

Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trifluormethylisocyanid)cobalt mit Nucleophilen

Dieter Lentz* und Robert Marschall

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 4. September 1989

Key Words: Trifluoromethyl isocyanide complexes / Nucleophiles, reactions with / Carbene complexes / (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt / Cobalt complexes

Reactions of (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trifluoromethyl isocyanide)cobalt with Nucleophiles

The title complex **1** reacts with amines in water-saturated diethyl ether to form the five-membered cobaltaheterocycles **3**. In addition these complexes **3a–c** contain an *N*-(trifluoro-

methyl)formimidoyl ligand. The structure of **3a** has been established by an X-ray crystal structure analysis.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen des Trifluormethylisocyanid-Liganden interessierten wir uns bisher vor allem für dessen σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften. Trifluormethylisocyanid ist ein sehr starker π -Akzeptorligand¹⁾, der in mehrkernigen Komplexen bevorzugt die Brückenposition einnimmt²⁾. Untersuchungen von Liganden-Substitutionsreaktionen an Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom³⁾ und Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)-(trifluormethylisocyanid)mangan⁴⁾ haben ergeben, daß es ausschließlich zur Substitution eines Carbonylliganden kommt^{3,4)}.

Bereits 1969 haben Chatt et al. die Reaktion von Isocyaniden mit Alkoholen untersucht und dabei Carben-Komplexe als Reaktionsprodukte isoliert⁵⁾. Weitere Reaktionen von Isocyanid-Komplexen mit Nucleophilen wurden in mehreren Übersichtsartikeln behandelt⁶⁾. Fehlhammer et al. berichteten kürzlich über Reaktionen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom mit Nucleophilen⁷⁾. In letzter Zeit richtete sich nun unser Interesse auf Reaktionen des koordinierten Trifluormethylisocyanid-Liganden. Auch wir konnten bei der Reaktion von Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom mit Nucleophilen Carben-Komplexe des Fischer-Typs isolieren⁸⁾.

Versucht man nun, diese nucleophile Reaktion auf (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trifluormethylisocyanid)cobalt (**1**) zu übertragen, so verlaufen nur die ersten Reaktionsschritte wie erwartet ab (Schema 1). In den ¹⁹F-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen beobachtet man das Entstehen und Verschwinden neuer Signale. Die Isolierung einer definierten Verbindung gestaltete sich jedoch äußerst schwierig. Es gelang schließlich, einige Milligramm **3a–c** zu isolieren.

Die Kristallstrukturanalyse von **3a** führte zu einem überraschenden Ergebnis (Tab. 2, 3, Abb. 1). **3a** besitzt einen fünfgliedrigen Co–C–N–C–O-Metallacyclus. Als weitere Liganden findet man den erwarteten Pentamethylcyclopentadienyl-Ring und einen *N*-(Trifluormethyl)formimidoyl-Liganden. Die C–N-Abstände innerhalb des Metallacyclus

sowie die exocyclischen C–N-Abstände liegen zwischen 134(1) und 135(1) pm und sind somit innerhalb der Standardabweichungen gleich. Dies läßt auf eine weitgehende Delokalisierung der π -Elektronen in diesem Metalla-Heterocyclus schließen, in die auch die exocyclischen Dimethylaminosubstituenten miteinbezogen sind. Der fünfgliedrige Cobalta-Heterocyclus ist weitgehend planar. Die größte Abweichung von der „besten Ebene“ weist das Kohlenstoffatom C8 auf, das 18(1) pm außerhalb der Ebene liegt. Auch die Stickstoffatome der Dimethylaminosubstituenten liegen nur wenig außerhalb der Ebene [N1 41(2), N3 37(2) pm]. Die beiden Dimethylaminosubstituenten an den Kohlenstoff-Atomen C8 und C9 sind weitgehend planar [maximale Abweichung 3(2), 5(2) pm, Winkelsumme an N1 359,4, an N3 358,8°]. Eine Vielzahl fünfgliedriger Cobalta-Heterocyclen wurde in den letzten Jahren von Werner et al. synthetisiert und strukturell charakterisiert⁹⁾. Der CF₃N=C(H)-Ligand ist η^1 an das Cobaltatom gebunden. Die kurze Co–C-Bindung von 188(1) pm zum *N*-(Trifluormethyl)formimidoyl-Liganden, die sogar noch etwas kürzer ist als die

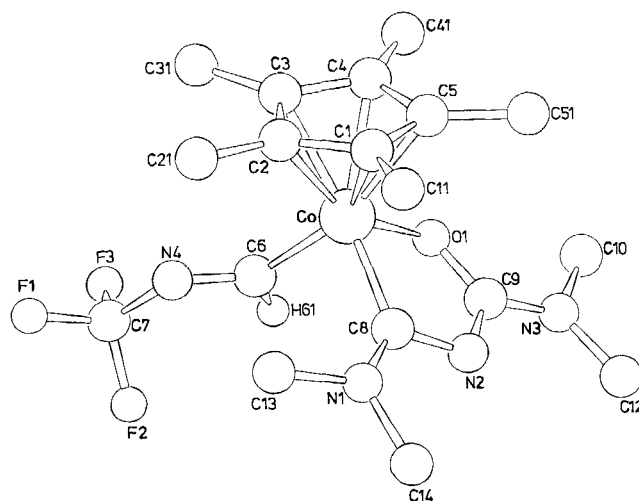
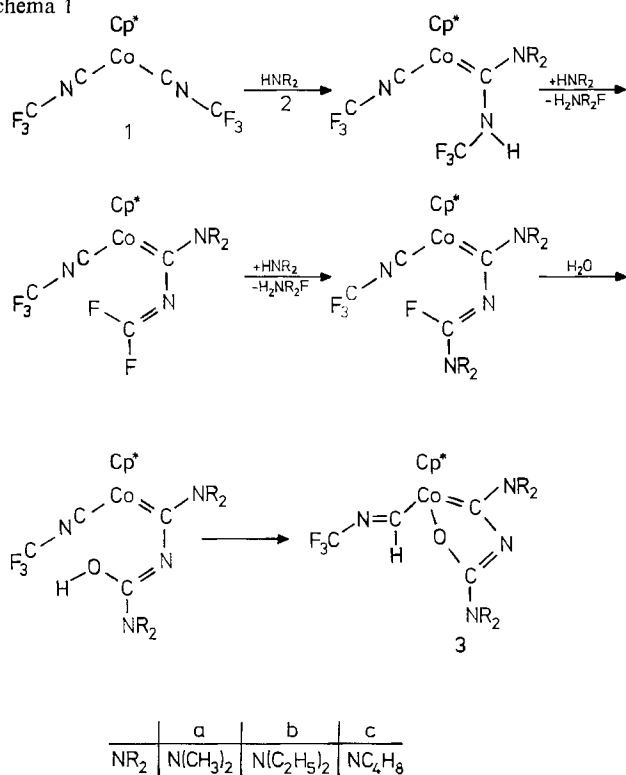


Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL¹⁹⁾) von **3a**

Co–C-Bindung zum Carben-Kohlenstoffatom [Co–C 192.8(8)], läßt auf einen starken Rückbindungsanteil schließen. Die C–N-Bindungslänge von 128(1) pm und der Co–C–N-Winkel von 128.1(9)° deuten auf eine weitgehende sp²-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms hin. Auch das Formimidoyl-Stickstoffatom N4 ist mit einem C–N–C-Bindungswinkel von 120.7(9)° sp²-hybridisiert. Der erste Komplex mit einem Formimidoyl-Liganden wurde 1972 von Roper et al. synthetisiert und durch eine Kristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert¹⁰. In Ru(O₂CCH₃)(HC=NR)(CO)(PPh₃)₂¹⁰ ist der Formimidoyl-Ligand ebenfalls η¹-koordiniert. Weiterhin kann er auch als μ₃-η²-koordinierter Ligand in Clustern auftreten¹¹.

Nachdem die Strukturbestimmung ergeben hatte, daß das Molekül **3a** Sauerstoff enthält und vermutlich durch Hydrolyse entstanden ist, wurden die Reaktionen in mit Wasser gesättigtem Diethylether wiederholt. Dies führte sofort zu einer starken Steigerung der Ausbeuten der zuvor nur in Spuren isolierten Verbindungen **3a–c**, deren Bildung sich somit folgendermaßen erklären läßt (Schema 1).

Schema 1



Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl

Primärer Angriff an nur einem Isocyanidkohlenstoffatom führt zur Bildung eines Carben-Komplexes. Nach HF-Eliminierung und Bildung einer Difluormethanimin-Einheit wird diese von einem weiteren Amin nucleophil angegriffen. Die so gebildete N=C(NR₂)F-Einheit kann mit Wasser weiterreagieren. Danach kommt es entweder zu einer oxidativen Addition und Hydridverschiebung zum zweiten Isocyanidkohlenstoffatom (Insertion des Isocyanid-Liganden in die Co–H-Bindung) oder zu direkter Protonierung des zweiten

Isocyanidkohlenstoffatoms unter Bildung des neuartigen CF₃N=C(H)-Liganden.

Die NMR-Spektren (Tab. 1) der Verbindungen **3a–c** lassen sich, wie im folgenden für **3a** erläutert, zuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man bei δ = 1.52 die Resonanz des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Der *N*-(Trifluormethyl)formimidoyl-Ligand weist im ¹H-NMR-Spektrum eine Resonanz bei δ = 10.57 und im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Signal bei δ = –58.9 (¹J_{HF} = 1 Hz) auf. Beide Dimethylamino-Substituenten zeigen gehinderte Rotation um die C–N-Bindung, was im ¹H-NMR-Spektrum (–20°C) und im ¹³C-NMR-Spektrum zu vier Resonanzen für die Methylgruppen Anlaß gibt. Im ¹H-NMR-Spektrum bei 25°C beobachtet man für die Methylprotonen nur noch zwei scharfe Signale und ein breites Signal koaleszierender Methylprotonen, d. h. bei einer der beiden Dimethylaminogruppen beginnt der schnelle Austausch. Aufgrund der ¹H-¹³C-Kopplung läßt sich das Signal bei δ = 230.2 im ¹³C-NMR-Spektrum dem Kohlenstoffatom des Formimidoyl-Liganden zuordnen. Das Carben-Kohlenstoff-Atom zeigt eine breite Resonanz bei δ = 219.3 und das Ring-Kohlenstoffatom ein Signal bei 173.5. Das Quartett des Trifluormethyl-Kohlenstoffatoms, das durch Kopplung mit dem Formimidoylproton zusätzlich in Dubletts aufgespalten ist, wird bei δ = 119.2 beobachtet. Sowohl das ¹H- als auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **3a** erfahren bei weiterem Abkühlen bis auf –100°C keine Veränderungen. Demnach liegt in **3a** der *N*-(Trifluormethyl)formimidoyl-Ligand auch in Lösung ausschließlich in der *E*-Form vor, oder es erfolgt rasche Isomerisierung durch Inversion am Stickstoffatom bzw. Rotation um die C=N-Bindung. Im Falle des *N*-*p*-Tolylformimidoyl-Komplexes des Platins, Pt(Cl)(HC=NR)(PEt₃)₂, konnten NMR-spektroskopisch das *E*- und *Z*-Isomere nachgewiesen werden¹². *N*-(Trifluormethyl)methanimine des Typs CF₃N=C(H)X (X = F, Cl, Br) weisen freie Akti-

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **3a–c**

	¹ H-NMR	¹⁹ F-NMR	¹³ C-NMR
3a			
25°C	1.52 C ₅ (CH ₃) ₅ 3.10 N(CH ₃) ₂ 3.12 (br) N(CH ₃) ₂ 3.31 N(CH ₃) ₂ 10.57 HC=NCF ₃	–59.0	8.7 C ₅ (CH ₃) ₅ 35.7 (br) N(CH ₃) ₂ 38.2 N(CH ₃) ₂ 39.7 (br) N(CH ₃) ₂ 43.2 N(CH ₃) ₂ 94.5 C ₅ (CH ₃) ₅
–20°C	1.52 3.02 N(CH ₃) ₂ 3.08 N(CH ₃) ₂ 3.23 N(CH ₃) ₂ 3.33 N(CH ₃) ₂ 10.55 HC=NCF ₃	–58.9 ⁴ J _{HF} = 1 Hz	119.2 CF ₃ ¹ J _{CF} = 259 Hz ³ J _{CH} = 11 Hz 173.6 219.3 C-Carben 230.2 HC=NCF ₃ ¹ J _{CH} = 125 Hz
3b	1.12 1.25, 1.39 3.27, 4.12 10.50	–58.7	8.6 13.2, 13.8, 14.4 40.4, 40.8, 44.5, 48.1 94.4, 119.2 (¹ J _{CF} = 259 Hz) 172.7, 218.1, 231.4
3c	1.43 1.79 3.45 10.49	–59.0	8.9 24.8, 25.4, 25.9 45.8, 48.9, 49.3, 51.0 94.4, 119.2 (¹ J _{CF} = 259 Hz) 171.7, 215.6, 231.3

vierungsenthalpien für die *E,Z*-Isomerisierung von 76.8 bis 91.5 kJmol⁻¹ auf¹³.

Die ¹³C-NMR-Spektren der analogen Verbindungen **3b** und **3c** lassen sich entsprechend interpretieren. Die ¹H-NMR-Spektren sind jedoch wesentlich unübersichtlicher.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Trifluormethylisocyanid-Ligand sehr leicht nucleophil angreifbar ist, und es hierbei zu einem vollständigen Abbau der ansonsten so inerten Trifluormethylgruppe kommt. Hierbei bilden sich neue Liganden-Systeme, die weitere Untersuchungen zur Reaktion von Trifluormethylisocyanid-Komplexen mit Nucleophilen lohnenswert erscheinen lassen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs danken wir für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung.

Experimenteller Teil

¹H-, ¹⁹F-, ¹³C-NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol. — IR-Spektren: Perkin Elmer 983. — Massenspektren: Varian MAT 711. — Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trifluormethylisocyanid)cobalt (**1**)¹⁴ wurde nach Literaturvorschriften dargestellt.

[2,4-Bis(dimethylamino)-1-oxa-3-aza-2-buten-1-yl-4-yliden] [η^5 -pentamethylcyclopentadienyl] [*N*-(trifluormethyl)formimidoyl]cobalt (**3a**): Durch die Lösung von 670 mg (1.7 mmol) **1** in 30 ml mit Wasser gesättigtem Diethylether wird 3 h Dimethylamin (**2a**) geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 200 ml *n*-Pentan extrahiert und die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. auf 50 ml eingeeengt und **3a** bei -20°C auskristallisiert. Ausb. 320 mg (56%) rote luftstabile Kristalle, Schmp. 193–194°C. — MS (80 eV): *m/z* (%) = 432 (9) [M⁺], 393 (1), 337 (1), 266 (2), 250 (1), 236 (4), 219 (100) und kleinere Fragment-Ionen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2862 (m), 2777 (w), 1560 (sh), 1544 (vs), 1521 (vs), 1471 (vs), 1450 (sh), 1406 (s), 1397 (s), 1383 (vs), 1374 (vs), 1314 (vs), 1262 (m), 1196 (vs), 1142 (s), 1118 (s), 1031 (m), 924 (m), 845 (m), 772 (m), 724 (w), 684 (m), 664 (w), 631 (m), 573 (vw), 524 (vw), 471 (vw), 455 (vw), 432 (w), 404 (w) cm⁻¹.

C₁₈H₂₈CoF₃N₄O (432.4) Ber. C 50.00 H 6.53 N 12.96

Gef. C 50.49 H 6.73 N 12.92

Ber. 432.1547 Gef. 432.1547 (MS)

[2,4-Bis(diethylamino)-1-oxa-3-aza-2-buten-1-yl-4-yliden] [η^5 -pentamethylcyclopentadienyl] [*N*-(trifluormethyl)formimidoyl]cobalt (**3b**): Eine Lösung von 600 mg (1.6 mmol) **1** in 30 ml wasser-gesättigtem Diethylether wird mit 2 ml (19 mmol) Diethylamin (**2b**) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der rotbraune Rückstand mit 100 ml *n*-Pentan extrahiert. Die rote Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, auf 50 ml eingeeengt und **3b** bei -78°C auskristallisiert. Ausb. 226 mg (29%) tiefrote Kristalle, Schmp. 164–165°C. — MS (80 eV): *m/z* (%) = 488 (6) [M⁺], 275 (100) und weitere kleinere Fragment-Ionen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972 (m), 2929 (m), 2867 (w), 2785 (w), 1548 (vs), 1534 (vs), 1503 (vs), 1467 (m), 1452 (m), 1441 (m), 1419 (s), 1378 (m), 1369 (m), 1357 (m), 1322 (vs), 1275 (w), 1260 (w), 1192 (vs), 1157 (s), 1132 (s), 1080 (m), 924 (w), 875 (vw), 840 (w), 817 (vw), 770 (w), 727 (vw), 668 (vw), 654 (vw), 630 (w), 429 (vw), 403 (vw) cm⁻¹.

C₂₂H₃₆CoF₃N₄O (488.5) Ber. C 54.09 H 7.43 N 11.47

Gef. C 54.64 H 8.22 N 11.42

Ber. 488.2173 Gef. 488.2177 (MS)

[2,4-Dipyrrolidino-1-oxa-3-aza-2-buten-1-yl-4-yliden] [η^5 -pentamethylcyclopentadienyl] [*N*-(trifluormethyl)formimidoyl]cobalt (**3c**): Eine Lösung von 610 mg (1.6 mmol) **1** in 30 ml Wasser-gesättigtem Diethylether wird mit 1.3 ml (16 mmol) Pyrrolidin (**2c**) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 200 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, auf 50 ml eingeeengt und das Produkt bei -20°C auskristallisiert. Ausb. 228 mg (29%) rote luftempfindliche Kristalle, Schmp. 153 bis 154°C. — MS (80 eV): *m/z* (%) = 484 (13) [M⁺], 271 (100) und weitere kleinere Fragment-Ionen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2975 (m), 2953 (m), 2915 (m), 2875 (w), 1537 (vs), 1495 (vs), 1481 (vs), 1460 (s), 1421 (vs), 1376 (s), 1358 (m), 1339 (m), 1329 (m), 1302 (s), 1197 (vs), 1126 (s), 1027 (w), 962 (vw), 926 (w), 915 (vw), 863 (w), 841 (w), 771 (m), 730 (w), 697 (vw), 631 (m), 574 (vw), 552 (vw), 541 (vw), 431 (vw), 403 (w), 339 (vw) cm⁻¹.

C₂₂H₃₂CoF₃N₄O (484.45) Ber. C 54.54 H 6.66 N 11.57

Gef. C 54.67 H 6.61 N 11.61

Ber. 484.1860 Gef. 484.1862 (MS)

Kristallstrukturuntersuchung von C₁₈H₂₈CoF₃N₄O (**3a**): Orthorhombisch, P2₁2₁2₁, *a* = 1382.3(3), *b* = 1768.4(5), *c* = 835.8(2) pm, *V* = 2.0431 · 10⁹ pm³, *M* = 432.4, *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.41 gcm⁻³, Kristallgröße 0.575 × 0.275 × 0.1 mm, STOE-Vierkreis-Diffraktometer, Mo-K_α = 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -Scan, Scan-Breite 1°, Scan-Geschwindigkeit 15–105 s grad⁻¹, 4 ≤ 2 θ ≤ 50, 0 ≤ *h* ≤ 16, 0 ≤ *k* ≤ 21, 0 ≤ *l* ≤ 9, 2085 gemessene Reflexe, nach Entfernung der systematisch ausgelöschten Reflexe 2062 kristallographisch unabhängige Reflexe, davon 1819 mit *F*_o > 3 σ (*F*_o), μ (Mo-K_α) = 8.73 cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS¹⁵. Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN¹⁶). Full-matrix-least-squares-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Co, C, N, O und F. Die CF₃-

Tab. 2. Atomparameter in **3a**

Atom	x	y	z	B _{eq}
Co	0.8889(1)	0.2520(1)	0.8021(1)	2.89
C1	0.8985(7)	0.2734(5)	0.5536(10)	3.66
C2	0.9227(7)	0.1955(5)	0.5914(12)	4.00
C3	1.0061(6)	0.1957(5)	0.6887(14)	3.71
C4	1.0311(6)	0.2718(5)	0.7187(12)	3.71
C5	0.9623(7)	0.3202(5)	0.6348(12)	3.60
C6	0.8581(7)	0.1730(5)	0.9439(13)	4.01
C7	0.8318(7)	0.0490(3)	1.0371(8)	7.06
C8	0.7590(6)	0.2896(5)	0.8290(11)	3.30
C9	0.8390(6)	0.3680(5)	0.9855(11)	3.27
C10	0.9348(9)	0.4494(6)	0.1447(16)	5.44
C11	0.8190(8)	0.2992(7)	0.4391(13)	5.11
C12	0.7700(9)	0.4842(6)	0.0854(18)	6.12
C13	0.6679(8)	0.1890(6)	0.6874(15)	5.03
C14	0.5820(7)	0.3056(7)	0.7874(16)	5.95
C21	0.8810(9)	0.1246(6)	0.5185(14)	5.67
C31	1.0581(8)	0.1248(6)	0.7466(14)	5.51
C41	1.1132(7)	0.3007(6)	0.8179(14)	5.30
C51	0.9641(9)	0.4052(5)	0.6372(15)	5.55
O1	0.9110(4)	0.3229(3)	0.9767(7)	3.40
N1	0.6755(5)	0.2643(5)	0.7648(9)	4.37
N2	0.7529(5)	0.3538(4)	0.9151(10)	3.92
N3	0.8464(7)	0.4300(4)	1.0773(12)	5.01
N4	0.8449(8)	0.1033(5)	0.9116(11)	5.44
F1	0.8206(7)	-0.0181(3)	0.9693(8)	9.64
F2	0.7521(7)	0.0658(3)	1.1176(8)	25.10
F3	0.9052(7)	0.0455(3)	1.1386(8)	27.58

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **3a**

Co -C6	188(1)	C8 -N1	135(1)
Co -C8	192.8(8)	C8 -N2	135(1)
Co -O1	194.8(6)	C9 -O1	128(1)
C6 -N4	128(1)	C9 -N2	135(1)
C7 -N4	143.3(9)	C9 -N3	134(1)
Co - C(Cp ^a)	208(1) -212.5(9)	C(Cp)-C(Cp)	139(1)-146(1)
C(Cp)-C _b	150(1)-153(1)	N-C _b	139(1)-150(1)
O1 -Co -C6	92.4(3)	N2 -C8 -N1	116.1(8)
C8 -Co -C6	88.4(4)	N2 -C9 -O1	123.0(8)
C8 -Co -O1	80.6(3)	N3 -C9 -O1	118.9(9)
N4 -C6 -Co	128.1(9)	N3 -C9 -N2	117.9(9)
C9 -O1 -Co	108.8(6)	C9 -N2 -C8	109.6(7)
N1 -C8 -Co	129.5(7)	C7 -N4 -C6	120.7(9)
N2 -C8 -Co	114.3(6)		

Gruppe wurde als starre Gruppe mit idealer Geometrie verfeinert. Die Abstände C–F 132.4 pm und Winkel F–C–F wurden der Strukturbestimmung des nicht koordinierten Trifluormethylisocyanids entnommen¹⁷. Freie Verfeinerung der Parameter der CF₃-Gruppe ergibt zwar einen besseren R-Wert (R = 0.054), doch führen die hohen Temperaturfaktoren der Fluoratome zu stark verfälschten C–F-Abständen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen mit idealer Geometrie, C–H 108.0 pm, mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor und das CF₃NC(H)-Wasserstoffatom als Riding-Modell mit isotropem Temperaturfaktor und C–H 108.0 pm in die Verfeinerung miteinbezogen (SHELX-76¹⁸). R = 0.061, R_w = 0.061 (w = 1), 267 verfeinerte Parameter, Zahl der beobachteten Reflexe/Parameter = 6.8. Ein Vorzeichenwechsel des Imaginärteils der Dispersionskorrektur brachte keine signifikante Verbesserung des R-Werts, so daß eine Bestimmung der absoluten Konfiguration der chiralen Verbindung **3a** nicht gelang. Atomparameter, Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2, 3 enthalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 117411-55-9 / **2a**: 124-40-3 / **2b**: 109-89-7 / **2c**: 123-75-1 / **3a**: 124070-78-6 / **3b**: 124070-79-7 / **3c**: 124070-80-0

- ¹⁾ D. Lentz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415; **118** (1985) 560, H. Oberhammer, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1271; D. B. Beach, W. L. Jolly, D. Lentz, *ibid.* **24** (1985) 1892; D. Lentz, J. Kroll, Ch. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303.
- ²⁾ I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 721; D. Lentz, *ibid.* **42b** (1988) 839; D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C38.
- ³⁾ D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **123** (1990) 257.
- ⁴⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1223.
- ⁵⁾ E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1322.
- ⁶⁾ E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209; F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta* **9** (1974) 95; B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Hrsg.), Plenum Press, New York 1986.
- ⁷⁾ G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1344; W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **369** (1989) 105; *Chem. Ber.* **122** (1989) 1907.
- ⁸⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **123** (1990), im Druck.
- ⁹⁾ H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3932, und zitierte Literatur.
- ¹⁰⁾ D. F. Christian, G. R. Clark, W. R. Roper, J. M. Waters, K. R. Whittle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 458; W. P. Fehlhammer, J. M. Waters und K. R. Whittle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2556.
- ¹¹⁾ R. D. Adams, N. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4622; **101** (1979) 2579; M. I. Bruce, R. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) C6; M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 353.
- ¹²⁾ D. F. Christian, H. C. Clark, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) C9; D. F. Christian, H. C. Clark, R. F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) 209.
- ¹³⁾ D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665.
- ¹⁴⁾ D. Lentz, B. Pötter, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 393.
- ¹⁵⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- ¹⁶⁾ MULTAN, G. Germain et al. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368, Update 1977.
- ¹⁷⁾ D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4020.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76 (*Program for Crystal Structure Determination*), Cambridge 1976.
- ¹⁹⁾ E. Keller, SCHAKAL-88 (*A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*), Freiburg 1988.

[277/89]