

Pentacarbonylchrom-Komplexe von 1*H*-Isoindolen

Udo Feldhoff^{+)b}, Friedrich-Wilhelm Grevels^{*a}, Richard P. Kreher^{*b},
Klaus Angermund^{**)c} und Carl Krüger^{**)c}

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie^a,
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr,
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Dortmund^b,
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^c,
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 5. Dezember 1985

Die 1*H*-Isoindole 1e–k werden durch Ligandenaustausch mit Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom (3) in die Pentacarbonylchrom-Komplexe 4e–k übergeführt; tautomerisierfähige 2*H*-Isoindole (2a–d) werden ebenfalls in der 1*H*-Form komplexiert (4a–d). Diese Reaktion erlaubt erstmals, auch das unsubstituierte 1*H*-Isoindol (1a) aus dem Gleichgewicht mit 2*H*-Isoindol (2a) in Form eines stabilen Derivats 4a zu isolieren. Die Struktur 4 der Pentacarbonyl(η^1 -1*H*-isoindol)chrom-Komplexe ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten (IR, ¹H- und ¹³C-NMR, MS) und wird durch eine Röntgenstrukturanalyse des 3-Ethoxy-1*H*-isoindol-Komplexes 4e bestätigt.

Pentacarbonylchromium Complexes of 1*H*-Isoindoles

The 1*H*-isoindoles 1e–k are converted into the pentacarbonylchromium complexes 4e–k by means of ligand exchange reactions with pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cyclooctene)chromium (3). Likewise, the 2*H*-isoindoles (2a–d) which are able to undergo tautomerism are complexed in the 1*H*-form 4a–d. This reaction allows, for the first time, to isolate even unsubstituted 1*H*-isoindole (1a) from the equilibrium with 2*H*-isoindole (2a) as a stable derivative 4a. The structure 4 of the pentacarbonyl(η^1 -1*H*-isoindole)chromium complexes is elucidated from the analytical and spectroscopic data (IR, ¹H and ¹³C NMR, MS) as confirmed by means of an X-ray structure analysis of the 3-ethoxy-1*H*-isoindole complex 4e.

Isoindole sind sowohl in der 1*H*-Form 1 als auch in der 2*H*-Form 2 bekannt¹⁾; in einigen Fällen liegen beide Tautomere im Gleichgewicht vor. Substituenten am Fünf- und Sechsring beeinflussen die thermische Stabilität und chemische Reaktivität von 1 und 2^{3–6)}. Das unsubstituierte 2*H*-Isoindol (2a) ist in Lösung nur begrenzt haltbar^{1,2,6)} und neigt zur Polymerisation; für die intermediäre Existenz des tautomeren 1*H*-Isoindols (1a) liegen ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise vor⁷⁾; bei –40 °C erfolgt aber bereits Umlagerung in die tautomere 2*H*-Form 2a.

2*H*-Isoindole (2) lassen sich aufgrund der *o*-chinoiden Struktur mit aktivierten Dienophilen zu stabilen 1:1-Cycloaddukten umsetzen^{1,8–11)}. Diese Reaktion ist die

^{+) Teil der Dissertation 1985.}

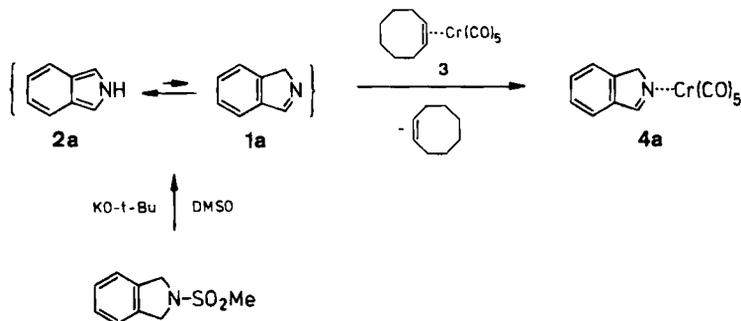
^{**) Röntgenstrukturanalyse.}

Grundlage für den chemischen Nachweis des heterocyclischen Dien-Systems. Den benzoiden 1*H*-Isoindolen (**1**) fehlt diese strukturelle Voraussetzung; einfache chemische Nachweisreaktionen sind bislang nicht bekannt. Zur Stabilisierung und Derivatisierung könnte die Koordinierung mit einem Metallkomplexfragment geeignet sein, die entweder unter Beteiligung der π -Elektronen der C=N-Doppelbindung oder über das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff erfolgen sollte.

Wegen der Lichtempfindlichkeit von **1a/2a** und der begrenzten Haltbarkeit in Lösung^{1,2,6} kommt für die Koordinierung nur ein Metallkomplex in Frage, der ohne Photolyse und unter thermisch milden Bedingungen ein geeignetes Fragment mit einer freien Koordinationsstelle zur Verfügung stellt. Diese Voraussetzung erfüllt Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom (**3**), das photochemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und *cis*-Cycloocten leicht zugänglich ist, bereits ab etwa -40°C den Olefinliganden verliert und sich als Quelle für die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit bewährt hat¹². Gegenüber dem seit langem für den gleichen Zweck verwendeten (Tetrahydrofuran) $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹³ besitzt **3** den Vorzug, daß es ohne Schwierigkeit als Reinsubstanz dargestellt werden kann, sich in kristallisierter Form über längere Zeit aufbewahren läßt und bei der Ligandenaustauschreaktion bessere Ausbeuten ergibt.

(η^1 -1*H*-Isoindol) $\text{Cr}(\text{CO})_5$

Zur Darstellung des unsubstituierten Isoindols in Lösung^{2,14} stellt die Abspaltung von Methansulfinsäure aus 2-(Methylsulfonyl)isoindolin mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid¹⁵ eine wesentlich bequemere und ergiebigere Methode dar als die Hochvakuumpyrolysen anderer Ausgangsverbindungen^{1,6,7}. Nach Hydrolyse der basischen Reaktionslösung läßt sich das Isoindol (**1a/2a**) mit Diethylether extrahieren und restliches Dimethylsulfoxid mit wäßriger Natriumchloridlösung auswaschen.



Zur Komplexierung des Isoindols wird (η^2 -*cis*-Cycloocten) $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**3**) in fester Form in die gekühlte etherische Lösung eingetragen; dabei wird der Komplex – um Zersetzung¹² unter Bildung von Hexacarbonylchrom zu vermeiden – im Unterschub eingesetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur findet der Ligandenaustausch statt und liefert nahezu quantitativ (Isoindol) $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**4a**), das nach Umkristallisation mit ca. 50proz. Ausbeute in Form hellgelber Kristalle anfällt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten^{a,b)} der Komplexe 4 und der freien Liganden (1/2)

	H ¹	H ³	H ⁴ -H ⁷	Substituenten
2a^{c)} R ¹ -R ⁷ =H (Lit. 15)	7.12(2H,d,2.5)		6.78(2H,m,H ⁵ /H ⁶) 7.50(2H,m,H ⁴ /H ⁷)	(NH nicht nachweisbar)
4a	3.46(2H,d,2.0)	7.35(1H,t,2.0)	6.50-6.81(4H,m)	-
1b^{d)} R ⁴ -R ⁷ =CH ₃	4.40(2H,d,2.6)	8.40(1H,t,2.6)	6.79(2H,s,H ⁵ /H ⁶)	1.99,2.16(6H,s,CH ₃)
2b^{d)} (1b:2b = 6:94)	6.68(2H,d,3.0)		6.69(2H,s,H ⁵ /H ⁶)	2.43(6H,s,CH ₃), 7.85(1H,ab)
4b,d,e)	4.07(2H,d,2.3)	8.28(1H,t,2.3)	6.61(2H,s,H ⁵ /H ⁶)	1.71,1.86(6H,s,CH ₃)
1c^{d)} R ⁴ -R ⁷ =CH ₃	4.52(2H,d,2.4)	8.50(1H,t,2.4)	-	1.96,1.98,2.13(3H/6H/3H,s,CH ₃)
2c^{d)} (1c:2c = 32:68)	6.70(2H,d,2.4)		-	2.21,2.40(6H/6H,s,CH ₃), 8.30(1H,ab,NH)
4c^{d)}	4.19(2H,d,2.2)	8.32(1H,t,2.2)	-	1.67,1.81,1.84,1.87(12H,s,CH ₃)
2d^{c)} R ⁵ =C(O)-C(CH ₃) ₃	7.13(1H,m)	7.32(1H,m)	7.34(1H,dd,0.7/7.5,H ⁶) 7.46(1H,d,7.5,H ⁷) 8.19(1H,d,0.7,H ⁴)	(NH nicht nachweisbar) 1.38(9H,s,t-Butyl)
4d^{c)} (40%)	5.00(2H,d,2.0)	8.95(1H,m)	7.73,7.87(2H/1H,s,H ⁴ /H ⁶ /H ⁷)	1.34(9H,s,t-Butyl)
(60%)	5.02(2H,d,2.0)	8.95(1H,m)	7.65,7.85,(2H,d,7.5,H ⁴ /H ⁷) 8.05(1H,s,H ⁴)	1.35(9H,s,t-Butyl)
4d^{c)/4d^{c)}}	3.77(2H,d,2.0)	7.62/7.77(1H,m)	6.58-7.37(3H,m,H ⁴ /H ⁵ /H ⁷)	1.14/1.15(9H,s,t-Butyl)
1e R ³ =OC ₂ H ₅	4.37(2H,s)	-	7.03,7.54(3H/1H,m)	1.20(3H,t,7.0,-CH ₃) 4.43(2H,q,7.0,-CH ₂ -)
4e^{e)}	3.64(2H,s)	-	6.64,6.65(2H,d,7.5,H ⁴ /H ⁷) 6.76,6.87(2H,t,7.5,H ⁵ /H ⁶)	1.07(3H,t,7.0,-CH ₃) 3.61(2H,q,7.0,-CH ₂ -)
1f R ¹ =CH ₃ R ³ =OCH ₃	4.53(1H,q,7.0)	-	7.03,7.50(3H/1H,m)	1.32(3H,d,7.0,CH ₃) 3.85(3H,s,OCH ₃)
4f	3.78(1H,q,7.0)	-	6.56,6.63(2H,d,7.5,H ⁴ /H ⁷) 6.72,6.87(2H,t,7.5,H ⁵ /H ⁶)	1.12(3H,d,7.0,CH ₃) 3.25(3H,s,OCH ₃)
1g R ¹ =CH ₃ , R ³ =OCH ₃ R ⁵ =R ⁶ =Cl	4.22(1H,q,7.1)	-	6.78,7.28(2H,s,H ⁴ /H ⁷)	1.10(3H,d,7.1,CH ₃) 3.71(3H,s,OCH ₃)
4g	3.61(1H,q,7.1)	-	6.48,6.67(2H,s,H ⁴ /H ⁷)	1.01(3H,d,7.1,CH ₃) 2.98(3H,s,OCH ₃)
1h R ³ =OCH ₃ R ⁵ =R ⁶ =Cl	3.96(2H,s)	-	6.58,7.29(2H,s,H ⁴ /H ⁷)	3.72(3H,s,OCH ₃)
4h	3.38(2H,s)	-	6.35,6.65(2H,s,H ⁴ /H ⁷)	2.96(3H,s,OCH ₃)
1i R ³ =OC ₂ H ₅ R ⁵ =R ⁶ =Cl	3.98(2H,s)	-	6.60,7.35(2H,s,H ⁴ /H ⁷)	1.15(3H,t,7.0,-CH ₃) 4.31(2H,q,7.0,-CH ₂ -)
4i	3.44(2H,s)	-	6.38,6.75(2H,s,H ⁴ /H ⁷)	0.98(3H,t,7.0,-CH ₃) 3.33(2H,q,7.0,-CH ₂ -)
1j R ³ =OCH ₃ R ⁴ =R ⁷ =CH ₃	4.24(2H,s)	-	6.76,6.82(2H,d,7.5,H ⁵ /H ⁶)	1.89,2.54(6H,s,CH ₃) 3.89(3H,s,OCH ₃)
4j	3.77(2H,s)	-	6.55(2H,s,H ⁵ /H ⁶)	1.53,1.94(6H,s,CH ₃) 3.26(3H,s,OCH ₃)
1k R ³ =OC ₂ H ₅ R ⁴ =R ⁷ =CH ₃	4.24(2H,s)	-	6.76,6.81(2H,d,7.5,H ⁵ /H ⁶)	1.20(3H,t,7.0,-CH ₃), 1.90,2.53(6H,s,CH ₃), 4.43(2H,q,7.0,-CH ₂ -)
4k	3.72(2H,s)	-	6.57(2H,s,H ⁵ /H ⁶)	1.20(3H,t,7.0,-CH ₃) 1.55,2.01(6H,s,CH ₃) 3.63(2H,q,7.0,-CH ₂ -)

^{a)} Bruker WH 270, chemische Verschiebungen δ /ppm, in Klammern: Anzahl der Protonen, Multiplizität, J/Hz, Zuordnung. - ^{b)} [D₈]Toluol, -30°C. - ^{c)} [D₁₀]Diethylether, 20°C, Isomergemisch (40:60). - ^{d)} [D₈]Toluol, 20°C. - ^{e)} ¹³C{¹H}-NMR-Daten (in [D₈]Toluol, -20°C, auszugsweise); **4e**: δ 15.8 (CH₃CH₂), 65.3/68.3 (CH₂CH₂-CH₂-), 216.9 (eq-CO), 222.5 (ax-CO); **4b**: δ 18.0, 18.5 (CH₃), 73.0 (-CH₂-), 216.3 (eq-CO), 221.1 (ax-CO).

Infrarotspektroskopisch sind bei dieser Umsetzung keine Nebenprodukte erkennbar; eventuell noch vorhandenes Dimethylsulfoxid wirkt durch Bildung von $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]\text{Cr}(\text{CO})_5^{16)}$ störend.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** (Tab. 1) sind vier Protonen im aromatischen Bereich erkennbar. Signallagen und Aufspaltungsmuster der übrigen drei Protonen (A_2X -System) sind nur mit der 1H -, nicht aber mit der 2H -Form des Isoindols vereinbar. Aufgrund der Äquivalenz der zwei Methylenprotonen muß das Molekül eine Spiegelebene besitzen: die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe ist demnach nicht über die cyclische $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung, sondern über das Elektronenpaar am Stickstoff koordiniert.

Mit dieser Derivatisierung ist der chemische Nachweis erbracht, daß neben der 2H -Form **2a** auch die 1H -Form **1a** des Isoindols vorliegt, die aus dem Gleichgewicht durch Komplexbildung abgefangen wird. Der Nachweis der 1H -Form **1a** durch H/D-Austausch in 1,3-Stellung gelingt nach *Chacko et al.*⁷⁾ bei Raumtemperatur nicht.

Für einen $\text{L}-\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplex sind, unter der Annahme lokaler C_{4v} -Symmetrie des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gerüsts, drei IR-aktive CO-Streckschwingungen ($2\text{A}_1, \text{E}$)¹⁷⁾ zu erwarten. Im vorliegenden Fall ist offenbar die Symmetrie des Komplexes durch den planaren Liganden gestört, so daß die E-Schwingung nicht mehr entartet ist (Tab. 2) und insgesamt vier Banden registriert werden.

Tab. 2. CO-Streckschwingungsdaten^{a)} aus den IR-Spektren der Komplexe **4**

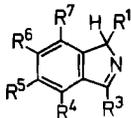
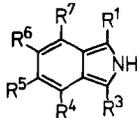
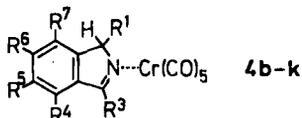
$\text{L}-\text{Cr}(\text{CO})_5$	$\text{A}_1(\text{w})$	$\text{B}_1(\text{vw})$	$\text{E}(\text{vst})$	$\text{A}_1(\text{st})$	
4a	2067	-	1942	1936	1922
4b	2067	-	1941	1932	1919
4c	2066	-	1941	1930	1917
4d b)	2067	-	1942	1934	1923
4e d)	2065	1975	1931 c)		1909
4f d)	2065	1976	1936	1931	1910
4g d)	2065	1979	1938	1934	1916
4h d)	2065	1980	1936 c)		1917
4i d)	2065	1978	1935 c)		1915
4j d)	2065	1974	1936	1932	1914
4k d)	2065	1977	1938	1932	1915

^{a)} In *n*-Hexan, $\nu[\text{cm}^{-1}]$. — ^{b)} Carbonylstreckschwingung der Pivaloylgruppe 1682 cm^{-1} . — ^{c)} Breit. — ^{d)} $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bildung durch Zerfall des Komplexes in Lösung bei Raumtemperatur im Spektrum erkennbar.

Das Massenspektrum von **4a** zeigt neben dem sukzessiven Verlust von insgesamt 5 CO-Liganden aus dem Molekül-Ion [m/z 309 (15%, M^+), 281, 253, 225, 197 und 169 (100%)] das Zerfallsmuster des Isoindols¹⁾ [m/z 117 (38%, L^+), 90 (30, $\text{L}^+ - \text{HCN}$), 89 (21, $\text{L}^+ - \text{HCN} - \text{H}$), 63 (10, C_3H_3^+)] sowie Cr^+ (80%), CO^+ (20%) und weitere Bruchstück-Ionen geringerer Intensität (<5%). Aus dem Fragment-Ion m/z 142 (3%) geht hervor, daß die Abspaltung von HCN aus $(\text{CrL})^+$ von untergeordneter Bedeutung ist.

Substituierte (η^1 -1*H*-Isoindol)Cr(CO)₅-Komplexe

Analog zu der Reaktion der Stammverbindung **1a/2a** lassen sich auch substituierte Isoindole mit (η^2 -*cis*-Cycloocten)Cr(CO)₅ (**3**) zu den entsprechenden Komplexen des Typs **4** umsetzen. Einerseits wurden Isoindolderivate ausgewählt, bei denen beide tautomere Formen (**1b/2b** und **1c/2c**) im Gleichgewicht in ¹H-NMR-spektroskopisch erkennbaren Mengen vorliegen. Andererseits wurden Isoindolderivate eingesetzt, bei denen nur die 1*H*-Form (**1e–k**) oder nur die 2*H*-Form (**2d**) in Lösung nachweisbar ist. Bei allen Reaktionen wird der Komplex **3** zweckmäßig im Unterschuß eingesetzt und darüber hinaus seiner unkontrollierten Zersetzung durch Zugabe von etwas *cis*-Cycloocten vorgebeugt¹²⁾. In allen Fällen werden nach den ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) Komplexe des Typs (η^1 -1*H*-Isoindol)Cr(CO)₅ (**4b–k**) gebildet.

**1b–k****2b, c, d****4b–k**

4	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
b	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃
c	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
d	H	H	H	{CO-C(CH ₃) ₃ /H}		H
e	H	OC ₂ H ₅	H	H	H	H
f	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	H
g	CH ₃	OCH ₃	H	Cl	Cl	H
h	H	OCH ₃	H	Cl	Cl	H
i	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	Cl	H
j	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
k	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H	CH ₃

Die ¹H-NMR-Signale der H-Atome in 1-Stellung (H¹) erfahren durch die Koordination am Heteroatom eine Hochfeldverschiebung um 0.3–0.7 ppm und sind in den Komplexen mit unsubstituierter Position R¹ erwartungsgemäß magnetisch äquivalent. Im Fall des Pivaloylisindols **1d** sind zwei verschiedene 1*H*-Formen möglich; nach dem ¹H-NMR-Spektrum ist der isolierte Pentacarbonylchrom-Komplex (**4d**) tatsächlich ein Gemisch von zwei Isomeren.

Im CO-Streckschwingungsbereich der Infrarotspektren (Tab. 2) ist, wie bei der Stammverbindung **4a**, die E-Bande mehr oder weniger stark aufgespalten; die unter C_{4v}-Symmetrie infrarotverbotene B₁-Schwingung ist bei einigen der Komplexe (**4e–k**) schwach sichtbar. Die Frequenzen der CO-Streckschwingungen weichen nur wenig von denen anderer Cr(CO)₅-Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden^{18,19)} ab. Auf eine Berechnung der CO-Kraftkonstanten¹⁷⁾ muß mangels zusätzlicher ¹³CO-Daten vorerst verzichtet werden.

Qualitativ ist zu erkennen, daß sich Unterschiede in der Donor-Akzeptor-Qualität der heterocyclischen Liganden am deutlichsten in der langwelligen A_1 -Schwingung widerspiegeln. So bewirkt zum Beispiel die Erhöhung der Elektronendichte durch eine Ethoxygruppe in 3-Stellung des Isoindols (**4a** → **4e**; **4b** → **4k**) eine langwellige Verschiebung dieser Bande, während Chlorsubstitution am Carbocyclus (**4e** → **4i**; **4f** → **4g**) eine Verschiebung in umgekehrter Richtung zur Folge hat; dieses entspricht einer Verstärkung bzw. Verminderung des Metall→CO(π^*)-Rückbindungsanteils.

In den Massenspektren wird in allen Fällen das Molekül-Ion registriert und die Abspaltung von insgesamt fünf CO-Gruppen sowie die Fragmentierung des jeweiligen Isoindolliganden beobachtet. Bei den ethoxy-substituierten Komplexen **4e**, **i** und **k** findet keine C_2H_4 -Abspaltung durch McLafferty-Umlagerung statt, solange das Stickstoffatom durch das Metall blockiert ist.

Struktur von Pentacarbonyl(η^1 -3-ethoxy-1*H*-isoindol)chrom (**4e**)

Von der kristallisierten Verbindung **4e** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt; die experimentellen Angaben sind in Tab. 3 zusammengestellt²⁰⁾. Tab. 4 gibt die Atomkoordinaten und thermischen Parameter wieder. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 5 enthalten.

Tab. 3. Kristalldaten von **4e***)

$C_{15}H_{11}O_6N$ Cr, $M_r = 353.25$, Kristallgröße $0.36 \times 0.47 \times 0.22$ mm, Farbe gelb, $a = 7.395(1)$, $b = 10.944(1)$, $c = 19.797(2)$ Å, $\beta = 99.251(7)^\circ$, $V = 1581.26$ Å³, $d_c = 1.48$ gcm⁻³, Raumgruppe $P2_1/c(14)$, $Z = 4$, $\mu = 7.32$ cm⁻¹, λ Zr-Filter 0.71069 Å, $T = 20^\circ\text{C}$, Nonius CAD-4 Diffraktometer, Meßmethode $\Omega - 2\Theta$, Θ -Bereich 1.0–29.9, gemessene Reflexe 4924, unabhängige Reflexe 4577, davon beobachtet 2606 ($I \geq 2\sigma(I)$), Absorptionskorrektur (empirisch), verfeinerte Parameter 252, $R = 0.041$, $R_w = 0.047$, max. Restelektronendichte 0.26 eÅ⁻³, Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51455, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

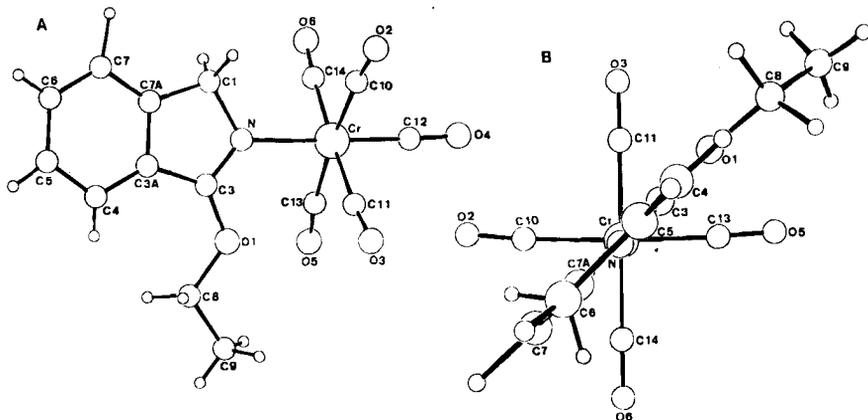


Abb. 1. Struktur von Pentacarbonyl(η^1 -3-ethoxy-1*H*-isoindol)chrom (**4e**) im Kristall

Tab. 4. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen) und thermische Parameter von **4e**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Cr	0.2853(1)	0.2594(1)	0.2092(1)	0.045	0.048	0.044	0.000	0.008	-0.008
O1	0.3045(2)	0.2248(1)	0.0456(1)	0.071	0.041	0.050	-0.006	0.011	0.000
O2	0.5391(3)	0.1120(2)	0.3144(1)	0.090	0.072	0.066	0.003	-0.013	0.007
O3	0.6307(3)	0.3572(2)	0.1619(1)	0.070	0.076	0.111	-0.016	0.040	-0.020
O4	0.3151(3)	0.4547(2)	0.3163(1)	0.105	0.080	0.066	-0.001	0.020	-0.031
O5	0.0660(3)	0.4441(2)	0.1142(1)	0.103	0.076	0.098	0.032	-0.023	-0.003
O6	-0.0524(4)	0.1811(3)	0.2670(1)	0.089	0.153	0.121	-0.027	0.059	-0.016
N	0.2545(3)	0.1148(2)	0.1359(1)	0.043	0.042	0.043	-0.002	0.004	-0.002
C1	0.2139(4)	-0.0113(2)	0.1539(1)	0.054	0.045	0.050	-0.005	0.006	0.003
C3	0.2696(3)	0.1173(2)	0.0719(1)	0.032	0.040	0.044	0.001	0.003	-0.003
C3A	0.2437(3)	-0.0029(2)	0.0384(1)	0.027	0.042	0.050	0.001	0.002	-0.006
C4	0.2468(4)	-0.0454(3)	-0.0278(1)	0.041	0.060	0.053	0.003	0.006	-0.010
C5	0.2132(4)	-0.1684(3)	-0.0405(1)	0.046	0.068	0.069	0.004	0.004	-0.027
C6	0.1830(4)	-0.2476(3)	0.0104(2)	0.049	0.044	0.096	0.001	0.000	-0.020
C7	0.1820(4)	-0.2064(2)	0.0760(1)	0.039	0.044	0.081	-0.003	-0.002	-0.005
C7A	0.2113(3)	-0.0828(2)	0.0894(1)	0.032	0.041	0.057	0.002	-0.001	-0.002
C8	0.3068(4)	0.2398(3)	-0.0270(1)	0.046	0.060	0.051	0.002	0.007	0.006
C9	0.3185(9)	0.3740(4)	-0.0389(2)	0.133	0.074	0.084	-0.001	0.033	0.029
C10	0.4406(4)	0.1618(2)	0.2738(1)	0.061	0.050	0.055	-0.006	0.005	-0.007
C11	0.5010(4)	0.3188(2)	0.1774(1)	0.055	0.045	0.059	0.002	0.013	-0.010
C12	0.3056(4)	0.3795(2)	0.2740(1)	0.056	0.061	0.053	0.003	0.010	-0.008
C13	0.1431(4)	0.3710(3)	0.1480(1)	0.058	0.053	0.069	0.007	0.000	-0.016
C14	0.0731(5)	0.2071(3)	0.2436(1)	0.063	0.084	0.069	-0.006	0.020	-0.014
H1A	0.092(4)	-0.014(3)	0.167(1)	0.064					
H1B	0.302(4)	-0.041(3)	0.193(2)	0.062					
H4	0.260(4)	0.005(3)	-0.059(1)	0.052					
H5	0.216(4)	-0.191(3)	-0.087(1)	0.063					
H6	0.171(4)	-0.331(3)	0.003(1)	0.051					
H7	0.165(4)	-0.264(3)	0.124(2)	0.070					
H8A	0.418(4)	0.195(3)	-0.035(1)	0.057					
H8B	0.190(5)	0.209(3)	-0.062(2)	0.079					
H9A	0.239(6)	0.423(4)	-0.017(2)	0.123					
H9B	0.434(6)	0.406(4)	-0.017(2)	0.124					
H9C	0.306(5)	0.387(3)	-0.085(2)	0.091					

Abb. 1 veranschaulicht die gefundene Molekülstruktur von **4e**. Entsprechend Abb. 1A ist der in 3-Stellung durch eine Ethoxy-Gruppe substituierte Isoindol-Ligand über sein Stickstoffatom an das Chromatom koordiniert, das annähernd quadratisch-pyramidal von fünf CO-Liganden umgeben ist. Dieser Befund steht in Einklang mit den ¹H-NMR-Spektren. Der Isoindol-Ligand ist planar (Winkel

zwischen E2 und E4 0.8° , siehe Tab. 5) und vervollständigt die Koordinationssphäre des Chromatoms zu einem nur gering verzerrten Oktaeder (Winkel zwischen G1 und E1 89.1°). Die Abbildung 1B zeigt, daß die Ausgleichsebene durch den Isoindol-Liganden den Winkel zwischen den Carbonyl-Liganden C10–O2 und C14–O6 bzw. C11–O3 und C13–O5 halbiert (Winkel zwischen E2 und E3 44.9° , siehe Tab. 5). Das Isoindol ist demnach nicht, wie zum Beispiel die C=C-Doppelbindung im Olefinkomplex $3^{21)}$, kollinear zu einer OC–Cr–CO-Achse angeordnet, sondern steht bezüglich der CO-Gruppen „auf Lücke“. In dieser Orientierung, die sich auch bei anderen L–Cr(CO)₅-Komplexen mit planaren N-Heterocyclen^{22,23)} oder Carbenliganden²⁴⁾ findet, sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem organischen Liganden und den Carbonyl-Gruppen deutlich geringer und werden durch die Abwinklung der CO-Liganden an den Carbonyl-Kohlenstoffatomen zusätzlich vermindert.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) von 4e

a) Bindungsabstände

Cr–N	2.136(2)	N–C1	1.469(4)
Cr–C10	1.904(3)	N–C3	1.290(3)
Cr–C11	1.921(3)	C1–C7A	1.494(4)
Cr–C12	1.826(3)	C3–C3A	1.472(4)
Cr–C13	1.913(3)	C3A–C4	1.395(4)
Cr–C14	1.897(4)	C3A–C7A	1.387(4)
O1–C3	1.330(3)	C4–C5	1.385(5)
O1–C8	1.450(3)	C5–C6	1.375(5)
O2–C10	1.134(4)	C6–C7	1.377(5)
O3–C11	1.134(4)	C7–C7A	1.390(4)
O4–C12	1.168(4)	C8–C9	1.493(6)
O5–C13	1.136(4)		
O6–C14	1.138(5)		

b) Winkel

N–Cr–C10	91.6(1)	Cr–N–C1	122.4(2)
N–Cr–C11	91.8(1)	Cr–N–C3	129.4(2)
N–Cr–C12	177.6(1)	C1–N–C3	108.2(2)
N–Cr–C13	93.2(1)	N–C1–C7A	105.1(2)
N–Cr–C14	90.9(1)	O1–C3–N	117.2(2)
C10–Cr–C11	88.1(1)	O1–C3–C3A	129.3(2)
C10–Cr–C12	87.7(1)	N–C3–C3A	113.5(2)
C10–Cr–C13	174.4(1)	C3–C3A–C4	134.6(3)
C10–Cr–C14	92.0(1)	C3–C3A–C7A	105.1(2)
C11–Cr–C12	90.4(1)	C4–C3A–C7A	120.3(3)
C11–Cr–C13	88.7(1)	C3A–C4–C5	117.8(3)
C11–Cr–C14	177.3(1)	C4–C5–C6	121.7(3)
C12–Cr–C13	87.7(1)	C5–C6–C7	120.8(3)
C12–Cr–C14	86.8(1)	C6–C7–C7A	118.4(3)
C13–Cr–C14	91.0(2)	C1–C7A–C3A	108.2(2)
		C1–C7A–C7	130.8(3)
H1A–C1–H1B	108(2)	C3A–C7A–C7	121.0(3)

G1 – E1	89.1
E2 – E3	44.9
E2 – E4	0.8

hierbei bedeutet:

- E1: Ebene durch die Atome Cr, C10, C11, C13, C14
 E2: Ebene durch die Atome N, C1, C3, C3A, C7A
 E3: Ebene durch die Atome Cr, C11, C12, C14
 E4: Ebene durch die Atome C3A, C4, C5, C6, C7, C7A
 G1: Gerade durch die Atome Cr und N

Die Lage der Doppelbindung im Heterocyclus konnte eindeutig festgelegt werden. Aus dem Vergleich der Bindungsabstände N–C1 [1.469(4) Å] und N–C3 [1.290(3) Å] ergibt sich, daß die Doppelbindung zwischen N und C3 liegt; zudem konnten an C1 beide Wasserstoffatome gefunden und verfeinert werden.

Die Geometrie des 1*H*-Isoindols wird durch die Koordination an das Chromatom nicht wesentlich beeinflusst, da die Bindungsabstände und -winkel mit den entsprechenden Strukturparametern des 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi-1*H*-isoindols²⁵⁾ innerhalb der Standardabweichung übereinstimmen. Die im Vergleich zu den vier äquatorialen CO-Liganden kürzere Cr—C12- und längere C12—O4-Bindung läßt auf einen erhöhten π -Rückbindungsanteil vom Metall zur axialen CO-Gruppe schließen. Dementsprechend erfährt diese CO-Gruppe im ¹³C-NMR-Spektrum eine größere paramagnetische Verschiebung als die übrigen. Daher ist dem 1*H*-Isoindolliganden nur eine vergleichsweise geringe π -Akzeptorfähigkeit zuzuschreiben; diese Eigenschaft äußert sich auch in dem Cr—N-Bindungsabstand, der mit einer Cr—N-Einfachbindung zu vereinbaren ist²³⁾.

Wir danken Herrn *J. Jacke* für experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl.-Ing. *M. Konrad* für die Überlassung einiger Substanzen und den Kollegen aus den spektroskopischen Abteilungen der Mülheimer Max-Planck-Institute für die Aufnahme der Spektren.

Experimenteller Teil

Geräte: NMR; Bruker WH 270. — IR: Perkin-Elmer 580 (kalibriert mit DCl¹⁷⁾. — MS: Varian MAT CH 5. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Reichert-Kofler-Heiztischmikroskop. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom (**3**)¹²⁾ sowie Isoindol (**1a/2a**) und seine Derivate wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die Lösungsmittel (Merck z. A.) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Bei der Synthese und Handhabung der Carbonylchrom-Komplexe wurde Argon als Schutzgas verwendet.

Pentacarbonyl(η^1 -1*H*-isoindol)chrom (4a): Zur Herstellung von Isoindol (**1a/2a**)^{21,26)} setzt man 1.50 g (7.6 mmol) 2-(Methylsulfonyl)isoindolin unter Argon in 30 ml Dimethylsulfoxid mit 5.00 g (54 mmol) Kalium-*tert*-butylat um und hydrolysiert die Reaktionslösung nach 2 h mit 30 ml Wasser. Nach Extraktion mit Ether (3mal 30 ml) wird die organische Phase bei 0°C mit 2mal 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit MgSO₄ bei 0°C getrocknet. Durch Tauchfiltration erhält man eine klare etherische Isoindol-Lösung (**2a**) und setzt bei -50°C 0.76 g (2.5 mmol) festes Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom (**3**) zu. Nach Erwärmen (ca. 2.5 h) wird 2.5 h bei 20°C gerührt und danach bei 0°C i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt löst man in 100 ml Ether/*n*-Hexan (2:3) und filtriert klar; bei -80°C fallen hellgelbe Kristalle aus; Ausb. 0.37 g (48%) **4a** mit Schmp. 90°C (Zers.). Das vollständig eingeeengte Filtrat liefert 0.52 g orangegelben Feststoff; nach dem IR-Spektrum handelt es sich um den 1*H*-Isoindol-Chrom-Komplex **4a**.

C₁₃H₇CrNO₅ (309.2) Ber. C 50.50 H 2.28 Cr 16.82 N 4.53
Gef. C 50.40 H 2.22 Cr 16.68 N 4.64

Umsetzung der substituierten Isoindole mit 3: Die substituierten Isoindole (3.0 mmol) werden in 50 ml *n*-Hexan oder Ether gelöst bzw. suspendiert. Bei -50°C fügt man ca. 0.2 ml *cis*-Cycloocten und 1.5 mmol Komplex **3** zu. Die heterogene Reaktionslösung wird unter Rühren im Eisbad auf 0°C temperiert; dabei lösen sich die Reaktanden vollständig, und nach 5–30 min fallen gelbe Kristalle aus. Die Suspension wird gerührt, bis im IR-Spektrum der Komplex **3** nicht mehr nachzuweisen ist (ca. 2–3 h). Der durch Tauchfiltration abgetrennte Niederschlag wird bei 0°C mit 2mal 10 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; man erhält die analysenreinen Pentacarbonyl(η^1 -1*H*-isoindol)chrom-Komplexe **4** mit

50–90% Ausbeute. Die kristallisierten Substanzen sind bei Raumtemp. handhabbar und bei -30°C lagerfähig; die gelösten Komplexe (vor allem **4e–k**) zersetzen sich oberhalb -20°C .

Pentacarbonyl(η^1 -4,7-dimethyl-1H-isoindol)chrom (**4b**): Die Umsetzung von 0.90 g (6.2 mmol) 4,7-Dimethylisoindol (**1b/2b**)⁹ mit 0.85 g (2.8 mmol) **3** in 100 ml *n*-Hexan/0.4 ml *cis*-Cycloocten ergibt 0.80 g Rohprodukt; Umkristallisation aus 200 ml Diethylether liefert 0.50 g (53%) **4b**, gelbe Kristalle mit Schmp. 148°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$ (337.3) Ber. C 53.42 H 3.29 Cr 15.42 N 4.15
Gef. C 53.43 H 3.35 Cr 15.52 N 4.22

Pentacarbonyl(η^1 -4,5,6,7-tetramethyl-1H-isoindol)chrom (**4c**): Die Umsetzung von 0.45 g (2.6 mmol) 4,5,6,7-Tetramethylisoindol (**1c/2c**)⁹ mit 0.45 g (1.5 mmol) **3** in 50 ml *n*-Hexan/0.4 ml *cis*-Cycloocten ergibt 0.60 g Rohprodukt; nach Umkristallisieren aus 100 ml Diethylether/500 ml *n*-Hexan erhält man 0.36 g (67%) **4c**, gelborangefarbene Kristallnadeln mit Schmp. 142°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CrNO}_5$ (365.3) Ber. C 55.90 H 4.14 Cr 14.23 N 3.83
Gef. C 55.83 H 4.17 Cr 14.18 N 3.72

Pentacarbonyl[η^1 -5(6)-pivaloyl-1H-isoindol]chrom (**4d**): 0.22 g (1.1 mmol) 5-Pivaloylisoindol (**1d/2d**)⁸ setzt man mit 0.28 g (0.93 mmol) **3** in 50 ml Diethylether/0.1 ml *cis*-Cycloocten um und engt die Lösung vollständig i. Vak. ein; Ausb. 0.33 g Rohprodukt. Umkristallisation aus 20 ml Diethylether/30 ml Hexan ergibt 0.22 g (60%) **4d**, rote Kristallnadeln und -blättchen (zwei Isomere, s. Tab. 1), Schmp, ca. 130°C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CrNO}_6$ (393.3) Ber. C 54.97 H 3.84 Cr 13.22 N 3.56
Gef. C 55.02 H 3.81 Cr 13.37 N 3.48

Pentacarbonyl(η^1 -3-ethoxy-1H-isoindol)chrom (**4e**): Die Umsetzung von 0.48 g (3.0 mmol) 3-Ethoxy-1H-isoindol (**1e**)²⁷ mit 0.45 g (1.5 mmol) **3** in 50 ml *n*-Hexan ergibt 0.49 g (93%) **4e**, gelbe Kristalle mit Schmp. 155°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CrNO}_6$ (353.3) Ber. C 51.00 H 3.14 Cr 14.72 N 3.97
Gef. C 51.08 H 3.19 Cr 14.56 N 3.93

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde **4e** aus Diethylether umkristallisiert, gelbe Kristallnadeln.

Pentacarbonyl(η^1 -3-methoxy-1-methyl-1H-isoindol)chrom (**4f**): Die Umsetzung von 0.48 g (3.0 mmol) 3-Methoxy-1-methyl-1H-isoindol (**1f**)²⁸ mit 0.45 g (1.5 mmol) **3** in 50 ml *n*-Hexan/0.2 ml *cis*-Cycloocten liefert 0.48 g (91%) **4f**, gelbe Kristalle mit Schmp. 106°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CrNO}_6$ (353.3) Ber. C 51.00 H 3.14 Cr 14.72 N 3.97
Gef. C 51.10 H 3.20 Cr 14.88 N 4.00

Pentacarbonyl(η^1 -5,6-dichlor-3-methoxy-1-methyl-1H-isoindol)chrom (**4g**): 0.46 g (2.0 mmol) 5,6-Dichlor-3-methoxy-1-methyl-1H-isoindol (**1g**)²⁹ werden mit 0.45 g (1.5 mmol) **3** in 50 ml Diethylether/0.05 ml *cis*-Cycloocten umgesetzt. Nach Zusatz von 20 ml *n*-Hexan und Einengen auf 30 ml wird das isolierte Rohprodukt aus 30 ml Diethylether umkristallisiert; Ausb. 0.44 g (69%) **4g**, gelbe Kristalle mit Schmp. 144°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{CrNO}_6$ (422.1) Ber. C 42.68 H 2.15 Cr 12.32 N 3.32
Gef. C 42.73 H 2.19 Cr 12.46 N 3.34

Pentacarbonyl(η^1 -5,6-dichlor-3-methoxy-1H-isoindol)chrom (**4h**): Die Umsetzung von 0.65 g (3.0 mmol) 5,6-Dichlor-3-methoxy-1H-isoindol (**1h**)²⁹ mit 0.45 g (1.5 mmol) **3** in 50 ml

n-Hexan/0,2 ml *cis*-Cycloocten ergibt 0,35 g (57%) **4h**, gelbe Kristalle mit Schmp. 140°C (Zers.).

$C_{14}H_7Cl_2CrNO_6$ (408.1) Ber. C 41.20 H 1.73 Cr 12.74 N 3.43
Gef. C 41.40 H 1.86 Cr 12.36 N 3.19

Pentacarbonyl(η^1 -5,6-dichlor-3-ethoxy-1*H*-isoindol)chrom (**4i**): Die Umsetzung von 0,68 g (3,0 mmol) 5,6-Dichlor-3-ethoxy-1*H*-isoindol (**1i**)²⁹ mit 0,45 g (1,5 mmol) **3** in 50 ml *n*-Hexan/0,2 ml *cis*-Cycloocten liefert 0,42 g (66%) **4i**, gelbe Kristalle mit Schmp. >100°C (Zers.).

$C_{15}H_9Cl_2CrNO_6$ (422.1) Ber. C 42.68 H 2.15 Cr 12.32 N 3.32
Gef. C 42.54 H 2.28 Cr 12.24 N 3.28

Pentacarbonyl(η^1 -3-methoxy-4,7-dimethyl-1*H*-isoindol)chrom (**4j**): Die Umsetzung von 0,53 g (3,0 mmol) 3-Methoxy-4,7-dimethyl-1*H*-isoindol (**1j**)²⁹ mit 0,45 g (1,5 mmol) **3** in 100 ml *n*-Hexan/0,2 ml *cis*-Cycloocten ergibt – nach Abkühlen der Reaktionslösung auf –50°C – 0,46 g (83%) **4j**, gelbe Kristalle mit Schmp. 95°C (Zers.).

$C_{16}H_{13}CrNO_6$ (367.3) Ber. C 52.32 H 3.57 Cr 14.16 N 3.81
Gef. C 52.43 H 3.65 Cr 14.05 N 3.83

Pentacarbonyl(η^1 -3-ethoxy-4,7-dimethyl-1*H*-isoindol)chrom (**4k**): Die Umsetzung von 0,57 g (3,0 mmol) 3-Ethoxy-4,7-dimethyl-1*H*-isoindol (**1k**)²⁹ mit 0,45 g (1,5 mmol) **3** in 100 ml *n*-Hexan/0,2 ml *cis*-Cycloocten liefert – nach Abkühlen der Reaktionslösung auf –50°C – 0,32 g (56%) **4k**, gelbe Kristalle mit Schmp. 105°C (Zers.).

$C_{17}H_{15}CrNO_6$ (381.3) Ber. C 53.55 H 3.97 Cr 13.64 N 3.67
Gef. C 53.60 H 3.93 Cr 13.51 N 3.80

CAS-Registry-Nummern

1a: 270-69-9 / **1b**: 100813-54-5 / **1c**: 100813-55-6 / **1d**: 100813-56-7 / **1e**: 49619-49-0 / **1f**: 83889-38-7 / **1g**: 100813-57-8 / **1h**: 100813-58-9 / **1i**: 100813-59-0 / **1j**: 100813-60-3 / **1k**: 100813-61-4 / **2a**: 270-68-8 / **2b**: 70187-62-1 / **2c**: 70187-61-0 / **2d**: 82445-11-2 / **3**: 92889-73-1 / **4a**: 100813-62-5 / **4b**: 100813-63-6 / **4c**: 100813-64-7 / **4d-5-yl**: 100813-65-8 / **4d-6-yl**: 100813-73-8 / **4e**: 100813-72-7 / **4f**: 100813-66-9 / **4g**: 100813-67-0 / **4h**: 100813-68-1 / **4i**: 100813-69-2 / **4j**: 100813-70-5 / **4k**: 100813-71-6 / 2-(Methylsulfonyl)isoindolin: 62452-15-7

¹⁾ Übersichten: ^{1a)} R. Bonnett und S. A. North, Adv. Heterocycl. Chem. **29**, 341 (1981). –

^{1b)} R. T. Brown, J. A. Joule und P. G. Sammes in D. Barton, W. D. Ollis und P. G. Sammes (Hrsg.), Comprehensive Organic Chemistry, Bd. 4, S. 477, Pergamon Press, Oxford 1979. – ^{1c)} F. S. Babichev, V. A. Kovtunenko und A. K. Tytilin, Russ. Chem. Rev. **50**, 1087 (1981) [Chem. Abstr. **96**, 52083f (1982)].

²⁾ R. Kreher und G. Use, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1635 (1976).

³⁾ R. Kreher und K. J. Herd, Tetrahedron Lett. **1976**, 1661.

⁴⁾ R. Kreher und K. J. Herd, Angew. Chem. **86**, 782 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 739 (1974).

⁵⁾ R. Kreher und K. J. Herd, Heterocycles **11**, 409 (1978).

⁶⁾ R. P. Kreher und N. Kohl, Angew. Chem. **96**, 507 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 517 (1984).

⁷⁾ E. Chacko, J. Bornstein und D. J. Sardella, Tetrahedron Lett. **1977**, 1095.

⁸⁾ R. Kreher, N. Kohl und G. Use, Angew. Chem. **94**, 634 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 621 (1982).

⁹⁾ R. Kreher und G. Use, Heterocycles **17**, 637 (1982).

¹⁰⁾ R. Kreher und G. Use, Tetrahedron Lett. **1978**, 4671.

¹¹⁾ R. Kreher und K. J. Herd, Chem.-Ztg. **106**, 305 (1982).

¹²⁾ F.-W. Grevels und V. Skibbe, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 681.

¹³⁾ W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch., Teil B **15**, 413 (1960).

¹⁴⁾ R. Kreher und J. Seubert, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 75 (1965).

- ¹⁵⁾ G. Use, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1983.
- ¹⁶⁾ W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp, Chem. Ber. **98**, 2248 (1965).
- ¹⁷⁾ P. S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London 1975.
- ¹⁸⁾ J. M. Kelly, C. Long, J. G. Vos, J. G. Haasnoot und G. Vos, J. Organomet. Chem. **221**, 165 (1981).
- ¹⁹⁾ R. J. Denenberg und D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. **11**, 72 (1972).
- ²⁰⁾ Verwendete Computerprogramme: TRACER von Lawton und Jacobsen für Zell-Reduktion; Sheldricks SHELX-76 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLS-Programmes von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für die abschließende Verfeinerung; Davis' DAESD für die Berechnung von Abständen und Winkeln; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von Roberts und Sheldrick entwickelten Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir Johnsons ORTEP. Streukurven: International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
- ²¹⁾ K. Angermund, F.-W. Grevels, C. Krüger und V. Skibbe, Veröffentlichung in Vorbereitung; V. Skibbe, Dissertation, Universität Duisburg 1985.
- ²²⁾ F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, A. Fang, B. W. S. Kolthammer, D. Reed und J. L. Thompson, Inorg. Chem. **20**, 4090 (1981).
- ²³⁾ G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, C. Long und J. G. Vos, J. Organomet. Chem. **231**, 315 (1982).
- ²⁴⁾ G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. **105**, 67 (1972), und dort zitierte Lit.
- ²⁵⁾ A. Gieren, K. Burger und K. Einhellig, Angew. Chem. **85**, 170 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 157 (1973).
- ²⁶⁾ R. Kreher und G. Use, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁷⁾ S. Petersen und E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. **623**, 166 (1959).
- ²⁸⁾ H. Hennige, R. Kreher und J. Ührig, Synthesis **1982**, 842.
- ²⁹⁾ R. Kreher und M. Konrad, Veröffentlichung in Vorbereitung; M. Konrad, Teil der Dissertation, Universität Dortmund 1985.

[281/85]