

## Molekül- und Kristallstruktur von Azepin-eisen-tricarbonyl\*

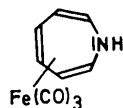
VON ALFRED GIEREN UND WALTER HOPPE

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, Deutschland

(Eingegangen am 15. Februar 1972)

The crystal structure of azepine iron tricarbonyl ( $C_6H_7N$ )Fe(CO) $_3$  has been determined from three-dimensional X-ray data. 2070 intensities were first collected photographically (Fe  $K\alpha$  radiation) and then 5637 reflexions (2866 unobserved) were measured by diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation. The crystals are orthorhombic, space group  $Pbca$  with 2 molecules per asymmetric unit. The dimensions of the unit cell are:  $a = 12.59_4$ ,  $b = 24.07_6$ ,  $c = 12.67_4$  Å. The structure was solved using the photographic data by a Patterson synthesis and successive Fourier syntheses. It was refined with the diffractometer data by least-squares methods to a final  $R$  index of 0.063 (for observed reflexions). The Fe(CO) $_3$  group is bonded to a planar *s-cis*-butadiene fragment of the azepine ring. At the end atoms of the complexed butadiene fragment the azepine ring is bent so that its conformation is dihedral. This conformation is in contrast to the boat conformation of uncomplexed azepine derivatives. In comparison with numerous examples in the literature it is shown that the conformation found arises from the interaction metal - 'butadiene' ligand. The very accurate determination of the molecular parameters permits a full discussion of the type of bonding.

## Einleitung:

Azepin-eisen-tricarbonyl[( $C_6H_7N$ )Fe(CO) $_3$ ]

wurde von Fischer und Rühle (Rühle, 1964; Fischer & Rühle, 1965) durch Verseifung von *N*-Äthoxycarbonylazepin-eisen-tricarbonyl mit Natriummethylat in methanolischer Lösung gewonnen. Über die hier vorliegende Röntgenstrukturanalyse eines Metall- $\pi$ -Komplexes wurde schon an einigen anderen Stellen kurz berichtet (Amit, Brandl, Brodherr, Gieren, Hädicke, Hoppe & Röhl, 1967; Brandl, Brodherr, Gassmann, Gieren, Hoppe, Preuss, Röhl, Schäffer, Schmidt & Steigemann, 1968, 1969; Hoppe, Brodherr, Englmeier, Gassmann, Gieren, Hechtischer, Preuss, Röhl, Schäffer, Schmidt, Steigemann & Zechmeister, 1969). Diese Arbeit soll die endgültigen Ergebnisse ausführlicher zusammenfassen.

Auf Grund von p.m.r.-Spektren postulierten Fischer & Rühle (1965) eine Koordination des Azepinringes an das Zentralatom über zwei konjugierte Doppelbindungen. Man konnte daher annehmen, dass diese Verbindungen zur Klasse der Metall(CO) $_3$ -Butadienkomplexe ( $M = Re^{3+}$ ,  $Fe^0$ ,  $Ru^0$ ,  $Co^+$ ,  $Rh^+$ ) gehören sollte. Viele Diskussionen hat es in den letzten Jahren um den Typ der Bindung des Butadiensystems an diese Schweratome gegeben (vgl. Hallam & Pauson, 1958; Kettle & Mason, 1966). Von einer Strukturanalyse der vorliegenden Substanz waren deshalb, vom bindungs-

theoretischen Standpunkt aus gesehen, interessante Ergebnisse zu erwarten.

Interesse verdiente in diesem Zusammenhang auch die Konformation des komplexgebundenen Azepinringes (8  $\pi$ -Elektronen), die sich allerdings von derjenigen des unkomplexierten Liganden unterscheiden sollte. Das unsubstituierte Azepin konnte bis heute nicht synthetisiert werden. Eine an unserem Institut durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zweier Azepinderivate (*b,f*-Dibenzazepin, 3,3'-Dibrom-*b,f*-dibenzazepin) zeigten einen wannenförmigen Azepinring (Wimmer, 1963; Brandl *et al.*, 1969; Hoppe *et al.*, 1969; Schäffer, Gassmann, Brodherr, Steiner & Hoppe, 1970).

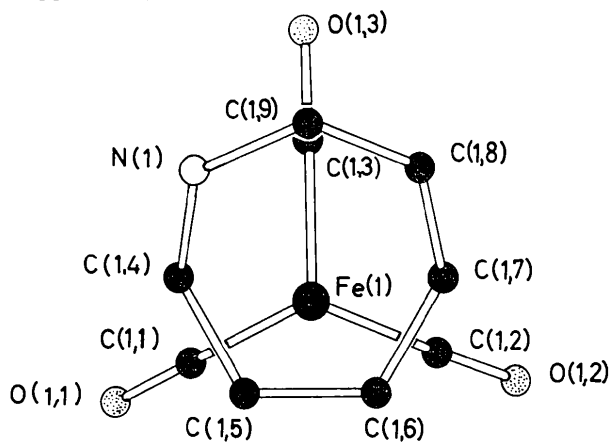


Fig. 1. Erläuterung der Positionsmöglichkeiten der *N*-Lagen in den Azepinringen. Projektion eines Moleküls auf die Ebene des komplexierten Butadiensystems. Die Pseudospiegelebene verläuft senkrecht zur Papierebene in Richtung Fe(1)-O(1,3). Die Numerierung der Atome ist so gewählt, dass die erste Zahl zwischen den beiden Molekülen in der asymmetrischen Einheit differenziert, die zweite die Atomnummer angibt.

\* Diese Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation von Alfred Gieren, Technische Hochschule München, Oktober 1969.

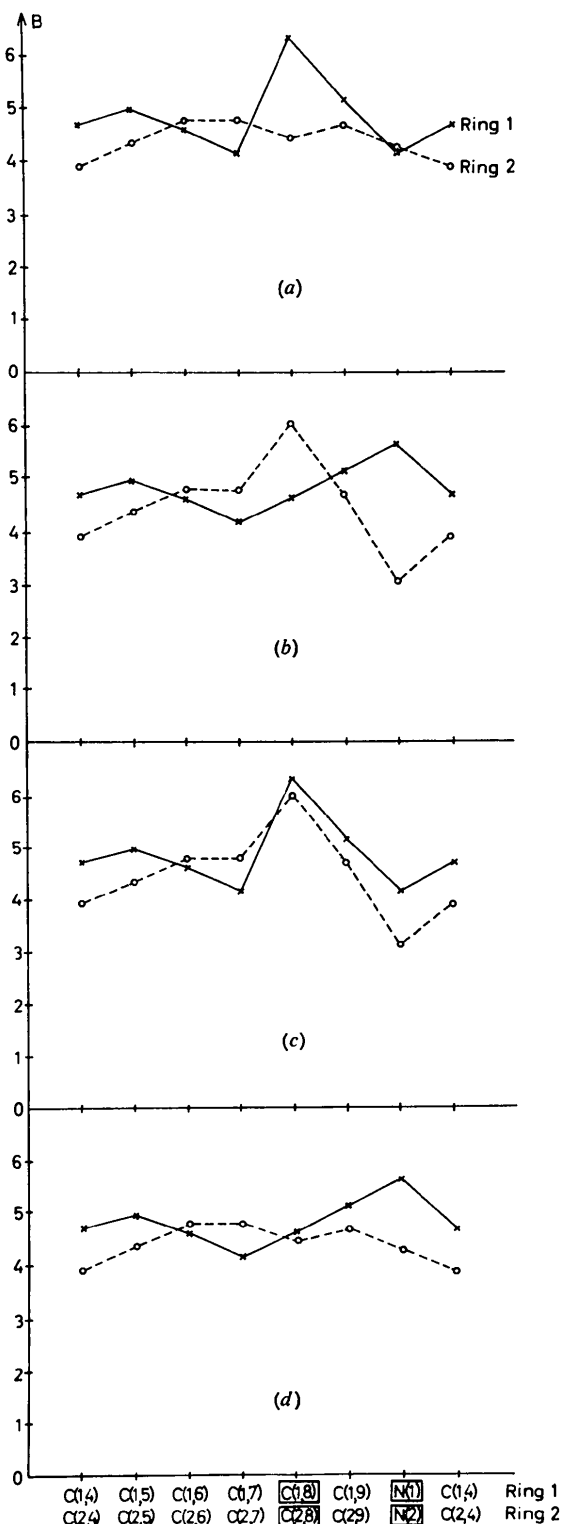


Fig. 2. Temperaturfaktorverlauf der Azepinringatome bei den 4 möglichen *N*-Lagen. (a) Vertauschung der Stickstoff-Kohlenstoff-Positionen in Azepinring 1. (b) Vertauschung der Stickstoff-Kohlenstoff-Positionen in Azepinring 2. (c) Vertauschung der Stickstoff-Kohlenstoff-Positionen in beiden Azepinringen der asymmetrischen Einheit. (d) Richtige Stickstofflagen.

### Experimenteller Teil

Die uns dankenswerter Weise von H. Rühle und E. O. Fischer zur Verfügung gestellten, orangeroten Kristalle waren durch Sublimation im Hochvakuum bei ungefähr  $40^\circ$  erhalten worden. Die Substanz ist sehr luftempfindlich. Alle Manipulationen mit ihr müssen unter hochgereinigtem Stickstoff als Schutzgas ausgeführt werden. Die in Form von langgestreckten Blättchen vorliegenden Kristalle waren für eine röntgenographische Untersuchung zu gross und wurden deshalb mit einer Rasierklinge gespalten. Geeignete Kristallbruchstücke wurden in Mark-Kapillaren eingeschmolzen. Eine Spur sauerstoffreies Schmelzfett (Leyboldfett weich) fixierte die Kristalle an der Kapillarenwandung.

Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden zunächst über Präzessionsaufnahmen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Siemens-AED-Diffraktometer nachgemessen und stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den photographisch ermittelten überein. Die im folgenden angegebenen Gitterkonstanten sind die genaueren diffraktometrisch bestimmten. Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe *Pbca*;  $a = 12,59_4 \pm 0,01$ ,  $b = 24,07_6 \pm 0,02$ ,  $c = 12,67_4 \pm 0,01$  Å;  $V_z = 3843 \pm 5$  Å<sup>3</sup>; Zahl der Moleküle/Elementarzelle: 16, Zahl der Moleküle/asymmetrische Einheit: 2; Gemessene Dichte:  $D_m = 1,60_0$  g.cm<sup>-3</sup>; berechnete Dichte:  $D_x = 1,61$  g.cm<sup>-3</sup>.

Die Intensitäten wurden zunächst photographisch auf einer Weissenbergkamera nach der Äquiklinationmethode unter Verwendung des Mehrfilmverfahrens gesammelt (Fe  $K\alpha$ -Strahlung, Mn-Filter, linearer Absorptionskoeffizient:  $\mu = 41,1$  cm<sup>-1</sup>). Für die Intensitätsaufnahmen wurden zwei Kristallbruchstücke mit annähernd prismatischem Habitus ausgewählt. Die Kristalle wiesen in Richtung der kristallographischen Achsen folgende Abmessungen auf:

Kristall 1 (*a*-Achse Drehachse):

$$a = 0,45, b = 0,21, c = 0,30 \text{ mm};$$

Kristall 2 (*c*-Achse Drehachse):

$$a = 0,20, b = 0,26, c = 0,56 \text{ mm}.$$

Mit Kristall 1 wurden alle *hkl* Reflexe für  $0 \leq h \leq 9$ , mit Kristall 2 alle *hkl* für  $0 \leq l \leq 3$  aufgenommen und mit einem integrierenden Photometer photometriert. Als Mittelwerte der äquivalenten Reflexe ergaben sich die Intensitäten von 2070 unabhängigen Reflexen (ca. 15% davon unbeobachtet).

Mit diesen Daten konnte die Struktur gelöst und auch zunächst verfeinert werden. Da es wünschenswert war, noch genauere Strukturparameter als die auf Grund der photographischen Daten erhaltenen zu gewinnen, wurden auf einem Siemens-AED-Diffraktometer die Intensitäten mit Kristall 1 neu vermessen.

Mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung (Nb-Filter,  $\mu = 15,9$  cm<sup>-1</sup>) wurden alle Reflexe mit  $\theta \leq 30^\circ$  ( $\theta/2\theta$ -scan, 5-Punkt-Messung) gesammelt. Von 5637 unabhängigen Reflexen waren 2866 nicht beobachtet ( $I < 2\sigma_I$ ). Diese Daten wurden gegen Ende der Verfeinerung noch absorptionskorrigiert (Huber & Kopfmann, 1969).

Die meisten Rechnungen wurden an einer IBM-7090-Anlage ausgeführt. Im wesentlichen wurden die Programme des Programmsystems X-ray 63 (Stewart & High, 1965) verwendet.

### Strukturermittlung

Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratommethode gelöst. Für die Atomformfaktoren von C, O, N, und

Fe wurden die in *International Tables for X-ray Crystallography* angegebenen Werte verwendet, für H diejenigen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Über eine Pattersonsynthese konnten die beiden Fe-Lagen festgelegt werden. Zwei sukzessive Fourier-synthesen zeigten alle Leichtatomlagen (ausser H).

Unklar blieb noch, welche Atomlage in den beiden kristallographisch unabhängigen Azepinringen von Stickstoff besetzt ist (Fig. 1). Die richtigen Stick-

Tabelle 1. Schema der Rechnungen mit den diffraktometrisch vermessenen Reflexintensitäten

$$R_1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} \quad R_2 = \left[ \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum|F_o|^2} \right]^{1/2}$$

$R^*$  =  $R$ -Wert bei impliziter Behandlung der nicht beobachteten Reflexe;

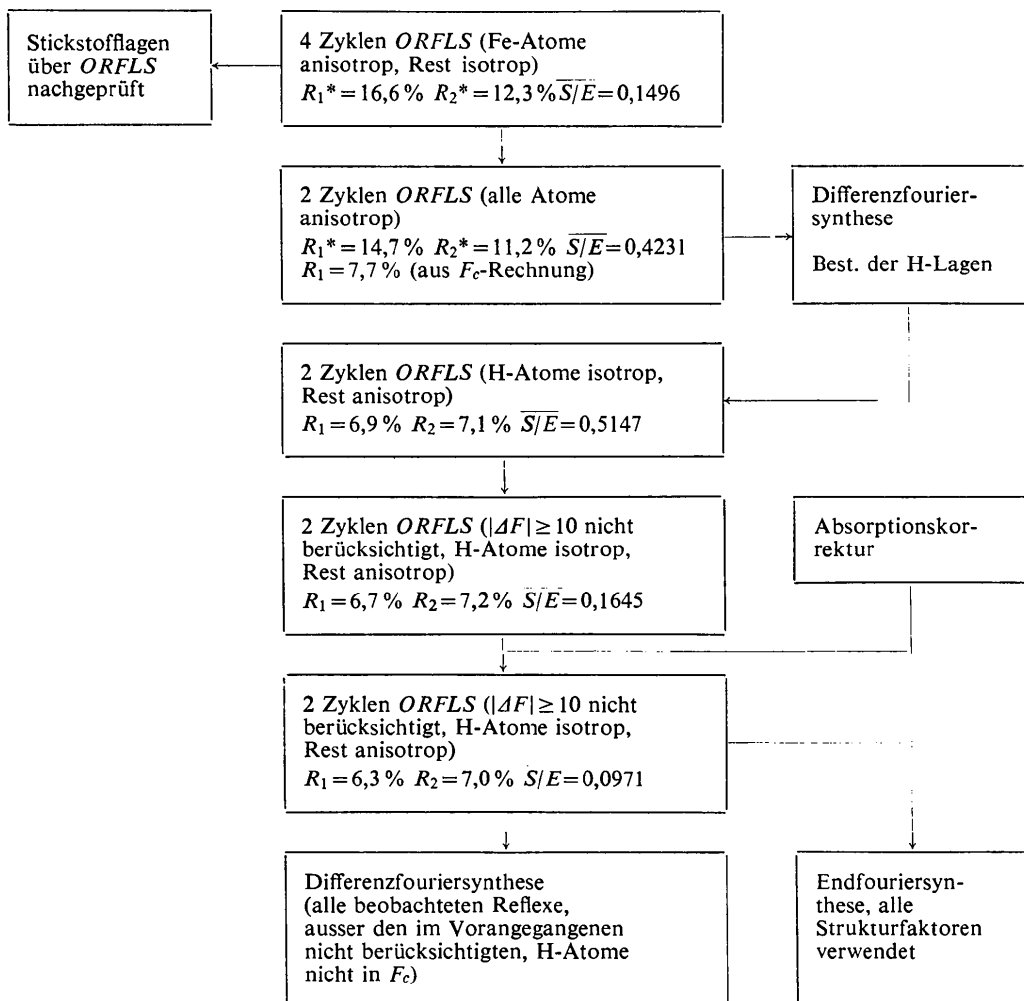
$F_o = 0,5\sqrt{2\sigma_1}$ ;

$R$  =  $R$ -Wert bei expliziter Behandlung der nicht beobachteten Reflexe (im *ORFLS*-Programm nicht zur Berechnung des  $R$ -Werte herangezogen);

Strukturfaktor eines nicht beobachteten Reflexes:  $F_o = \sqrt{2\sigma_1}$ .

Bei nicht beobachteten Reflexen wird aus der Zählstatistik eine Obergrenze für  $|F|$  abgeschätzt. Bei expliziter Behandlung werden solche Reflexe gesondert gekennzeichnet und im *ORFLS*-Programm nur dann zur Shiftberechnung herangezogen, wenn  $\Delta F = (|F_o| - |F_c|)$  negativ ist. Bei impliziter Behandlung wird der Strukturfaktor auf den wahrscheinlichsten Wert innerhalb des abgeschätzten Intervalls gesetzt und im übrigen wie ein beobachteter Reflex behandelt.

$\overline{S/E}$  = mittlere Verschiebung der Parameter bezogen auf ihren mittleren Fehler.



stofflagen sollten sich in einer Differenzfouriersynthese durch positive Elektronendichten ausweisen, wenn man zur Berechnung der  $F_c$ -Werte für alle Azepinringatome Atomformfaktoren des Kohlenstoffes heranzieht. Zuvor wurden die Lageparameter, ein genereller Temperaturfaktor und der Skalierungsfaktor verfeinert (volle Matrix, gleiches Gewicht der Strukturfaktoren, alle Azepinringatome als C behandelt). Nach 3 Zyklen betrug der  $R$ -Wert ( $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ) 20,9%. Eine anschliessende Differenzfouriersynthese wies in jedem der kristallographisch unabhängigen Azepinringe nur an einer Atomlage eine hohe Elektronendichte auf, womit diese Lagen als Stickstoffpositionen identifiziert waren.

### Verfeinerung den Struktur

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix), zunächst unter Verwendung von isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren. Sie wurde mit den photographischen Daten begonnen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die mit diesen Daten erhaltenen Strukturparameter für eine eingehende Diskussion der Bindungsverhältnisse der Molekel noch eine zu grosse Fehlerbreite aufwiesen. Deshalb erfolgte eine diffraktometrische Neuvermessung der Reflexintensitäten. Mit dem wesentlich genaueren und grösseren Diffraktometerdatensatz wurde die Verfeinerung fortgesetzt.

Der Gang der Verfeinerung mit den Diffraktometerdaten ist im folgenden schematisch dargestellt (Tabelle 1). Nach Beendigung der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die leichteren Atome C, N, O und anisotropen für die Schweratome wurden die Lagen der Stickstoffatome noch einmal überprüft.

Auf Grund der Abstände der Ringatome zum Zentralatom und der Azepinringkonformation konnte in jedem der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit das schweratomgebundene *s-cis*-Butadiensystem lokalisiert werden. Deshalb kommen für die Stickstoffpositionen in jedem Azepinring jeweils nur zwei Lagen in Frage, die über eine molekulare Pseudospiegelebene ineinander überführbar sind [N(1), C(1,8) bzw. N(2), C(2,8)] (Fig. 1). Für die Struktur insgesamt ergibt dies 4 Besetzungsmöglichkeiten mit den Stickstofflagen auf folgenden Positionen:

- |                  |                    |
|------------------|--------------------|
| (a) C(1,8), N(2) | (c) C(1,8), C(2,8) |
| (b) N(1), C(2,8) | (d) N(1), N(2)     |

Die 4 Besetzungsmöglichkeiten *a-d* wurden in jeweils zwei Zyklen verfeinert, wobei nur die 4 strittigen Atomlagen, deren Temperaturfaktoren und der Skalierungsfaktor freigegeben waren. Man kann erwarten, dass die Atome des Azepinringes vergleichbare Temperaturfaktoren besitzen. Vor allen Dingen sind sprunghafte Änderungen zwischen Nachbaratomen unwahrscheinlich. In Fig. 2 ist der Temperaturfaktorverlauf für die vier Besetzungsmöglichkeiten graphisch dargestellt. Unter Berücksichtigung der angeführten Kriterien wird

die Möglichkeit *d* bestätigt. Die  $R$ -Werte untermauern diesen Schluss noch (Tabelle 2).

Tabelle 2.  $R$ -Werte

Definitionen der  $R$ -Werte siehe Text zu Tabelle 1.

	$R_1^*$	$R_2^*$
(a) (Ein Azepinring falsch besetzt)	16,8 %	12,5 %
(b) (Ein Azepinring falsch besetzt)	16,8	12,5
(c) (Beide Azepinringe falsch besetzt)	16,9	12,7
(d) (Beide Azepinringe richtig besetzt)	16,6	12,3

Im folgenden wurde die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome fortgesetzt. Die Kapazität unserer Rechenmaschine erlaubte nur die gleichzeitige Verfeinerung von 180 Parametern. Da mit der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren diese Zahl überschritten wurde, musste jeder Zyklus in 2 Teilzyklen aufgespalten werden. In einem Teilzyklus wurden jeweils die Parameter eines Moleküls und die Schweratomparameter des anderen verfeinert.

Nach zwei Zyklen war der  $R_1$ -Wert von 16,6 auf 14,7% gesunken. Die nicht beobachteten Reflexe wurden implizit (siehe hierzu Erläuterungen zu Tabelle 1) behandelt. Eine  $F_c$ -Rechnung, bei der die nicht beobachteten Reflexe explizit behandelt wurden, ergab einen  $R$ -Wert von 7,7%. Der sehr deutliche Unterschied im  $R$ -Wert bei impliziter und expliziter Behandlung der nicht beobachteten Reflexe erklärt sich aus der grossen Zahl derselben (51%). Die augenfällige Differenz zwischen  $R_1$  und  $R_2$  bei impliziter Behandlung hat die gleiche Ursache. Bei den folgenden Verfeinerungszyklen wurden die nicht beobachteten Reflexe explizit behandelt. In einer Differenzfouriersynthese waren alle 14 Wasserstoffatome sichtbar.

Die Struktur wurde unter Einbeziehung der gefundenen Wasserstofflagen noch weiter verfeinert, wobei die Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop gerechnet wurden. Den letzteren wurde als Startwert ein um  $1 \text{ \AA}^2$  höherer Temperaturfaktor als das Atom, an dem sie gebunden waren, zugeordnet. Nach zwei Zyklen hatten sich die Parameterverschiebungen aller Atome bis auf diejenigen zweier Wasserstoffatome [H(2,6), H(2)] beruhigt. Die beiden nicht zur Ruhe gekommenen Lagen waren in eine chemisch nicht sinnvolle Position gewandert.

Da der Strukturfaktorbeitrag der Wasserstoffatome sehr gering ist, fallen Messfehler der Strukturfaktoren gerade bei den H-Atomen stark ins Gewicht. Besonders bei einer Schweratomstruktur tritt dieser Effekt in verstärkter Masse auf. Es wurde deshalb getestet, ob sich die betreffenden H-Lagen bei der Verfeinerung beruhigen, wenn man die Strukturfaktoren mit dem grössten  $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c||$  bei der Berechnung der Parameterverschiebungen nicht mehr berücksichtigt. Als willkürliche Grenze, ob ein Strukturfaktor zur Verfeinerung herangezogen wird oder nicht, wurde  $|\Delta F| = 10$  gesetzt. – In den  $R$ -Wert gehen diese Strukturfaktoren selbstverständlich noch ein. In die

$|ΔF| ≥ 10$  Grenze fielen 66 Reflexe (von 2771 beobachteten), die sich in zwei Gruppen aufteilen liessen. Die erste enthält 12 sehr starke Reflexe (mittlerer relativer Fehler bezogen auf  $|F_o|$  9,1%). Die zweite Gruppe umfasst sehr schwache Reflexe im äusseren Bereich der Reflexionskugel, die nach ihrem  $F_c$ -Wert zu den nicht beobachteten gezählt werden sollten, deren gemessene Intensität aber knapp über der  $2σ$ -Grenze lag. Die zu dieser Gruppe gehörenden Reflexe sollten schon auf Grund des Messverfahrens den grössten relativen Fehler aufweisen.

Der Erfolg dieser Massnahme wurde nach zwei weiteren Verfeinerungszyklen sichtbar. Alle Wasserstoffatome hatten sich beruhigt. Die mittlere Veränderung aller Parameter betrug nur noch 16,4% des mittleren Fehlers, diejenige der Lageparameter der H-Atome 32,7%.

Vergleicht man die Bindungsabstände vor und nach Einführung der Wasserstoffatome, dann stellt man eine mittlere Verkürzung der Ringbindungsängen von 0,015 Å fest, während die Lage derjenigen Atome, die keinen gebundenen Wasserstoff besitzen, praktisch unverändert ist. Es ist die zu erwartende Ringschrumpfung eingetreten.

Zum Abschluss der Verfeinerung wurden sämtliche Daten noch absorptionskorrigiert (Huber & Kopfmann, 1969) und noch zwei weitere Verfeinerungszyklen angeschlossen. Der  $R$ -Wert ging geringfügig von 6,7 auf 6,3% zurück. Die geringen Absorptionsfehler (Mo  $Kα$ -Strahlung,  $μ = 15,9 \text{ cm}^{-1}$ , relativ günstige Kristalldimensionen), die an der Grenze der Korrigierbarkeit lagen, hatten auf die Struktur kaum noch einen Einfluss. Der Korrektoreffekt war nur an einer geringfügigen Verbesserung der H-Bindungs-

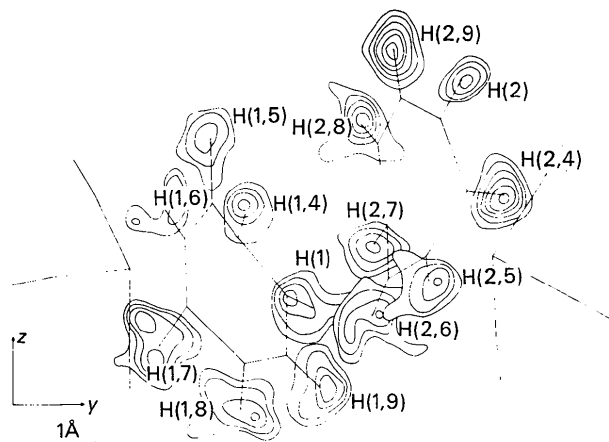


Fig. 3. Differenzfouriersynthese. H-Lagen nicht in  $F_c$  enthalten. Schnitte parallel (100). Höhenlinien beginnend mit 0,2 e.Å<sup>-3</sup> im Abstand von 0,1 e.Å<sup>-3</sup>. Die bei den letzten Verfeinerungszyklen nicht benutzten Reflexe wurden eliminiert.

abstände und der Veränderung einiger Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome in Richtung auf plausiblere Werte hin merkbar. Die mittleren C-H und N-H Abstände (0,93 bzw. 1,00 Å) weisen die für Röntgendaten charakteristische Verkürzung auf.

Fig. 3 zeigt die Wasserstoffatome in einer Differenzfouriersynthese nach Abschluss der Verfeinerung. Infolge des starken Streuantteils der Schweratome werden die H-Atome schlechter abgebildet als bei einer Leichtatomstruktur. Fig. 4 zeigt eine abschliessende Fouriersynthese. In Tabelle 3 sind die Lage- und Temperaturparameter der Atome aufgeführt, in Tabelle 4 die beobachteten und berechneten Struktur-

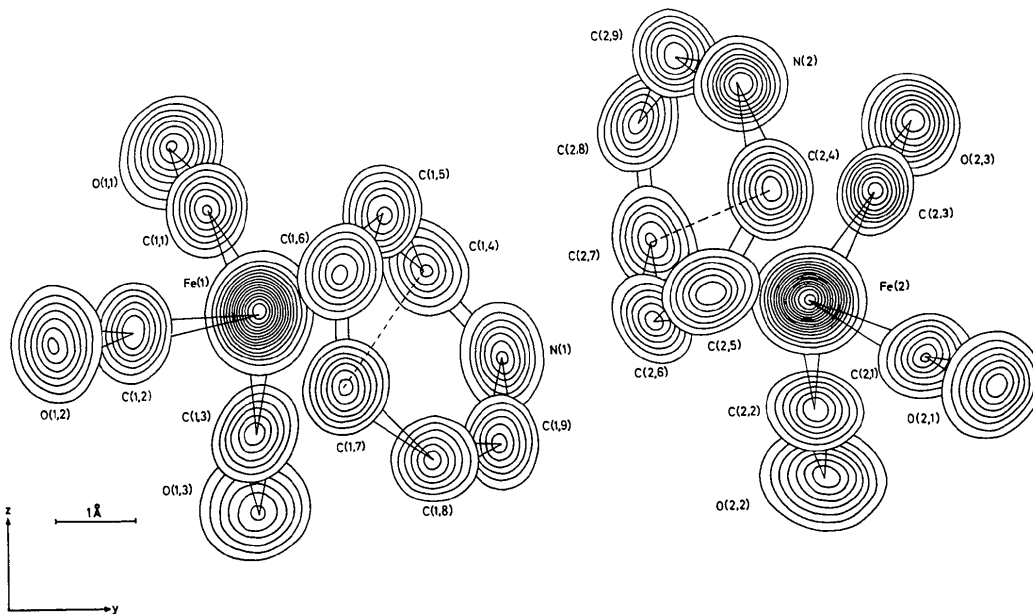


Fig. 4. Abschliessende Fouriersynthese. Schnitte parallel (100), Höhenlinien beginnend mit 2 e.Å<sup>-3</sup>, bei den Leichtatomen im Abstand von 1 e.Å<sup>-3</sup>, bei den Fe-Atomen im Abstand von 4 e.Å<sup>-3</sup>.

Tabelle 3. Die Ortsparameter (relativ) und die anisotropen Temperaturparameter sind mit  $10^5$  multipliziert  
Die anisotropen Temperaturparameter sind definiert nach

$$T = \exp [ - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) ] .$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe(1)	20727 (6)	21020 (3)	18767 (6)	518 (5)	123 (1)	590 (5)	31 (2)	4 (5)	31 (2)
Fe(2)	45143 (6)	49735 (3)	19784 (6)	548 (5)	148 (1)	373 (4)	12 (2)	- 13 (4)	- 9 (2)
O(1,1)	5639 (38)	16596 (20)	34223 (39)	894 (38)	263 (11)	1057 (42)	18 (18)	317 (35)	138 (18)
O(1,2)	31702 (43)	10490 (18)	15692 (45)	1167 (47)	169 (9)	1565 (57)	138 (17)	309 (43)	31 (18)
O(1,3)	7849 (45)	21093 (27)	- 205 (44)	1082 (47)	479 (17)	1027 (45)	- 177 (25)	- 378 (39)	140 (25)
O(2,1)	56396 (45)	59345 (21)	11263 (40)	1280 (51)	261 (11)	969 (41)	- 113 (20)	160 (39)	156 (18)
O(2,2)	29590 (35)	50362 (26)	2760 (35)	753 (34)	483 (16)	701 (34)	49 (22)	- 205 (28)	- 13 (20)
O(2,3)	33198 (40)	55151 (19)	36529 (33)	1232 (45)	218 (9)	642 (31)	74 (17)	295 (31)	- 40 (14)
N(1)	16255 (54)	33499 (22)	14545 (50)	1076 (55)	161 (10)	954 (50)	136 (20)	- 130 (44)	22 (18)
N(2)	56283 (43)	45650 (20)	40075 (37)	782 (40)	179 (10)	527 (31)	42 (17)	- 74 (31)	0 (14)
C(1,1)	11515 (49)	18383 (23)	28308 (49)	676 (43)	150 (11)	808 (50)	44 (18)	42 (38)	32 (18)
C(1,2)	27618 (47)	14599 (25)	17078 (52)	678 (45)	161 (11)	890 (51)	3 (18)	115 (39)	30 (19)
C(1,3)	12856 (52)	20903 (28)	7312 (55)	739 (47)	200 (13)	909 (53)	- 61 (22)	- 77 (43)	137 (23)
C(1,4)	16326 (56)	29581 (27)	22751 (54)	819 (51)	161 (11)	882 (53)	48 (20)	92 (43)	- 15 (20)
C(1,5)	25143 (62)	27475 (25)	28262 (52)	1045 (56)	159 (11)	685 (46)	- 7 (21)	- 89 (45)	- 2 (18)
C(1,6)	33983 (54)	25372 (27)	22605 (54)	728 (49)	168 (12)	830 (53)	- 33 (20)	- 125 (41)	9 (19)
C(1,7)	34126 (47)	25502 (27)	11531 (53)	549 (41)	175 (12)	853 (50)	- 2 (18)	117 (38)	- 9 (20)
C(1,8)	31073 (62)	30062 (27)	4648 (52)	1032 (61)	176 (12)	624 (43)	- 102 (23)	- 6 (43)	36 (19)
C(1,9)	23156 (66)	33580 (27)	6280 (58)	1167 (72)	149 (12)	773 (52)	20 (24)	- 259 (51)	61 (20)
C(2,1)	52202 (49)	55489 (27)	14600 (46)	702 (46)	207 (13)	603 (40)	6 (20)	35 (35)	56 (19)
C(2,2)	35739 (48)	49942 (29)	9388 (44)	699 (43)	256 (14)	522 (36)	50 (23)	21 (33)	- 10 (21)
C(2,3)	37771 (44)	53132 (20)	29782 (42)	710 (40)	129 (9)	481 (32)	7 (16)	- 95 (33)	48 (15)
C(2,4)	58303 (44)	47614 (24)	29882 (50)	506 (34)	166 (10)	716 (41)	- 7 (16)	- 66 (34)	41 (19)
C(2,5)	57808 (52)	44500 (27)	20454 (47)	730 (45)	217 (13)	536 (38)	133 (20)	153 (36)	15 (19)
C(2,6)	48633 (65)	41534 (26)	17954 (52)	1209 (68)	164 (12)	590 (44)	68 (23)	- 68 (46)	- 130 (19)
C(2,7)	39935 (62)	41438 (27)	25132 (57)	935 (60)	166 (12)	780 (50)	- 59 (23)	- 79 (47)	- 48 (21)
C(2,8)	40480 (61)	40675 (27)	36450 (57)	859 (56)	162 (12)	819 (54)	- 16 (22)	168 (47)	110 (20)
C(2,9)	47806 (60)	42613 (26)	42899 (50)	1043 (62)	162 (11)	516 (39)	108 (21)	73 (41)	39 (18)

Tabelle 3 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
H(1,4)	9093 (574)	30019 (293)	26573 (567)	7.0 (2.0)
H(1,5)	25649 (565)	27341 (276)	37023 (544)	7.1 (1.9)
H(1,6)	39440 (650)	23781 (336)	27179 (656)	8.1 (2.5)
H(1,7)	38594 (439)	23461 (225)	7439 (433)	4.3 (1.4)
H(1,8)	35082 (458)	30117 (241)	- 1390 (474)	4.7 (1.4)
H(1,9)	21413 (569)	35914 (289)	1796 (557)	6.9 (1.9)
H(1)	9767 (532)	35302 (272)	12894 (517)	6.1 (1.8)
H(2,4)	64242 (373)	50089 (201)	29045 (365)	2.3 (1.0)
H(2,5)	63133 (503)	44715 (261)	15587 (491)	5.7 (1.7)
H(2,6)	47721 (474)	40209 (237)	11987 (458)	4.5 (1.4)
H(2,7)	33260 (518)	40222 (264)	22350 (517)	6.2 (1.8)
H(2,8)	35131 (488)	39236 (250)	39333 (494)	5.3 (1.6)
H(2,9)	47099 (381)	41869 (196)	49790 (407)	2.7 (1.1)
H(2)	61683 (743)	46995 (364)	45760 (722)	10.6 (3.0)

### Molekülstruktur und Diskussion der Bindungsverhältnisse

In Tabelle 5 sind die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel aufgeführt. Die Molekülstruktur ist in der Fig. 5 dargestellt. In Übereinstimmung mit den Ansichten von Fischer & Rühle (1965) ist die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe komplex an eine Butadienruppierung des Azepins gebunden. Die vier Kohlenstoffatome des Butadiensystems liegen in einer Ebene, die drei C-C-Bindungen sind gleich lang (1,41 Å). An den Enden des Butadiensystems ist das Molekül so abgelenkt, dass es einen Dieder bildet (Diederwinkel: 143,4 ± 0,5°). Die nicht komplexierte Doppelbindung

ist 1,32 Å lang, die benachbarte C-N-Bindung 1,35 Å. Die Bindungslängen zu den Eckatomen betragen: C(8)-C(7)=1,45 Å, N-C(4)=1,40 Å. Die Wasserstoffatome H(4) und H(7) liegen nicht auf der Schnittgerade des Dieders, sondern sind hieraus in Richtung der Ebene durch die drei benachbarten Atome ('sp<sup>2</sup>-Ebene') herausgedreht. Sie erreichen diese Ebene jedoch durchaus nicht (Fig. 6). Die auffällige und eigenartige Konformation des Azepins ist nicht die des freien Ringes. Wie man aus der Röntgenstrukturanalyse des *b,f*-Dibenzazepins, des 3,3'-Dibrom-*b,f*-dibenzazepins (Wimmer, 1963; Brandl *et al.*, 1969; Hoppe *et al.*, 1969; Schäffer *et al.*, 1970) und des *N-p*-Brombenzolsulfonylazepins (Paul, Johnson, Paquette, Borett & Haluska, 1968) weiss, ist die Wannenform die normale Azepin-Konformation. Es liegt also nicht ein kaum verändertes 'stabilisiertes' Azepin vor, sondern eine neue Einheit, die wesentlich durch die starke Wechselwirkung zwischen Eisenatom und 'Butadien-Ligand' bestimmt wird. Diese Ansicht lässt sich aus zahlreichen Beispielen aus der Literatur erhärten. Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung röntgenographisch aufgeklärter 'Butadien'-Komplexe.

Man findet in der Literatur bevorzugt Beispiele, bei denen das Butadiensystem Bestandteil eines Ringes ist. Die Auswahl reicht von fünf- bis zu achtgliedrigen Ringen. All diesen Komplexen liegt die 'Diederkonformation' als Bauprinzip zu Grunde, obwohl die freien Ringe in der Regel ganz abweichende Konformationen aufweisen.

Tabelle 4. Gemessene und berechnete Strukturparameter

Die 3 Spalten enthalten von links nach rechts: h, |F<sub>0</sub>| · 10 und |F<sub>c</sub>| · 10. Ein L hinter |F<sub>0</sub>| · 10 bezeichnet nicht beobachtete Reflexe (I ≤ 2σ).

Table with 14 columns: h, |F<sub>0</sub>| · 10, |F<sub>c</sub>| · 10, and sub-headers for each column (e.g., I, h, |F<sub>0</sub>|, |F<sub>c</sub>|). The table contains a dense grid of numerical data representing diffraction measurements and calculations for the compound Azepin-iron-tricarbonyl.

Tabelle 4 (Fort.)

Main data table with multiple columns of numbers and alphanumeric codes. The table is organized into several vertical sections, each with its own set of headers (e.g., IFol, IFcl, IFol, IFcl). The data consists of rows of numbers, some of which are bolded or underlined, and are interspersed with alphanumeric labels such as H.10.1, H.15.5, H.20.2, etc. The table is dense and covers most of the page area.



Tabelle 4 (Fort.)

iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl	iFol	iFcl
H. 20.6	10 139L 67	2 489 497	3 149 116	5 239 236	6 150 136	7 433 431	8 190 208	9 257 375	10 113 133	11 133 343	12 100 117	13 167 158	14 927 931	15 277 276	16 181 181	17 100 100	18 100 100	19 100 100	20 100 100
11 144L 81	0 592 597	1 295 270	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117
12 140L 114	1 90L 90	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117	19 117L 117
13 144L 81	0 592 597	1 295 270	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117
14 140L 114	1 90L 90	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117	19 117L 117
15 144L 81	0 592 597	1 295 270	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117
16 140L 114	1 90L 90	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117	19 117L 117
17 144L 81	0 592 597	1 295 270	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117
18 140L 114	1 90L 90	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117	19 117L 117
19 144L 81	0 592 597	1 295 270	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117
20 140L 114	1 90L 90	2 107L 54	3 176 190	4 102L 107	5 228 236	6 129 134	7 249 252	8 102L 117	9 522 534	10 230 230	11 109L 87	12 200 200	13 100L 87	14 117L 117	15 117L 117	16 117L 117	17 117L 117	18 117L 117	19 117L 117

Tabelle 4 (Fort.)

A large table with multiple columns and rows, containing numerical data and labels such as 'IFol', 'IFci', and various alphanumeric codes. The table is organized into several vertical sections, each with its own set of headers. The data appears to be a list of entries with associated values and identifiers.

Tabelle 4 (Fort.)

	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>	F <sub>9</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>14</sub>	F <sub>15</sub>	F <sub>16</sub>	F <sub>17</sub>	F <sub>18</sub>	F <sub>19</sub>	F <sub>20</sub>	F <sub>21</sub>	
1	1594	73	2	1524	5	2	162	163	0	1594	25	1	1594	17	2	170	180	4	1374	32	0	1594	101
2	1374	65	2	1524	5	2	1594	67	0	1524	27	2	1374	51	2	1374	106	4	1474	106	0	1498	13
3	1594	32	4	1524	5	2	1594	60	0	1594	64	3	1594	52	3	1594	76	4	1394	42	0	1594	131
4	1404	97	4	1524	5	2	1594	60	0	1404	58	1	1404	2	0	136	163	2	1394	15	3	1494	94
5	1411	31	0	1524	5	2	1594	78	0	1411	24	0	1411	127	2	1384	133	4	170	100	0	1494	56

Als Zentralatom tritt neben Fe<sup>0</sup> auch Ru<sup>0</sup>, Co<sup>+</sup>, Rh<sup>+</sup> und sogar Re<sup>3+</sup> auf. Der hier erkennbare einheitliche Bindungstyp scheint uns einer eingehenden Diskussion wert, zumal wir über sehr genaue Strukturdaten verfügen und sich in der Literatur die widersprüchlichsten Ansichten finden (vgl. Hallam & Pauson, 1958; Green, Pratt & Wilkinson, 1959; Pettit & Emerson, 1964; Kettle & Mason, 1966; Preston &

Davis, 1966; Retcofsky, Frankel & Gutowsky, 1966; Churchill & Mason, 1967; und die zu Tabelle 6 angeg. Lit.).

Fig. 7 zeigt ein idealisiertes Bild der Molekül, das durch Mittelbildung über beide Moleküle und unter Ausnutzung der Symmetrie des interessierenden Molekülteils gewonnen wurde. Die gleichen Bindungsabstände (1,41 Å) der völlig ebenen *s-cis*-Butadien-Gruppe

Tabelle 5. Inermolekulare Abstände und Winkel

Die Standardabweichungen ( $\sigma_i$ ) sind in Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

$\Delta$  = Differenz zwischen chemisch äquivalenten Abständen und Winkeln,

$\sigma_{\Delta} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  = mittlerer Fehler der Differenz zwischen chemisch äquivalenten Abständen und Winkeln,

$\sigma_M = \frac{1}{2}\sigma_{\Delta} = \frac{1}{2}\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  = mittlerer Fehler der gemittelten Abstände und Winkel.

Für  $\Delta > 2,33\sigma_{\Delta}$  sind die  $\sigma_M$  in eckigen Klammern angegeben.

## Abstände

## C-C(N) Bindungen im Azepinring

	Molekül 1 (Å)	Molekül 2 (Å)	$\Delta^*$ (Å)	Mittelwert* (Å)
C(4)–C(5)	1,406 (10)	1,412 (9)	0,006 (13)	1,409 (7)
C(5)–C(6)	1,418 (10)	1,395 (10)	0,023 (14)	1,407 (7)
C(6)–C(7)	1,404 (10)	1,424 (11)	0,020 (14)	1,414 (7)
C(7)–C(8)	1,454 (9)	1,448 (10)	0,006 (14)	1,451 (7)
C(8)–C(9)	1,325 (10)	1,318 (10)	0,007 (15)	1,322 (7)
C(9)–N	1,361 (10)	1,343 (9)	0,018 (14)	1,352 (7)
N—C(4)	1,404 (9)	1,399 (8)	0,005 (12)	1,402 (6)
C–O Bindungen				
C(1)–O(1)	1,138 (8)	1,149 (8)	0,011 (11)	1,144 (6)
C(2)–O(2)	1,129 (8)	1,147 (7)	0,018 (11)	1,138 (5)
C(3)–O(3)	1,143 (9)	1,140 (7)	0,003 (11)	1,142 (6)
Fe–C(O) Bindungen				
Fe–C(1)	1,792 (6)	1,772 (6)	0,020 (9)	1,782 (4)
Fe–C(2)	1,786 (6)	1,772 (6)	0,014 (8)	1,779 (4)
Fe–C(3)	1,758 (7)	1,771 (5)	0,013 (9)	1,765 (4)
Fe–C (bindendes Butadiensystem) Bindungen				
Fe–C(4)	2,193 (7)	2,155 (6)	0,038 (9)	2,174 [4]
Fe–C(5)	2,043 (6)	2,035 (7)	0,008 (9)	2,039 (5)
Fe–C(6)	2,030 (7)	2,036 (6)	0,006 (9)	2,033 (5)
Fe–C(7)	2,203 (6)	2,209 (7)	0,006 (9)	2,206 (5)
Fe–C(N) (nicht kompl. Ringteil) Abstände				
Fe–C(8)	3,105 (7)	3,093 (7)	0,012 (10)	3,099 (5)
Fe–C(9)	3,427 (7)	3,411 (6)	0,016 (9)	3,419 (5)
Fe–N	3,103 (5)	3,090 (5)	0,013 (7)	3,097 (4)
C(N)–H Bindungen				
C(4)–H(4)	1,04 (7)	0,96 (5)	0,08 (9)	1,00 (4)
C(5)–H(5)	1,11 (7)	0,91 (6)	0,20 (9)	1,01 (5)
C(6)–H(6)	0,98 (8)	0,83 (6)	0,15 (10)	0,90 (5)
C(7)–H(7)	0,91 (6)	0,96 (7)	0,05 (9)	0,93 (4)
C(8)–H(8)	0,92 (6)	0,84 (6)	0,08 (9)	0,88 (4)
C(9)–H(9)	0,83 (7)	0,90 (5)	0,07 (9)	0,86 (4)
N—H	0,95 (7)	1,04 (9)	0,09 (11)	1,00 (6)

Tabelle 5 (Fort.)

Winkel (°)	Molekül 1	Molekül 2	$\Delta$ (°)*	Mittelwert (°)*
<b>C-C(N)-C(N) Winkel im Azeprinring</b>				
C(5)-C(4)-N	127,9 (7)	126,5 (5)	1,5 (8)	127,2 (4)
C(6)-C(5)-C(4)	119,8 (6)	120,0 (6)	0,2 (8)	119,9 (4)
C(7)-C(6)-C(5)	120,5 (6)	120,0 (6)	0,5 (8)	120,3 (4)
C(8)-C(7)-C(6)	127,8 (6)	126,8 (7)	1,0 (9)	127,3 (5)
C(7)-C(8)-C(9)	126,0 (7)	127,1 (7)	1,0 (9)	126,6 (5)
C(8)-C(9)-N	126,3 (7)	125,7 (6)	0,5 (9)	126,0 (5)
C(9)-N-C(4)	125,1 (6)	125,1 (5)	0,0 (8)	125,1 (4)
<b>O-C-Fe Winkel</b>				
O(1)-C(1)-Fe	178,4 (5)	177,2 (6)	1,2 (8)	177,8 (4)
O(2)-C(2)-Fe	177,2 (6)	176,5 (6)	0,8 (9)	176,9 (4)
O(3)-C(3)-Fe	176,7 (6)	177,0 (5)	0,3 (8)	176,8 (4)
<b>C-Fe-C Winkel</b>				
C(1)-Fe-C(3)	100,7 (3)	99,6 (3)	1,1 (4)	100,2 (2)
C(2)-Fe-C(3)	99,3 (3)	99,7 (3)	0,4 (4)	99,5 (2)
C(2)-Fe-C(1)	95,1 (3)	92,2 (3)	2,9 (4)	93,6 [2]
<b>H-C(N)-C(N) Winkel in Azeprinring</b>				
H(4)-C(4)-N	106 (4)	117 (3)	11 (5)	111 (2)
H(4)-C(4)-C(5)	120 (4)	106 (3)	14 (5)	113 [3]
H(5)-C(5)-C(4)	123 (4)	121 (4)	3 (5)	122 (3)
H(5)-C(5)-C(6)	117 (4)	119 (4)	2 (5)	118 (3)
H(6)-C(6)-C(5)	113 (5)	121 (4)	8 (6)	117 (3)
H(6)-C(6)-C(7)	126 (5)	118 (4)	8 (6)	122 (3)
H(7)-C(7)-C(6)	124 (4)	116 (4)	8 (5)	120 (3)
H(7)-C(7)-C(8)	103 (4)	112 (4)	8 (5)	107 (3)
H(8)-C(8)-C(7)	112 (4)	116 (4)	5 (6)	114 (3)
H(8)-C(8)-C(9)	122 (4)	116 (4)	6 (6)	119 (3)
H(9)-C(9)-C(8)	122 (5)	118 (3)	4 (6)	120 (3)
H(9)-C(9)-N	112 (5)	117 (3)	5 (6)	114 (3)
H-N-C(9)	112 (4)	120 (5)	8 (7)	116 (3)
H-N-C(4)	118 (4)	115 (5)	4 (7)	117 (3)

\* Scheinbare Unstimmigkeiten in der letzten Stelle ergeben sich daraus, dass die Rechnungen mit grösserer Genauigkeit als in der Tabelle angegeben, durchgeführt wurden.

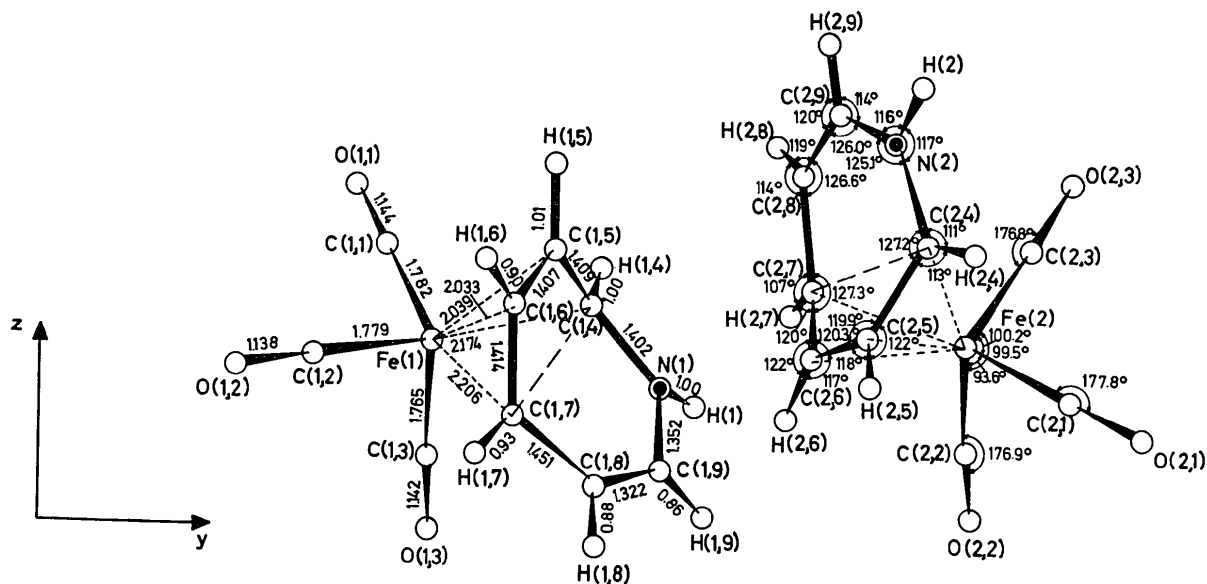


Fig. 5. [100]-Projektion der asymmetrischen Einheit. Die eingetragenen Abstände und Winkel sind die zwischen beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit gemittelten Grössen.

Tabelle 6. Beispiele für röntgenographisch bearbeitete Metall- $\pi$ -Komplexe, deren Ligand über ein Butadiensystem an das Zentralatom gebunden ist

Offene *cis*-Butadienkomplexe

*cis*-Butadien-eisen-tricarbonyl, *cis*-(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> (Mills & Robinson, 1963).  
 Di-*cis*-butadien-rhodiumchlorid, *cis*-(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>RhCl (Porri, Lionetti, Allegra & Immirzi, 1965; Immirzi & Allegra, 1969).  
 Vitamin-A-aldehyd-eisen-tricarbonyl, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> (Birch, Fitton, Mason, Robertson & Stangroom, 1966).

Fünfringverbindungen

Cyclopentadienkomplexe:

$\pi$ -Cyclopentadienyl-1-phenylcyclopentadien-cobalt,  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Churchill & Mason, 1964).  
 $\pi$ -Cyclopentadienyl-1-benzoylcyclopentadien-cobalt,  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Churchill, 1965).  
 Dimethyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-1-methylcyclopentadien-rhenium  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) (Alcock, 1965, 1967).  
 Cyclopentadienonkomplexe:  
 $\pi$ -Cyclopentadienyl-tetramethylcyclopentadienon-cobalt,  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>5</sub>O] (Dahl & Smith, 1961).  
 $\pi$ -Cyclopentadienyl-tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienon-cobalt,  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co[(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>5</sub>O] (Gerloch & Mason, 1964).  
 Tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienon-eisen-tricarbonyl, [(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>5</sub>O]Fe(CO)<sub>3</sub> (Bailey, Gerloch & Mason, 1964; Bailey & Mason, 1966).

Sechsringverbindungen

Cyclohexadienkomplexe:

Octafluorocyclohexa(1,3)dien-eisen-tricarbonyl, (C<sub>6</sub>F<sub>8</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> (Churchill & Mason, 1964, 1967).  
 $\pi$ -Tetracyclo[8, 6, 0, 0<sup>2,9</sup>, 0<sup>3,8</sup>]hexadeca-4,6,11,15-pentaen-eisen-tricarbonyl, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> (Robson & Truter, 1964, 1968).  
 Thebain-eisen-tricarbonyl, [(Thebain)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Birch, Fitton, Mcpartlin & Mason, 1968).  
 Benzolkomplexe:  
 $\pi$ -Cyclopentadienyl-hexakis(trifluormethyl)benzol-rhodium,  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh[(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>] (Churchill & Mason, 1963; Churchill & Mason, 1966).  
 Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0), [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Ru (Huttner, Lange & Fischer, 1971).

Siebenringverbindungen

Cycloheptatrienon(tropon)komplexe:

Tropon-eisen-tricarbonyl, (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O)Fe(CO)<sub>3</sub> (Dodge, 1964)  
 Triphenyltropon-eisen-tricarbonyl, [C<sub>7</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O]Fe(CO)<sub>3</sub> (Smith & Dahl, 1962).

Azepinkomplexe:

Azepin-eisen-tricarbonyl, (C<sub>6</sub>NH<sub>7</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> (Amit, Brandl, Brodherr, Gieren, Hädicke, Hoppe & Röhl, 1967; Brandl, Brodherr, Gassmann, Gieren, Hoppe, Preuss, Röhl, Schäffer, Schmidt & Steigemann, 1969; Hoppe *et al.*, 1969; diese Arbeit).

*N*-Methoxycarbonylazepin-eisen-tricarbonyl, (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> (Paul, Johnson, Paquette, Borett & Haluska, 1968; Johnson & Paul, 1970).

1-Isopropoxycarbonyl-1,2-diazepin-eisen-tricarbonyl, [C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]Fe(CO)<sub>3</sub> (Allmann, 1970, 1971).

Ein Diazulenkomplex

Diazulen-tetraeisen-decacarbonyl, (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (Churchill & Bird, 1969).

Achtringverbindungen

Cyclooctatetraenkomplexe:

Cyclooctatetraen-eisen-tricarbonyl, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> (Dickens & Lipscomb, 1962).  
 Cyclooctatetraen-bis(eisen-tricarbonyl), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>[Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Dickens & Lipscomb, 1962).  
 Bis-cyclooctatetraen-eisen, (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Fe (Allegra, Colombo, Immirzi & Bassi, 1968).

zeigen einen weitgehenden Ausgleich der Bindungsgrade der  $\pi$ -Bindungen; der resultierende Bindungsgrad ist etwas geringer als im Benzol (C–C: 1,397 Å) (Pauling, 1960). Hierin zeigt sich offenbar die Beanspruchung eines Teils der  $\pi$ -Elektronen durch das Fe-Atom. Der Ausgleich der Bindungslängen steht in scharfem Gegensatz zu den Verhältnissen im freien *s-trans*-Butadien (1,34, 1,47, 1,34 Å) (Haugen & Traetteberg, 1966). Zur Aufweitung der äusseren Butadienbindungen trägt zusätzlich die Torsion um diese Bindungen bei. Die Torsionswinkel R–C(4)–C(5)–C(6) und R'–C(7)–C(6)–C(5) betragen immerhin  $48 \pm 5^\circ$ , womit die Überlappung etwaiger  $p(\pi)$ -Orbitale auf etwas weniger als die Hälfte zurückgeht. Die erwähnte Verdrillung der äusseren Butadienbindungen tritt, wie eingehende Untersuchungen der Kernresonanz (Green, Pratt & Wilkinson, 1959; Preston & Davis, 1966; Retcofsky, Frankel & Gutowsky, 1966) zeigten, offenbar auch schon beim Prototyp dieser Verbindungsklasse, dem (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub> auf.

Es ergibt sich nun die Frage nach der Ursache für diese Torsion. Man kann zwar aus den in Tabelle 6 angegebenen Beispielen einige finden, in denen das komplexierte Butadiensystem und die Substituenten R und R' schon aus sterischen Gründen nicht in einer Ebene liegen können. Aber die Tatsache, dass auch Cyclopentadienon und Benzol, bei denen einem ebenen System keine sterischen Hindernisse entgegenstehen, die erwähnte Torsion aufweisen, zeigt, dass die Ursache nicht spezifisch für den Liganden ist. Vielmehr muss sie in den Bindungsverhältnissen an den Endatomen des Butadiensystems gesucht werden. Diese Atome sind gegenüber ihrem unkomplexierten Zustand umhybridisiert. Eine Erklärung für diese Umhybridisierung führt zur Diskussion der Eisen-Kohlenstoff-Bindungen.

Über diese Bindungen sind schon mancherlei Ansichten vorgebracht worden (vgl. Hallam & Pauson, 1958; Kettle & Mason, 1966 und die zu Tabelle 6

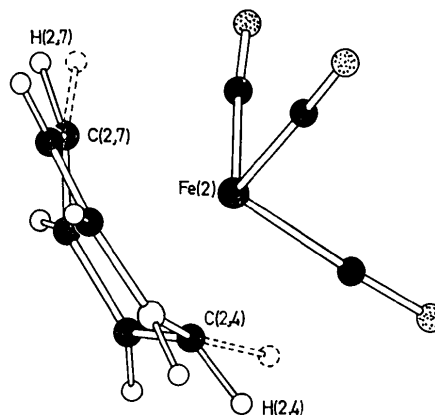


Fig. 6. Zur Verdeutlichung der H-Lagen an den äusseren Atomen des komplexierten Butadiensystems. Molekül 2 in der [001]-Projektion. Gestrichelt: berechnete H-Lagen in der 'sp<sup>2</sup>-Ebene'.

angeg. Lit.). Sie werden gewöhnlich an Bildern wie Fig. 8(a),(b),(c) besprochen, wobei die Formulierung (c) meist ausgeschlossen wird. Die Formulierungen der Fig. 8(a),(b),(c) sind aber nur formal verschieden und stellen keinen physikalischen Unterschied dar, wobei wir die Formulierung (c) vorziehen, da sie am wenigsten zu Fehlinterpretationen Anlass gibt. So lässt sich aus den Bindungsabständen Fe-C z.B. ablesen, dass die Bindung der inneren C-Atome an das Eisen (2,04 Å) stärker ist als die der äusseren C-Atome (2,20 Å), obwohl die meistbenutzte Formulierung 8(b) das Gegenteil zu fordern scheint.

Obwohl die ursprünglichen  $p(\pi)$ -Orbitale des Butadiens zur Fe-C-Bindung herangezogen werden, ist ihre gegenseitige Überlappung auch nach der Komplexbildung vorhanden. Die C-C-Bindungen gehen keinesfalls in Einfachbindungen über. Der gleiche Abstand aller C-C-Bindungen von 1,41 Å zeigt, dass ein delokalisiertes Elektronensystem vorliegt, mit einer etwas geringeren Bindungsstärke als beim Benzol.

Vergleichen wir die Bindungsverhältnisse an den inneren Kohlenstoffatomen mit anderen Strukturen, so zeigt sich eine Ähnlichkeit zum Ferrocen (Fe-C: 2,05 Å) (Dunitz, Orgel & Rich, 1956). Auch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzuntersuchungen am  $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$  (Preston & Davis, 1966; Retcofsky, Frankel & Gutowsky, 1966) weisen auf eine enge Verwandtschaft

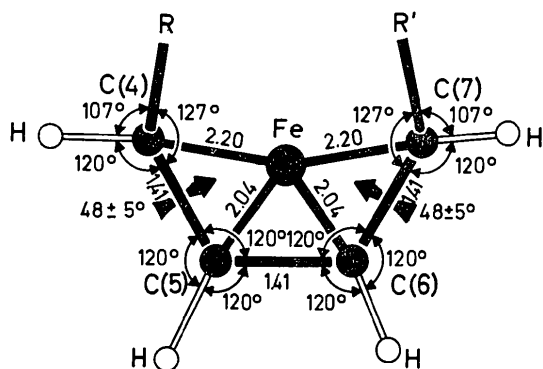


Fig. 7. Idealisertes Fe-Butadiensystem. Von erkannten Packungseffekten wurde abgesehen.

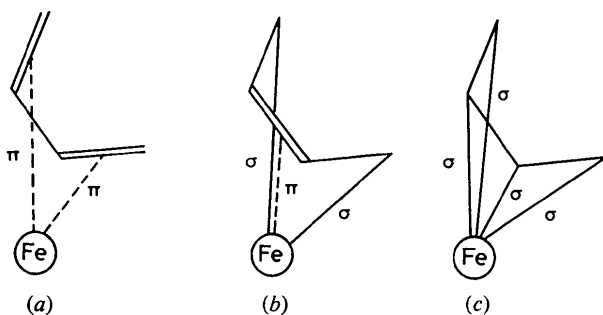


Fig. 8. Verschiedene Formulierungen für die Fe-C-Bindungen im Fe-Butadiensystem.

hin. Die C-C- und C-H-Bindungen liegen in einer Ebene mit Bindungswinkeln von  $120^\circ$ . Die beiden übriggebliebenen  $p$ -Orbitale bewirken die Bindung zum Fe und Doppelbindungsanteile zu den Nachbaratomen.

Ganz im Gegensatz dazu sind die Verhältnisse an den äusseren C-Atomen. Auffällig ist die erwähnte Verdrillung um die C(4)-C(5) und C(6)-C(7)-Bindung. Hierdurch werden die  $p$ -Orbitale in Richtung auf das Eisen gebogen. Zu beachten ist ausserdem, dass diese beiden C-Atome nicht mehr in der Ebene ihrer drei Substituenten R, H und C (innen) liegen, sondern in Richtung auf das Fe-Atom aus dieser herausweisen. Der die Fe-C-Bindung vermittelnde Orbital an den äusseren C-Atomen hat also einen gewissen  $s$ -Anteil. Diese Atome sind umhybridisiert, was sich auch deutlich in den Kernresonanzspektren der 'Butadien'- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe zeigt (Green, Pratt & Wilkinson, 1959; Preston & Davis, 1966; Retcofsky, Frankel & Gutowsky, 1966). Die Spektren ähneln denen bei  $sp^3$ -Hybridisierung. Es wäre allerdings stark übertrieben, den Zustand der Endatome als typische  $sp^3$ -Hybridisierung zu beschreiben, worvor schon die Betrachtung der Bindungswinkel warnt. Die Frage ist noch zu klären, warum nur die äusseren C-Atome umhybridisieren und die inneren nicht, obwohl eine Umhybridisierung auch für die inneren Atome einen Energiegewinn bedeuten würde. Die inneren Atome sind so zwischen weiteren komplexgebundenen Atomen eingespannt, dass eine Umhybridisierung zu verlängerten Fe-C-Bindungen an den Nachbaratomen und damit im ganzen zu beträchtlichen Verlusten an Bindungsenergie führen würde.

Die hier gegebene Interpretation der Metall-Kohlenstoffbindungen in Butadien-Komplexen lässt sich auch sehr schön dazu benutzen, die Konformation aller bisher röntgenographisch untersuchten Butadien-Metall-Komplexe vorherzusagen, indem man mit Dreidingmodellen ein Modell der Verbindungen baut, wobei man die Eckatome des Butadiensystems durch Tetraederbausteine ersetzt.

An Hand eines so gebauten Modelles können wir vorhersagen, dass auch C(4), C(7), C(8), C(9) und N in einer Ebene liegen müssen, weil C(8)-C(9) (1,32 Å) eine Doppelbindung ist. Der Doppelbindungscharakter der C-N-Einfachbindungen [C(4)-N: 1,40 Å, N-C(9): 1,35 Å], der C-N-C-Winkel von  $125^\circ$  und die Lage des an N gebundenen H-Atoms lassen eine Umhybridisierung am Stickstoff von  $sp^3$  nach  $sp^2$  erkennen. Die Bindung des Stickstoffatoms zur unkomplexierten Doppelbindung ist signifikant kürzer als die zum Butadiensystem. Auf Grund der durch den Komplexbindungstyp vorgegebenen Konformation ist der  $p(\pi)$ -Orbital am N zu einer maximalen Überlappung mit dem  $\pi$ -System der freien Doppelbindung befähigt. Die  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem komplexierten Dien-system ist wesentlich geringer, da der vorher beschriebenen Torsion um C(4)-C(5) bzw. C(6)-C(7) eine Torsion um C(4)-N bzw. C(7)-C(8) entspricht. Die Torsion um C(7)-C(8) führt zu einer verminderten  $\pi$ -

Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System der unkomplexierten Doppelbindung und dem Butadiensystem; dennoch weist der Abstand C(7)–C(8) mit 1,45 Å noch einen wahrnehmbaren Doppelbindungsanteil auf. Die Differenz zwischen den Bindungslängen C(7)–C(8) und C(4)–N von +0,05 Å und ihre jeweilige Identität in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit sind ein nachträglicher Beweis für die richtige Identifizierung der N-Atome.

Die Molekel besitzt eine Pseudospiegelebene, die bei fast allen in der Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen zu beobachten ist (vgl. Fig. 1) – bei einigen der Vergleichsverbindungen ist die Spiegelebene sogar exakt erfüllt und tritt auch als kristallographische Spiegelebene auf. Die Analogie zu den in Tabelle 6 aufgeführten Vergleichsstrukturen erstreckt sich auch auf die Geometrie der Metall (CO)<sub>3</sub>-Gruppierung, falls eine solche vorhanden ist. Die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppierung

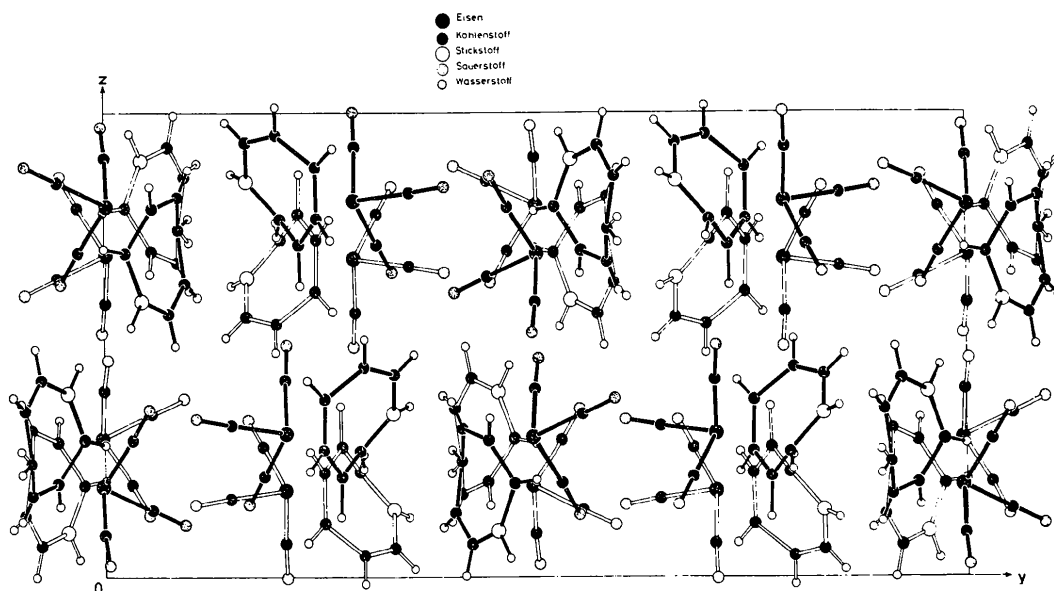


Fig. 9. [100]-Projektion der Elementarzelle.

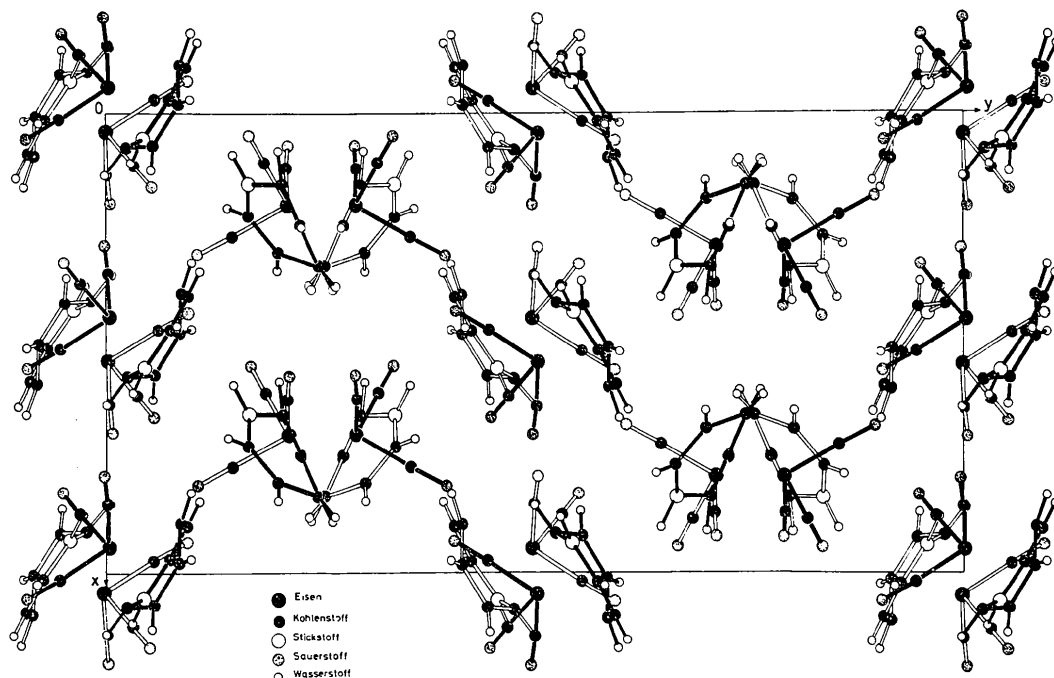


Fig. 10. [001]-Projektion der Elementarzelle.

zeigt keine exakte  $C_{3v}$ -Symmetrie. Der Winkel zwischen den zur Pseudospiegelebene symmetrischen CO-Gruppen ist kleiner als die beiden übrigen (O)–C–Fe–C(O) Winkel (93,6°, 100,2°, 99,5°). Die Fe–C–(O) und die C–O-Abstände weisen untereinander nur geringe Unterschiede auf und liegen mit 1,77<sub>5</sub> bzw. 1,14 Å in derselben Größenordnung wie bei den Fe(CO)<sub>3</sub>-Butadien-Analoga. Die Abweichungen der Fe–C–O-Gruppen von der Linearität ist signifikant.

### Kristallstruktur

Fig. 9, 10 zeigen die Kristallstruktur in zwei Projektionen. Sie enthält Bild und Spiegelbild der asymmetrischen Azepin-eisen-tricarbonyl-Molekül, was schon aus der zentrosymmetrischen Raumgruppe folgt. Das

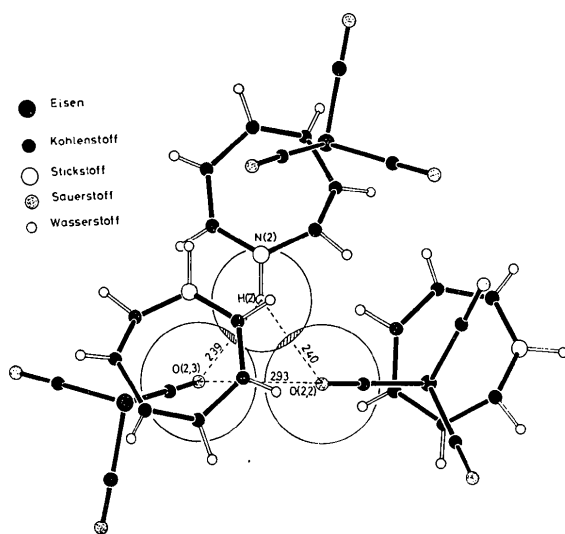


Fig. 11. Gegabelte Wasserstoffbrücke, Projektion auf die 'Wasserstoffbrückenebene'. Die Kreise symbolisieren die van der Waals'schen Radien.

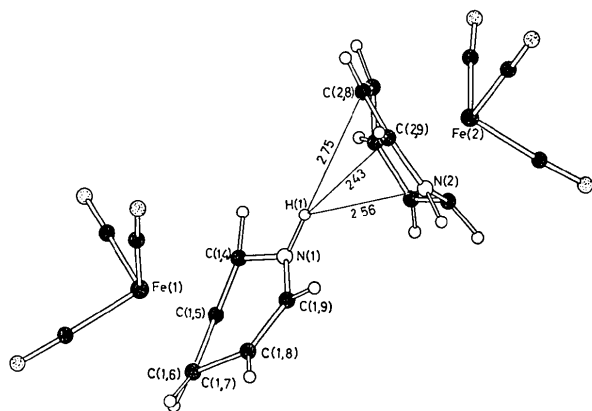


Fig. 12. Van der Waals'sche Wechselwirkungen von H(1) (Molekül 1) mit der Enamingruppe in Molekül 2, [001]-Projektion.

Vorhandensein eines Razemates in der Kristallpackung ist chemisch durchaus verständlich. Man könnte allerdings zunächst vermuten, dass die bezüglich der Raumerfüllung fast deckungsgleichen optischen Antipoden die Moleküllagen im Kristallverband statistisch besetzen könnten. Weshalb dies aus chemisch-physikalischen Gründen nicht der Fall ist, zeigt im folgenden die Untersuchung des Einflusses der kürzesten zwischenmolekularen van der Waals-Kontakte auf Molekül- und Kristallstruktur.

Aufschlussreich sind die zwischenmolekularen O–H Beziehungen. Das an N(2) gebundene H(2) ist von den Carbonylsauerstoffen O(2,2) und O(2,3) gleich weit entfernt (2,40 bzw. 2,39 Å) (Fig. 11). Die betreffenden O–H-Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals'schen Radien (1,2+1,4=2,6 Å) und stellen ausserdem die kürzesten O–H-Abstände in der gesamten Struktur dar – alle anderen O–H-Kontakt-abstände sind >2,6 Å. Das Wasserstoffatom liegt innerhalb der Fehlergrenze in der durch N(2) und die beiden Sauerstoffe definierten Ebene. Der O–O-Abstand in dem gleichschenkligen Dreieck O(2,3), O(2,2), H(2) (2,93 Å) ist der engste zwischenmolekulare O–O Kontakt. Die hier erläuterte Geometrie beruht physikalisch auf einer gegabelten Wasserstoffbrücke zwischen H(2) einerseits und O(2,2) und O(2,3) andererseits.

H(1) [an N(1)] zeigt neben H(2) [an N(2)] die kürzesten zwischenmolekularen Abstände aller Wasserstoffatome. H(1) tritt in engen Kontakt mit den Atomen des Enaminsystems von Molekül 2 [H(1)–C(2,9): 2,43 Å, H(1)–N(2): 2,56 Å, H(1)–C(2,8): 2,75 Å] (Fig. 12). Die aufgeführten Abstände sind kürzer bzw. gleich der Summe der van der Waals'schen Radien (2,7 Å). Im Gegensatz zu den an H(2) angreifenden Kräften sind die Kräfte in diesem Wechselwirkungssystem abstossender Natur. H(1) ist deutlich aus der Diederebene [C(1,4), N(1), C(1,9), C(1,8), C(1,7)] abgknickt (Abstand: 0,33 Å). Diese Abknickung ist wahrscheinlich real. Die starke van der Waals'sche Wechselwirkung zwischen H(1) (Molekül 1) und dem Enaminsystem (Molekül 2) wird über eine Abstandsvergrößerung vermindert. Die sich in der Abknickung von H(1) aus der 'sp<sup>2</sup>-Ebene' manifestierende Umhybridisierung an N(1) von sp<sup>3</sup> in Richtung auf sp<sup>3</sup> vermindert die Konjugation im Enaminsystem. Im Einklang hiermit ist die Bindung des Stickstoffs zur freien Doppelbindung in Molekül 1 gegenüber derjenigen in Molekül 2 aufgeweitet [N(1)–C(1,9): 1,361 Å, N(2)–C(2,9): 1,343 Å]. Obwohl die Bindungsdifferenz nur 0,018 Å (=1,3σ<sub>d</sub>) ausmacht, scheint sie relevant zu sein.

Das zunächst nicht erklärable Phänomen, dass die geometrisch fast deckungsgleichen Antipoden diskrete Positionen besetzen und sich nicht statistisch vertreten können, glauben wir nun an Hand der beschriebenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen der an N gebundenen H-Atome verstehen zu können. Einmal würde hierdurch das Wasserstoff-



brückensystem aufgehoben werden, zum anderen müsste in der Moleküllage 1 statt eines Stickstoffs ein Kohlenstoff umhybridisieren. Wegen seines freien Elektronenpaares kann der Stickstoff jedoch leichter umhybridisieren als der Kohlenstoff.

Aus Tabelle 5 geht hervor, dass ein Bindungsabstand [Fe-C(4),  $\Delta = 0,04 \text{ \AA}$ ] und zwei Bindungswinkel [C(2)-Fe-C(1),  $\Delta = 2,9^\circ$ ; H(4)-C(4)-C(5),  $\Delta = 14^\circ$ ] höchstwahrscheinlich in den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit signifikant unterschiedlich sind. Diese Differenzen lassen sich ebenfalls auf Packungseffekte zurückführen.

Für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Badischen-Anilin- und Sodafabrik, der eine von uns (AG) der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

### Literatur

- ALCOCK, N. W. (1965). *Chem. Commun.* S. 177.  
 ALCOCK, N. W. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2001.  
 ALLEGRA, G., COLOMBO, A., IMMIRZI, A. & BASSI, I. W. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4455.  
 ALLMANN, R. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 982.  
 ALLMANN, R. (1971). Referate der 12. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Min.-Ges., Karlsruhe (Vorabdruck aus *Z. Kristallogr.*). S. 1.  
 AMIT, A., BRANDL, F., BRODHERR, N., GIEREN, A., HÄDICKE, E., HOPPE, W. & RÖHRL, M. (1967). Referate der 9. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Min.-Ges., Bonn, 24.-27. April 1967, S. 53-55.  
 BAILEY, N. A., GERLOCH, M. & MASON, R. (1964). *Nature, Lond.* **201**, 72.  
 BAILEY, N. A. & MASON, R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 652.  
 BIRCH, A. J., FITTON, H., MCPARTLIN, M. & MASON, R. (1968). *Chem. Commun.* S. 531.  
 BIRCH, A. J., FITTON, H., MASON, R., ROBERTSON, G. B. & STANGROOM, J. E. (1966). *Chem. Commun.* S. 613.  
 BRANDL, F., BRODHERR, N., GASSMANN, J., GIEREN, A., HOPPE, W., PREUSS, L., RÖHRL, M., SCHÄFFER, J., SCHMIDT, E. & STEIGEMANN, W. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 433.  
 CHURCHILL, M. R. (1965). *J. Organometal. Chem.* **4**, 258.  
 CHURCHILL, M. R. & BIRD, P. H. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1941.  
 CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1963). *Proc. Chem. Soc.* S. 365.  
 CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1964). *Proc. Roy. Soc.* **A279**, 191.  
 CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1964). *Proc. Chem. Soc.* S. 226.  
 CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1966). *Proc. Roy. Soc.* **A292**, 61.  
 CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1967). *Proc. Roy. Soc.* **A301**, 433; *Advanc. Organometal. Chem.* **5**, 93.  
 DAHL, L. F. & SMITH, D. L. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 752.  
 DICKENS, B. & LIPSCOMB, W. N. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 2084.  
 DODGE, R. P. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5429.  
 DUNITZ, J. D., ORGEL, L. E. & RICH, A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 373.  
 FISCHER, E. O. & RÜHLE, H. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **341**, 137.  
 GERLOCH, M. & MASON, R. (1964). *Proc. Roy. Soc.* **A279**, 170.  
 GREEN, M. L. H., PRATT, L. & WILKINSON, G. (1959). *J. Chem. Soc.* S. 3753.  
 HALLAM, B. F. & PAUSON, P. L. (1958). *J. Chem. Soc.* S. 642.  
 HAUGEN, W. & TRÄTTEBERG, M. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1726.  
 HOPPE, W., BRODHERR, N., ENGLMEIER, H. P., GASSMANN, J., GIEREN, A., HECHTFISCHER, S., PREUSS, L., RÖHRL, M., SCHÄFFER, J., SCHMIDT, E., STEIGEMANN, W. & ZECHMEISTER, K. (1969). *Pure Appl. Chem.* **18**, 465.  
 HUBER, R. & KOPFMANN, G. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 143.  
 HUTTNER, G., LANGE, S. & FISCHER, E. O. (1971). *Angew. Chem.* **83**, 579.  
 IMMIRZI, A. & ALLEGRA, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 120. *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, M. & PAUL, I. C. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, S. 1783.  
 KETTLE, S. F. A. & MASON, R. (1966). *J. Organometal. Chem.* **5**, 97.  
 MILLS, O. S. & ROBINSON, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 758.  
 PAUL, I. C., JOHNSON, S. M., PAQUETTE, L. A., BORETT, J. H. & HALUSKA, R. J. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5023.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, S. 233, S. 137. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 PETTIT, R. & EMERSON, G. F. (1964). *Advanc. Organometal. Chem.* **1**, 1.  
 PORRI, L., LIONETTI, A., ALLEGRA, G. & IMMIRZI, A. (1965). *Chem. Commun.* S. 336.  
 PRESTON, H. G. JR & DAVIS, J. C. JR (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1585.  
 RETCOFSKY, H. L., FRANKEL, E. N. & GUTOWSKY, H. S. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2710.  
 ROBSON, A. & TRUTER, M. R. (1964). *Tetrahedron Letters*, Nr. 41, 3079.  
 ROBSON, A. & TRUTER, R. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 794.  
 RÜHLE, H. (1964). Diplomarbeit Univ. München.  
 SCHÄFFER, J., GASSMANN, J., BRODHERR, N., STEINER, W. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 447.  
 SMITH, D. L. & DAHL, L. F. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1743.  
 STEWART, J. H. & HIGH, D. (1965). *X-ray 63: Program System for X-ray Crystallography*. Technical Report TR-65-6-Depts. of Chem., Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.  
 WIMMER, O. (1963). Diplomarbeit T. H. München.