Merola, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4008.
- [23] H.E. Selnau und J.S. Merola, *Organometallics*, 12 (1993) 3800.
- [24] S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.
- [25] J.M. Huggins und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3002.
- [26] M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 109 (1990) 567.
- [27] K.H. Schündehütte in E. Müller *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie Band X/3*, Georg Thieme, Stuttgart, 1965, S. 373.
- [28] K.H. Schündehütte, E. Müller (ed.), in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie Band X/3*, Georg Thieme, Stuttgart, 1965, S. 332.
- [29] R.G. Gastinger, E.F. Tokas und M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 159.
- [30] W. Taylor und A.M. Ward, *J. Chem. Soc.*, (1934) 2006.
- [31] Y. Normura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34 (1960) 1648.
- [32] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 400709 (**2c**), CSD 400708 (**3b**), und CSD 401017 (**3h**), CSD 401018 (**3f**) angefordert werden.