

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN CXIII*. TRICARBONYLEISEN(0)-KOMPLEXE KONDENSIRTER AROMATEN UND HETEROAROMATEN

R. A. BAUER**, E. O. FISCHER UND C. G. KREITER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 28. April 1970)

SUMMARY

The condensed aromatic hydrocarbons and heterocycles acridine, phenazine, benz[*a*]anthracene, benz[*c*]acridine, benzo[*a*]phenazine and dibenzo[*a,c*]phenazine form diamagnetic complexes of the general formula (aromatic ligand)tricarbonyliron(0) with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. In contrast, naphthacene forms a new type of a binuclear hexacarbonyldiiron complex with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. The structures of the complexes were determined by ^1H NMR spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen Acridin, Phenazin, Benz[*a*]anthracen, Benz[*c*]acridin, Benzo[*a*]phenazin und Dibenzo[*a,c*]phenazin bilden mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ diamagnetische Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung (Aromat)tricarbonyleisen(0). Naphthacen dagegen reagiert mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zu einem neuartigen zweikernigen Hexacarbonyldiisen-Komplex. Die Strukturen der Komplexe wurden ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

EINFÜHRUNG

Chromhexacarbonyl reagiert thermisch mit einer grossen Zahl von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen² und Heterocyclen³, z.B. Naphthalin, Phenanthren oder Benz[*h*]chinolin, um nur einige zu nennen. Es entstehen Komplexe der allgemeinen Formel (Aromat)tricarbonylchrom(0), in denen stets das Metall an einem terminalen Sechsring des kondensierten Systems π -gebunden ist. Formal werden 6 π -Elektronen des delokalisierten π -Systems für die Metall-Kohlenstoffring-Bindung verwendet. Komplexe mit zwei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an zwei verschiedenen Ringen eines kondensierten Aromaten sind ebenfalls bekannt³.

* Für CXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Gegenwärtige Anschrift: Purdue University, Dept. of Chem., Lafayette, Indiana, U.S.A.

Im Gegensatz dazu wurde erst ein einziger einkerniger Tricarbonyleisen(0)-Komplex mit einem kondensierten Aromaten als Liganden dargestellt^{4,5}, nämlich das (Anthracen)tricarbonyleisen(0). Wir haben nun eine Anzahl kondensierter Aromaten und Heteroaromaten mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Benzol bzw. Cyclohexan umgesetzt und geprüft, ob Tricarbonyleisen(0)-Komplexe unter diesen Bedingungen entstehen. Besonders interessierte uns die Frage, welche Ringe der untersuchten Systeme die π -Bindung zum Eisen ausbilden.

Die π -Bindungen in den (Aromat)tricarbonylchrom(0)- und (Aromat)tricarbonyleisen(0)-Komplexen unterscheiden sich charakteristisch voneinander. Während in den Chromkomplexen 6 π -Elektronen zur π -Bindung benötigt werden, wird in den Eisenkomplexen bereits mit 4 π -Elektronen die stabile "Edelgasbesetzung" am Zentralmetall erreicht. Vereinfachend kann man sagen, dass die Metall-Kohlenstoff-Bindung in den Chromkomplexen der in (Benzol)tricarbonylchrom(0) entspricht, während sie in den (Aromat)tricarbonyleisen(0)-Komplexen mit der π -Bindung im (1,3-Butadien)tricarbonyleisen(0) zu vergleichen ist⁶. Diese Bindungsunterschiede sollten auch zu einer unterschiedlichen Bevorzugung der Ringe kondensierter Aromaten für die Bindung der beiden Metalltricarbonyl-Gruppen führen.

Naphthalin, Phenanthren, Benzofuran, Dibenzofuran, Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan, Benzo[*f*]chinolin, Benzo[*h*]chinolin, Dibenzo[*a,f*]phenazin und Tribenzo[*a,c,e*]phenazin bilden unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Tricarbonyleisen(0)-Komplexe. Mit Benzo[*f*]chinolin und Benzo[*h*]chinolin wird lediglich ein in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher schwarzer Niederschlag erhalten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Produkte, wie sie analog auch bei der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Pyridin oder Chinolin anfallen^{7,8}.

Dagegen konnten Tricarbonyleisen(0)-Komplexe der Aromaten Acridin, Phenazin, Benz[*c*]acridin, Benzo[*a*]phenazin, Benz[*a*]anthracen und Dibenzo[*a,c*]phenazin als kristalline, orange Substanzen isoliert werden. Naphthacen bildet mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nicht das erwartete (Naphthacen)tricarbonyleisen(0) sondern den zweikernigen Komplex (Naphthacen)hexacarbonyldieisen(0).

Zur Strukturermittlung der neuen Verbindungen bietet sich die IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie an. Alle einkernigen (Aromat)tricarbonyleisen(0)-Komplexe zeigen in Lösung 3 starke $\nu(\text{CO})$ -Banden, die das Vorliegen der Tricarbonyl-Grup-

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN DER TRICARBONYLEISEN(0)-KOMPLEXE MIT DEN KONDENSIERTEN AROMATEN ANTHRACEN, ACRIDIN, PHENAZIN, BENZ[*a*]ANTHRACEN, BENZ[*c*]ACRIDIN, BENZO[*a*]PHENAZIN UND DIBENZO[*a,c*]PHENAZIN ALS π -LIGANDEN
s = sehr stark; (sh) = Schulter.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (cm^{-1})				
(Anthracen)tricarbonyleisen(0)	2054 s	1993 s	1975 s		^{a,b}
(Acridin)tricarbonyleisen(0)	2060 s	2004 s	1986 s		^b
(Phenazin)tricarbonyleisen(0)	2066 s	2010 s	1997 s		^c
(Benz[<i>a</i>]anthracen)tricarbonyleisen(0)	2022 (sh)	2012 s	1953 s		^d
(Benz[<i>c</i>]acridin)tricarbonyleisen(0)	2058 s	2000 s	1986 s		^c
(Benz[<i>a</i>]phenazin)tricarbonyleisen(0)	2066 s	2008 s	1994 s		^c
(Dibenzo[<i>a,c</i>]phenazin)tricarbonyleisen(0)	2062 s	2004 s	1992 s		^d

^a Ref. 5. ^b In Cyclohexan. ^c In Hexan. ^d In Methylenchlorid.

pierung beweisen (Tabelle 1). Welche Ringe der Aromaten die π -Bindung zum Eisenatom in den Komplexen ausbilden, ist leicht anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der freien und komplex gebundenen Aromaten festzustellen. Wie die Tricarbonylchrom(0)-Komplexe kondensierter Aromaten zeigen auch die Tricarbonyleisen(0)-Komplexe $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die sich charakteristisch von den Spektren der freien Aromaten unterscheiden. Die Protonen der komplex gebundenen Ringe sind durch die Nähe des Zentralmetalls im allgemeinen deutlich stärker abgeschirmt als die übrigen aromatischen Protonen. Aus der chemischen Verschiebung und der Struktur der Signale konnte in allen Fällen die Molekülstruktur der Komplexe eindeutig ermittelt werden.

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN

Im Folgenden sollen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von freiem und komplex an Eisen(0) gebundenem Acridin, Phenazin, Benz[*a*]anthracen, Benz[*c*]acridin, Benzo[*a*]phenazin, Dibenzo[*a,c*]phenazin und Naphthacen beschrieben werden. Besonders soll dabei auf die durch die π -Bindung bewirkten Veränderungen der Spektren eingegangen werden. Auf eine vollständige Analyse der Spektren, d.h. Ermittlung der chemischen Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten aller Protonen der Aromaten und ihrer Komplexe wird in diesem Zusammenhang verzichtet.

1. (Acridin)- und (Phenazin)tricarbonyleisen(0)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Acridin wurde bereits mehrmals in der Literatur beschrieben⁹⁻¹¹. In Aceton-*d*₆ erscheinen zwei Signale bei τ 1.40 (S, 1)* und ~ 2.50 (M, 8). Das Multiplett spaltet bei 100 MHz in zwei Dubletts und zwei Tripletts auf, deren Linien noch weiter aufgespalten sind, wie es für ein ABCD-System zu erwarten ist. Unter Berücksichtigung der Ringstromregel¹²⁻²⁰, der Stellung zum Stickstoffatom und des Aufspaltungsmusters ergibt sich die Zuordnung aller Signale (Tabelle 2).

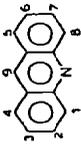
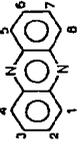
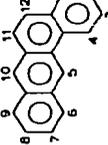
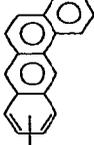
Beim (Acridin)tricarbonyleisen(0) werden drei Signale beobachtet bei $\tau \sim 2.5$ (M, 5), 3.18 (M, 2) und 5.97 (M, 2). Dieses Spektrum lässt sich nur dann vernünftig erklären, wenn man annimmt, dass die Tricarbonyleisen-Gruppe an einem der beiden terminalen Ringe des Acridins gebunden ist. Das Multiplett bei $\tau \sim 2.5$ enthält die Signale der Protonen H(5)–H(9). Durch die Komplexbindung wird das Proton H(9) ebenfalls stärker abgeschirmt als im freien Acridin. Sein Signal fällt mit den Signalen der 4 Protonen des nicht an der π -Bindung beteiligten, endständigen Sechsringses zusammen. Im (1,3-Butadien)tricarbonyleisen(0) sind die 2,3-ständigen Olefinprotonen weniger stark abgeschirmt als die 1,4-ständigen Olefinprotonen^{12,22}. Gegenüber freiem 1,3-Butadien sind also die Signale der 2,3-Protonen viel weniger nach höheren Feldern verschoben als die der 1,4-Protonen. In Analogie dazu ordnen wir das Multiplett bei τ 3.18 H(2)+H(3), das bei τ 5.97 H(1)+H(4) zu.

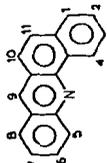
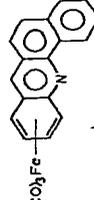
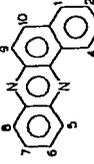
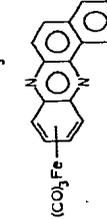
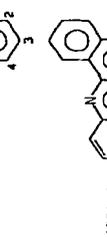
Das Spektrum von Phenazin zeigt in Chloroform-*d* zwei Signale bei τ 1.87 (M, 1) und 2.13 (M, 1) mit typischer AA'BB'-Struktur, die den Protonen H(1)+H(4)+H(5)+H(8) und H(2)+H(3)+H(6)+H(7) zugeordnet werden²³⁻²⁵.

* In den Klammern wird die Signalstruktur und die Intensität der Signale angegeben. S=Singulett, D=Dublett, M=Multiplett.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN τ DER PROTONEN DER KONDENSierten AROMATEN ACRIDIN, PHENAZIN, BENZ[*a*]ANTHACEN, BENZ[*c*]ACRIDIN, BENZO[*a*]PHENAZIN UND DIBENZO[*a,c*]PHENAZIN SOWIE IHRER TRICARBONYLEISEN(0)-KOMPLEXE
Die Werte in Klammern geben die Signalverschiebungen durch die Komplexbindung in ppm an.

	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	H(12)	
	2.17	2.58	2.80	2.28	2.28	2.80	2.58	2.17	1.40 ^a				
(CO) ₃ Fe- 	5.97 (3.80)	3.18 (0.60)	3.18 (0.38)	5.97 (3.69)	~2.50 ~(0.22)	~2.50 ~(-0.30)	~2.50 ~(-0.08)	~2.50 ~(+0.33)	~2.50 ^a ~(1.10)				
	1.87	2.13	2.13	1.87	1.87	2.13	2.13	1.87 ^b					
(CO) ₃ Fe- 	6.15 (4.28)	3.53 (1.40)	3.53 (1.40)	6.15 (4.28)	2.58 (0.71)	2.58 (0.45)	2.58 (0.45)	2.58 ^b (0.71)					
	~2.30	~2.30	~2.30	1.28	0.97	~2.30	~2.30	~2.30	~2.30	1.77	~2.30	~2.30 ^b	
(CO) ₃ Fe- 	~2.42 ~(0.12)	~2.42 ~(0.12)	~2.42 ~(0.12)	1.65 (0.37)	2.17 (1.20)	6.22 ~(3.92)	3.60 ~(1.30)	3.60 ~(1.30)	6.22 ~(3.92)	2.97 (1.20)	~2.42 ~(0.12)	~2.42 ^b ~(0.12)	

	~2.39	~2.39	0.65	1.03	~2.39	~2.39	~2.39	1.48	~2.39	~2.39 ^b
	~2.63 ~(0.24)	~2.63 ~(0.24)	1.03 (0.38)	6.05 (4.42)	3.50 ~(1.11)	3.50 ~(1.11)	3.50 ~(1.11)	6.37 ~(3.98)	~2.63 ~(0.24)	~2.63 ^b ~(0.24)
	~2.30	~2.30	0.79	1.83	~2.30	~2.30	~2.30	1.83	~2.30	~2.30 ^b
	~2.40 ~(0.10)	~2.40 ~(0.10)	1.20 (0.41)	6.13 (4.30)	3.47 ~(1.17)	3.47 ~(1.17)	3.47 ~(1.17)	6.13 ~(3.83)	~2.40 ~(0.10)	~2.40 ^b ~(0.10)
	~1.58	~2.23	0.62	~1.58	~2.23	~2.23	~2.23	0.62	~2.23	~2.23
	1.45 ~(-0.13)	2.36 ~(+0.13)	1.00 (0.38)	6.02 ~(4.44)	3.28 ~(1.05)	3.28 ~(1.05)	3.28 ~(1.05)	6.02 ~(4.44)	2.36 ~(0.13)	2.36 ~(0.13)
										1.45 ^b ~(-0.13)

^a In Aceton-d₆. ^b In Chloroform-d.

Dagegen weist das (Phenazin)tricarboyleisen(0) drei Signale bei τ 2.58 (M,2), 3.53 (M,1) und 6.15 (M,1) auf. Die Signale von 4 Protonen sind im Unterschied zu Phenazin nach höheren Feldern verschoben, woraus auf eine analoge Struktur des Komplexes zu der von (Anthracen)tricarboyleisen(0)⁵ bzw. (Acridin)tricarboyleisen(0) geschlossen werden muss. Die Zuordnung der Signale wird wie folgt getroffen: H(5)–H(8), H(2)+H(3) und H(1)+H(4).

2. (Benz[*a*]anthracen)-, (Benz[*c*]acridin)- und (Benzo[*a*]phenazin)tricarboyleisen(0)

Die freien Aromaten Benz[*a*]anthracen, Benz[*c*]acridin und Benzo[*a*]phenazin unterscheiden sich von Anthracen, Acridin und Phenazin dadurch, dass in *a*, bzw. *c*-Position an die linearen, aus drei Sechsringen bestehenden Systeme, je ein weiterer Sechsring angular ankondensiert ist. Dadurch wird natürlich die Symmetrie der Moleküle geringer und die Aromaten besitzen 12, 11 bzw. 10 verschiedene Protonensorten.

Die ¹H-NMR-Spektren von Benz[*a*]anthracen^{26–30} und Benz[*c*]acridin^{10,31} wurden bereits mehrmals in der Literatur beschrieben und teilanalysiert. Die von uns an Chloroform-*d*-Lösungen gemessenen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 angegeben. Benzo[*a*]phenazin zeigt 3 ¹H-NMR-Signale bei τ 0.79 (M,1), 1.83 (M,2) und \sim 2.30 (M,7), die zwanglos den Protonen H(4), H(5)+H(9) und H(1)–H(3)+H(6)–H(8)+H(10) zugeordnet werden können. (Benz[*a*]anthracen)-, (Benz[*c*]acridin)- und (Benzo[*a*]phenazin)tricarboyleisen(0) weisen wie die freien Aromaten sehr ähnliche ¹H-NMR-Spektren auf. In allen drei Komplexen wird das Signal des Protons H(4), welches wegen seiner Stellung gegenüber den 4 Sechsringen und seiner Nachbarschaft zum Stickstoffatom am geringsten abgeschirmt ist, um etwa 0.4 ppm gegenüber den freien Aromaten nach höheren Feldern verschoben. Ferner sind die Signale von je zwei und zwei Protonen unterschiedlich stark (\sim 1.2 bzw. 4.0 ppm) nach höheren Feldern verschoben. Beide Tatsachen beweisen eindeutig, dass in den drei Komplexen die π -Bindung vom linear annelierten terminalen Ring ausgeht. Die Zuordnung der Signale ist leicht zu treffen und aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Interessant ist, dass im ¹H-NMR-Spektrum von (Benz[*c*]acridin)tricarboyleisen(0) im Unterschied zu (Benz[*a*]anthracen)- und (Benzo[*a*]phenazin)tricarboyleisen(0) das Signal der Protonen H(5) und H(8) in zwei Dubletts mit weiterer Feinaufspaltung (die jedoch wegen der mässigen Löslichkeit des Komplexes nicht mehr aufgelöst werden kann) aufgespalten ist. Diese Aufspaltung muss offenbar durch eine Addition der unterschiedlichen Abschirmwirkungen des benachbarten Stickstoffatoms und des angularen terminalen Ringes auf H(7) und H(10) bewirkt werden. In (Acridin)- und (Benz[*a*]anthracen)- sowie (Benzo[*a*]phenazin)tricarboyleisen(0), in denen die beiden Abschirmeffekte einzeln vorhanden sind, wird nämlich keine Aufspaltung des entsprechenden Signals beobachtet. Es sei aber darauf hingewiesen, dass bei (Acridin)-, (Benz[*c*]acridin)- und (Benzo[*a*]phenazin)tricarboyleisen(0) die beiden α -Protonen des komplex gebundenen Ringes gegenüber denen der freien Aromaten unterschiedlich stark nach höheren Feldern verschoben sind. Die Dublettstruktur der Signale von H(5) und H(8) beweist zusätzlich die Richtigkeit der in Analogie zum (1,3-Butadien)tricarboyleisen(0) getroffenen Zuordnung. Bei allen untersuchten Tricarboyleisen(0)-Komplexen gehört das am stärksten abgeschirmte Signal zu den α -Protonen des komplex gebundenen Ringes.

3. (Dibenzo[*a,c*]phenazin)tricarbonylisen(0)

Dibenzo[*a,c*]phenazin besitzt zwei, in *a*- und *c*-Position an Phenazin angular ankondensierte Benzolringe und hat C_{2v} -Symmetrie. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist in Chloroform-*d* 3 Signale bei τ 0.62 (M,1), ~ 1.58 (M,2) und ~ 2.23 (M,3) auf, die mit Hilfe der Ringstromregel den Protonen H(4)+H(9), H(1)+H(5)+H(8)+H(12) und H(2)+H(3)+H(6)+H(7)+H(10)+H(11) zugeschrieben werden (Tabelle 2).

Das (Dibenzo[*a,c*]phenazin)tricarbonylisen(0) hat 5 $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei τ 1.00 (M,1), 1.45 (M,1), 2.36 (M,2), 3.28 (M,1) und 6.02 (M,1). Aus der Anzahl, Lage und Intensität der Banden folgt wiederum, dass die Tricarbonylisen(0)-Gruppe am linear annelierten terminalen Benzolring komplex gebunden ist. Nur dann ist nämlich eine vernünftige Zuordnung der Signale möglich: H(4)+H(9), H(1)+H(12), H(2)+H(3)+H(10)+H(11), H(5)+H(8) und H(6)+H(7).

4. (Naphthacen)hexacarbonyldiisen(0)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Naphthacen unterscheidet sich kaum gegenüber

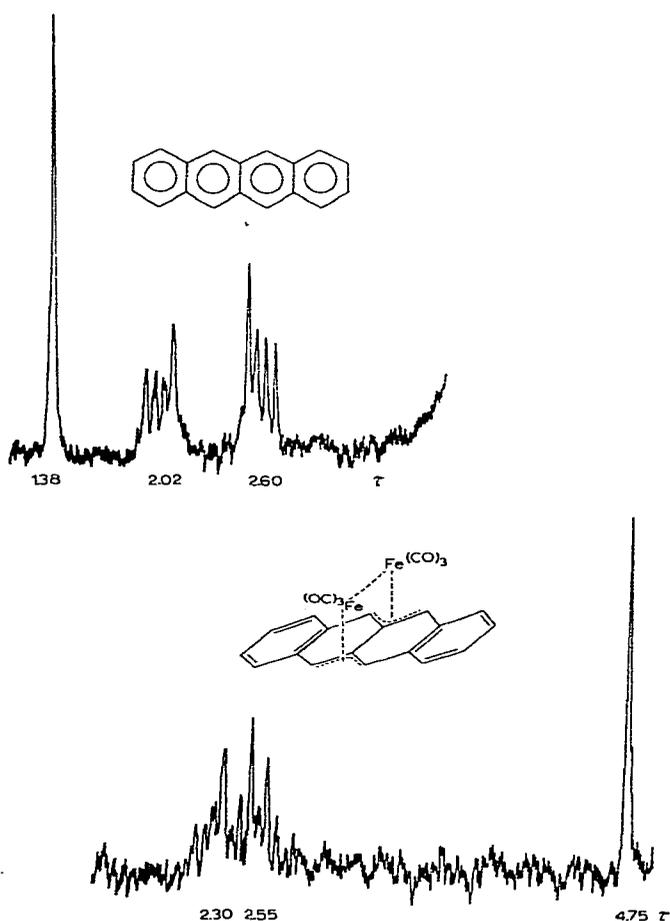


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Tetracen in 1,1,2,2-Tetrachloräthan (140°) und (Naphthacen)hexacarbonyldiisen(0) in Aceton-*d*₆ (35°). Chemische Verschiebungen in τ , bezogen auf int. TMS Standard.

dem von Anthracen^{28,2}. Man beobachtet in $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ Signale bei τ 1.38 (S,1), 2.02 (M,1) und 2.60 (M,1), d.h. das Singulett der 4 Innenringprotonen ist notwendigerweise doppelt so intensiv wie beim Anthracen, im übrigen differieren die Signale von Naphthacen und Anthracen nur geringfügig voneinander. Die Zuordnung der Signale ist wie folgt: H(5)+H(6)+H(11)+H(12), H(1)+H(4)+H(7)+H(10) und H(2)+H(3)+H(8)+H(9).

Das (Naphthacen)hexacarbonyldieisen(0) weist in Aceton- d_6 ebenfalls nur 3 ^1H -NMR-Signale bei τ 2.30 (M,1), 2.55 (M,1) und 4.75 (S,1) auf. Ganz im Gegensatz zu allen zuvor diskutierten ^1H -NMR-Spektren von (Aromat)tricarbonyleisen(0)-Komplexen ist hier überraschenderweise das Signal der vier Protonen der beiden Innenringe viel stärker abgeschirmt als im freien Kohlenwasserstoff, während die beiden Multipletts der Protonen der zwei terminalen Ringe kaum eine Verschiebung durch die Komplexbindung erleiden. Daraus müssen wir folgern, dass die beiden Tricarbonyleisen(0)-Gruppen an die beiden Innenringe des Naphthacens gebunden sind, und nicht, wie wir eigentlich erwartet haben, an die beiden Aussenringe. Die Zuordnung aller Signale wird durch die merkbare Spin-Spin-Wechselwirkung der Innenringprotonen mit den α -Protonen der Aussenringe erleichtert und zusätzlich erhärtet: H(1)+H(4)+H(7)+H(10), H(2)+H(3)+H(8)+H(9) und H(5)+H(6)+H(11)+H(12).

DISKUSSION

Die von uns synthetisierten einkernigen Tricarbonyleisen(0)-Komplexe kondensierter Aromaten und Heteroaromaten mit mindestens drei Sechsringen weisen ein gemeinsames Strukturmerkmal auf: Die Aromat-Metall-Bindung geht ausschliesslich von terminalen, linear annelierten Benzolringen aus. Die Komplexbildung erfolgt leichter bei Acridin, Phenazin, Benz[*c*]acridin und Benzo[*a*]phenazin als bei Anthracen und Benz[*a*]anthracen, d.h. wenn direkt an den zur π -Bindung geeigneten Ring ein Pyridin- bzw. Pyrazinsystem kondensiert ist. Aus den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von (Anthracen)-, (Acridin)- und (Phenazin)tricarbonyleisen(0) (Tabelle 1) kann unmittelbar ersehen werden, dass die Donorwirkung der Aromaten mit der Anzahl der Stickstoffatome im Ligandensystem deutlich zunimmt. Vom Donorcharakter der Aromaten ist offenbar auch die Komplexbildungstendenz mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ abhängig.

Für die π -Bindung der Tricarbonyleisen(0)-Gruppe an kondensierte Aromaten scheint das Vorhandensein dreier, linear aneinander kondensierter Sechsringe wichtig zu sein. So fehlt bisher jeder Hinweis auf eine Komplexbildung von Naphthalin, Phenanthren, Benzo[*h*]chinolin, Benzo[*f*]chinolin, Benzofuran oder Dibenzofuran mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. In keinem dieser Aromaten sind drei Sechsringe linear angeordnet.

Das π -Bindungsverhalten der Eisentricarbonylgruppe gegenüber kondensierten Aromaten unterscheidet sich also grundlegend von dem der Chromtricarbonylgruppe. Letztere wird zwar ebenfalls ausschliesslich an terminale Ringe gebunden, doch werden angular annelierte Ringe bevorzugt. Bisher ist nur ein Tricarbonylchrom(0)-Komplex bekannt, bei dem die Aromat-Metall-Bindung von einem linear annelierten Ring ausgeht, nämlich das (Anthracen)tricarbonylchrom(0)^{32,2}. Die Stabilität dieses Komplexes ist im Vergleich zu der von (Phenanthren)tricarbonylchrom(0) recht gering. Ferner ist es bisher noch nicht gelungen, einen Tricarbonyl-

chrom(0)-Komplex mit einem Pyridin- oder Pyrazinsystem benachbart zum komplexgebundenen Ring zu isolieren³. Stabilisierend wirken diese Heterocyklen nur bei den Tricarbonyleisen(0)-Komplexen, die Bildung der Tricarbonylchrom(0)-Komplexe scheinen sie unmöglich zu machen.

Aufschlussreich ist eine vergleichende Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren der freien kondensierten Aromaten und der ihrer Tricarbonyleisen(0)- und Tricarbonylchrom(0)-Komplexe. Wir beschränken uns hier auf Benz[*a*]anthracen, (Benz[*a*]anthracen)tricarbonyleisen(0) und (Benz[*a*]anthracen)tricarbonylchrom(0). Die Tatsache, dass der Tricarbonylchrom(0)-Rest an dem angularen, die Tricarbonyleisen(0)-Gruppe jedoch an dem linear annellierten, terminalen Ring gebunden ist, spielt bei der folgenden Betrachtung nur eine untergeordnete Rolle. In beiden Komplexen sind die Protonen der π -gebundenen Ringe viel stärker abgeschirmt als im freien Aromat. Während beim Chromkomplex die Abschirmung der α - und β -Protonen des π -gebundenen Ringes gegenüber der im freien Aromaten etwa gleich zunimmt (~ 1.4 ; ~ 1.8 ppm), ist beim Eisenkomplex die Zunahme der Abschirmung der α -Protonen 3 mal grösser als die der β -Protonen (3.9; 1.3 ppm) [Tabelle 3].

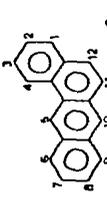
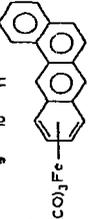
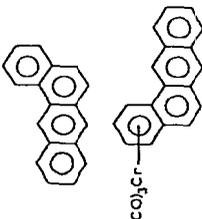
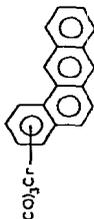
Ferner fällt beim (Benz[*a*]anthracen)tricarbonyleisen(0) der starke Einfluss auf die Abschirmung der Protonen der nicht π -gebundenen Ringe auf, der beim Chromkomplex nur sehr gering ist. Naturgemäss ist der Effekt auf die Protonen des direkt am π -gebundenen Ring annellierten Sechsrings am deutlichsten ausgeprägt. Mit 1.2 ppm ist die Verschiebung der Protonen H(5) und H(10) (Tabelle 3) von der gleichen Grössenordnung wie die von H(7) und H(8) im π -gebundenen Ring. Nehmen wir an, dass das Ringstrommodell auch für die Erklärung der chemischen Verschiebungen in Metallkomplexen kondensierter Aromaten gilt, so liegt der Schluss nahe, dass die Tricarbonylchrom(0)-Gruppe das delokalisierte π -Elektronensystem des Aromatenliganden nur wenig verändert. Dagegen scheint beim (Benz[*a*]anthracen)tricarbonyleisen(0) im Ring, an dem das Zentralatom gebunden ist, die freie Beweglichkeit der Elektronen stark vermindert zu sein. Es ist zu vermuten, dass im Tricarbonyleisen(0)-Komplex auch die drei C-C-Abstände des π -gebundenen "Butadiensystems" stärker alternieren als im entsprechenden Ring des freien Benz[*a*]anthracens. Dies wäre dann ebenfalls gegensätzlich zu den Tricarbonylchrom(0)-Komplexen. Die Röntgenstruktur von (Anthracen)tricarbonylchrom(0) ergab, dass die C-C-Abstände des komplex gebundenen Ringes viel weniger alternieren als im freien terminalen Ring³³. Beim (Phenanthren)tricarbonylchrom(0) ist dieser Effekt weniger deutlich ausgeprägt³⁴.

Naphthacen reagiert mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nicht analog zu Anthracen zu einen einkernigen Eisentricarbonylkomplex. Das einzige Produkt, welches aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte, ist zweikerniges (Naphthacen)hexacarbonyldiisen(0). Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums müssen Aromat-Metall-Bindungen, ausgehend von den beiden terminalen Ringen, ausgeschlossen werden. Die beiden Tricarbonyleisen(0)-Reste sind eindeutig an die beiden Innenringe des Naphthacens gebunden.

Nun erhebt sich die Frage, auf welche Weise die beiden Eisenatome an das kondensierte aromatische System gebunden sind. Es könnte sein, dass zwei Eisentricarbonyleinheiten an zwei "Butadiensysteme" der beiden Innenringe koordiniert sind. In diesem Falle wäre eine Lokalisierung von jeweils vier π -Elektronen zu erwarten. Den beiden Aussenringen stünden noch sechs bzw. vier π -Elektronen zur

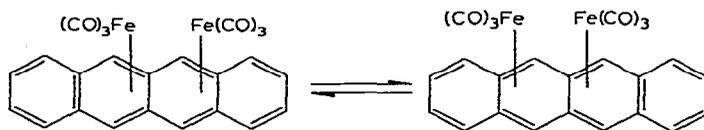
TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN τ VON BENZ[a]ANTHRAZEN, (BENZ[a]ANTHRAZEN) TRICARBONYLEISEN(0) UND (BENZ[a]ANTHRAZEN)TRICARBONYLCHROM(0)
Die Werte in Klammern geben die Signalverschiebung durch die Komplexbindung in ppm an.

	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	H(12)
	~2.30	~2.30	~2.30	1.28	0.97	~2.30	~2.30	~2.30	~2.30	1.77	~2.30	~2.30 ^a
	~2.42 ~(0.12)	~2.42 ~(0.12)	~2.42 ~(0.12)	1.65 (0.37)	2.17 (1.20)	6.22 ~(3.92)	3.60 ~(1.30)	3.60 ~(1.30)	6.22 ~(3.92)	2.97 (1.20)	~2.42 ~(0.12)	~2.42 ^a ~(0.12)
	~2.44	~2.44	~2.44	1.22	0.90	2.00	~2.44	~2.44	2.00	1.72	~2.44	~2.44 ^{b,c}
	3.80 ~(1.36)	4.25 ~(1.81)	4.25 ~(1.81)	2.93 (1.71)	0.93 (0.03)	1.78 (-0.22)	2.28 ~(-0.16)	2.28 ~(-0.16)	1.78 (-0.22)	1.57 (-0.15)	2.28 ~(-0.16)	2.63 ^{d,e} ~(0.19)

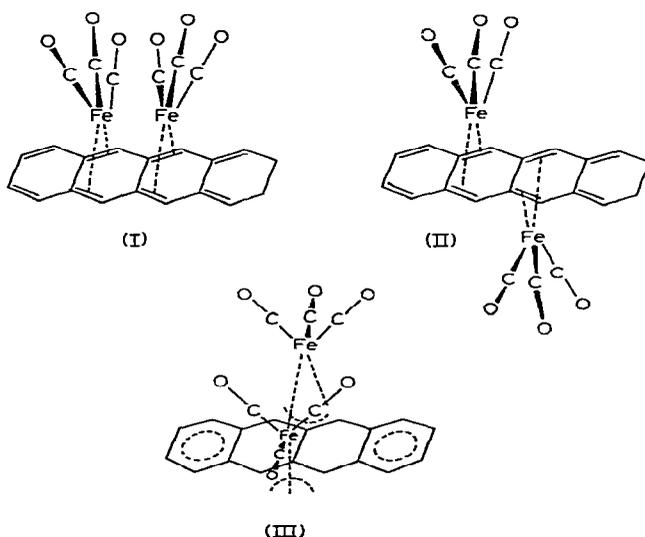
^a In Chloroform-d. ^b In Diglyme bei 160°. ^c Ref. 2. ^d In Diglyme bei 110°.

Verfügung. Zur Erklärung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums muss dann ein rascher Bindungswechsel im Molekül angenommen werden:



Die beiden Tricarbonylisen(0)-Gruppen könnten dabei *cis*- oder *trans*-ständig zueinander an das Naphthalen gebunden sein [(I), (II)].

Für die Aromat-Metall-Bindung im (Naphthalen)hexacarbonyldieisen(0) gibt es aber noch eine weitere Möglichkeit. Man kann annehmen, dass beide terminale Ringe je sechs π -Elektronen besitzen, was sicher energetisch recht günstig ist. Für die Aromat-Metall-Bindung stünden dann noch sechs π -Elektronen zur Verfügung. Eine Bindung kann in diesem Falle nur dann zur Edelgasbesetzung der beiden Eisenatome führen, wenn ein bis-Allyl-System mit einer Hexacarbonyldieisen-Einheit, deren Eisenatome durch eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind, in Wechselwirkung tritt. Das bis-Allylsystem entsteht, wenn die sechs π -Elektronen über die sechs mittleren Kohlenstoffatome des Naphthalengerüsts verteilt sind [(III)].



In der Literatur sind bereits einige bis-Allyl-hexacarbonyldieisen-Komplexe erwähnt. So reagieren Cycloheptatrien, 7-Methoxy-1,3,5-Cycloheptatrien, 1,3,5-Cyclooctatrien, Cyclooctatetraen und 1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu Komplexen, die eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit enthalten. Spektroskopische Befunde lassen sich durch Annahme einer bis-Allylstruktur für diese Komplexe erklären^{35,37}. Butatrienderivate reagieren mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zu zweikernigen Komplexen, bei denen zwei durch eine Eisen-Eisen-Bindung verknüpfte Tricarbonylisen(0)-Reste an eine Kohlenstoffkette π -gebunden sind³⁸. Ein aus Allen und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

erhaltener Komplex der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_8$ wird ebenfalls als ein bis-Allyl-Komplex formuliert. Gerade dieser Komplex³⁹ enthält ein bis-Allylsystem, welches dem in (Naphthacen)hexacarbonyldieisen(0) sehr ähnlich ist.

Eine Entscheidung, welche Struktur das (Naphthacen)hexacarbonyldieisen(0) besitzt, gelingt anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden des IR-Spektrums. Ein Komplex mit zwei Eisentricarbonylgruppen müsste 6 $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen aufweisen. Bei der bis-Allylstruktur sollten dagegen nur 5 $\nu(\text{CO})$ -Banden zu beobachten sein. Tatsächlich werden diese bei 2062 s, 2021 s, 2003 s, 1986 w und 1972 m cm^{-1} (Cyclohexan) gefunden, wodurch unser zweiter Strukturvorschlag (III) als gesichert erscheint.

Abschliessend seien die experimentellen Ergebnisse über das π -Bindungsverhalten kondensierter Aromaten gegenüber Eisen(0) noch unter dem Gesichtspunkt betrachtet, welche Strukturmerkmale kondensierte Aromaten aufweisen sollen, um als π -Liganden gegenüber Eisen fungieren zu können. Als wichtigstes Strukturmerkmal müssen dabei unseres Erachtens mindestens drei linear annellierte Sechsringe mit einem terminalen Benzolring vorhanden sein, der die vier π -Elektronen zur Metall-Kohlenstoff-Bindung zur Verfügung stellt. Sechsring-*N*-Heterocyclen sollten im kondensierten System allgemein dessen π -Bindungsfähigkeit erhöhen. Allerdings müssen bei der Komplexbildung von Aromaten mit Eisencarbonylen nicht nur Eisentricarbonyl-Komplexe entstehen, wie an der Bildung von (Naphthacen)hexacarbonyldieisen(0) ersehen werden kann. Im Gegensatz zum Tricarbonylchrom(0)-Rest, welcher stets sechs π -Elektronen bindet, vermag der Tricarbonyleisen(0)-Rest sowohl vier π -Elektronen, als auch als dimere Einheit 2 mal 3 π -Elektronen zu binden. Die Eisencarbonylgruppierung besitzt aber noch weitere Ausweichmöglichkeiten, wie es z.B. die Existenz des (Acenaphthylen)pentacarbonyldieisen(0) beweist⁴⁰⁻⁴². Es wäre also durchaus nicht überraschend, wenn kondensierte Aromaten und Heteroaromaten mit mehr als 4 Sechsringen auch noch andere, neuartige Eisencarbonylkomplexe ergeben würden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Substanzen .

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Zur Chromatographie wurde Kieselgel (E. Merck AG, Darmstadt, 0.05–0.2 mm) oder Aluminiumoxid (Fa. Woelm, Eschwege, "neutral") verwendet. Die Adsorptionsmittel wurden vorher 8 Stdn. bei 150° bzw. 180° im Hochvakuum ausgeheizt. Triisendodekacarbonyl wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt⁴³.

(1). (Acridin)tricarbonyleisen(0). Acridin (1.8 g, 10 mMol) und 8 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (16 mMol) werden in 100 ccm Cyclohexan 53 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird über eine mit Filterflocken bedeckte Fritte filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird an Silikagel mit Hexan chromatographiert. Sobald das gelbe $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und das grüne $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ eluiert sind, wird das Acridin mit Benzol/Hexan (7/3), anschliessend das orange (Acridin)tricarbonyleisen(0) mit Benzol eluiert. Die benzolische Lösung des Komplexes wird zur Trockne gebracht und der Rückstand in 5 ccm Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wird mit der gleichen Menge Hexan versetzt, bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und dann 24 Stdn. bei -20° aufbewahrt. Die Mutterlauge wird von den abgeschiedenen Kristallen

abdekantiert und die orangen Kristalle mit etwas kaltem Hexan gewaschen. Es wird abermals aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert und das Produkt 6 Stdn. im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 320 mg (10% bezogen auf Acridin), Schmp. 111–113°. (Gef.: C, 60.49; H, 2.95; Fe, 17.36; N, 4.61; O, 14.8; Mol.-Gew. massenspektrometr., 319. $C_{16}H_9FeNO_3$ ber.: C, 60.23; H, 2.84; Fe, 17.50; N, 4.39; O, 15.04%; Mol.-Gew., 319.1.)

(2). (*Benz*[*c*]acridin)tricarbonyleisen(0). Benz[*c*]acridin (2.3 g, 10 mMol) und 8 g $Fe_3(CO)_{12}$ (16 mMol) werden in 100 ccm Cyclohexan 42 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie (1). Ausbeute 100 mg (2.7% bezogen auf Benz[*c*]acridin), Schmp. 122–124°. (Gef.: C, 65.01; H, 2.94; Fe, 14.75; N, 3.61; Mol.-Gew. massenspektrometr., 369. $C_{20}H_{11}FeNO_3$ ber.: C, 65.07; H, 3.00; Fe, 15.13; N, 3.79%; Mol.-Gew., 369.2.)

(3). (*Phenazin*)tricarbonyleisen(0). Phenazin (1.8 g, 10 mMol) und 6.0 g $Fe_3(CO)_{12}$ (12 mMol) werden in 100 ccm Cyclohexan 50 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie (1), doch wird das Reaktionsgemisch zuerst an Al_2O_3 mit Benzol/Hexan (1/9) von $Fe(CO)_5$ und $Fe_3(CO)_{12}$ befreit. Mit Benzol/Hexan (1/1) werden dann unter teilweiser Auftrennung das Phenazin und der entstandene Komplex eluiert. Anschliessend folgt eine weitere chromatographische Reinigung an Silikagel mit Benzol/Hexan (4/1), wobei das Phenazin abgetrennt wird. Der orange Komplex wird mit Benzol/Äther (5/1) eluiert. Ausbeute 1.1 g (34% bezogen auf Phenazin), Schmp. 143–149°. (Gef.: C, 56.19; H, 2.45; Fe, 17.37; N, 8.95; O, 15.3; Mol.-Gew. massenspektrometr., 320. $C_{15}H_8FeN_2O_3$ ber.: C, 56.29; H, 2.52; Fe, 17.48; N, 8.75; O, 15.00%; Mol.-Gew., 320.1.)

(4). (*Benzo*[*a*]phenazin)tricarbonyleisen(0). Benzo[*a*]phenazin (2.3 g, 10 mMol) und 6.0 g $Fe_3(CO)_{12}$ (12 mMol) werden in 100 ccm Cyclohexan 43 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie (1), doch wurde der Komplex mit Hexan/Äther (1/1) eluiert. Feine, hellorange Nadeln, Ausbeute 730 mg (20% bezogen auf Benzo[*a*]phenazin), Schmp. 129–131°. (Gef.: C, 62.05; H, 2.87; Fe, 14.95; N, 7.59; O, 13.1; Mol.-Gew. massenspektrometr., 370. $C_{19}H_{10}FeN_2O_3$ ber.: C, 61.25; H, 2.72; Fe, 15.09; N, 7.57; O, 13.0%; Mol.-Gew., 370.2.)

(5). (*Dibenzo*[*a,c*]phenazin)tricarbonyleisen(0). Dibenzo[*a,c*]phenazin (2.8 g, 10 mMol) und 6.0 g $Fe_3(CO)_{12}$ (12 mMol) werden in 100 ccm Benzol 47 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie (4). Orange Kristalle, Ausbeute 70 mg (1.6% bezogen auf Dibenzo[*a,c*]phenazin), Schmp. 154–157°. (Gef.: C, 65.48; H, 3.14; Fe, 13.39; N, 7.04; Mol.-Gew. osmometr. i. Benzol, 431. $C_{23}H_{14}FeN_2O_3$ ber.: C, 65.74; H, 2.88; Fe, 13.29; N, 6.67%; Mol.-Gew., 422.2.)

(6). (*Benz*[*a*]anthracen)tricarbonyleisen(0). Benz[*a*]anthracen (1.5 g, 6.5 mMol) und 5.0 g $Fe_3(CO)_{12}$ (10 mMol) werden in 80 ccm Benzol 45 Stdn. auf 65° erhitzt. Aufarbeitung wie (1). Orange Kristalle, Ausbeute 30 mg (bezogen auf Benz[*a*]anthracen), Schmp. 112–114°. (Gef.: C, 68.42; H, 3.33; Fe, 15.10; Mol.-Gew. massenspektrometr., 368. $C_{21}H_{12}FeO_3$ ber.: C, 68.50; H, 3.29; Fe, 15.17%; Mol.-Gew., 368.2.)

(7). (*Naphthacen*)hexacarbonyldieisen(0). Naphthacen (1.5 g, 6.5 mMol) und 5.0 g $Fe_3(CO)_{12}$ (10 mMol) werden in 80 ccm Benzol 23 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie (1). Orange Kristalle, Ausbeute 100 mg (4.2% bezogen auf Naphthacen), Schmp. 210–214°. (Gef.: C, 56.73; H, 2.47; Fe, 22.10; Mol.-Gew. massenspektrometr., 508. $C_{24}H_{12}Fe_2O_6$ ber.: C, 56.74; H, 2.38; Fe, 21.98%; Mol.-Gew., 508.0.)

Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe wurden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit dem Perkin-Elmer 21 (LiF-Optik) aufgenommen. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden an Chloroform-*d*- bzw. Aceton-*d*₆-Lösungen mit TMS als internem Standard durchgeführt. Als Aufnahmegerät diente ein A 60 Spektrometer der Firma Varian, Palo Alto. Mitunter machte die geringe Löslichkeit der Verbindungen die Benutzung des Time Averaging Computers C 1024 (Varian) unumgänglich.

DANK

Wir danken der National Science Foundation (Grant GP-2505-Northwestern University, Doktorandenaustauschstipendium für R. A. Bauer) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 H. WEHNER, E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 B. DEUBZER, E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER, N. KRIEBITZSCH, H. D. SIMMONS, JR. UND B. R. WILLEFORD, JR., *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3084, siehe auch dort aufgeführte Literatur.
- 3 E. O. FISCHER, H. A. GOODWIN, C. G. KREITER, H. D. SIMMONS, JR., K. SONOGASHIRA UND S. B. WILD, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 359.
- 4 R. J. HARPER, U.S. Pat., 3 073 855 (1963).
- 5 T. A. MANUEL, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1794.
- 6 B. J. NICHOLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5156.
- 7 W. HIEBER, W. BECK UND G. BRAUN, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 795.
- 8 R. J. DOEDENS UND L. F. DAHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4847.
- 9 J. P. KOKKO UND J. H. GOLDSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1119.
- 10 E. VANDER DONCKT, R. H. MARTIN UND F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1495.
- 11 P. J. BLACK, R. D. BROWN UND M. L. HEFFERNAN, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 1305.
- 12 L. PAULING, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 673.
- 13 J. A. POPLE, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 1111; *Mol. Phys.*, 1 (1958) 175.
- 14 H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER UND J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 236 (1956) 515.
- 15 J. S. MCWEENEY, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 311.
- 16 C. E. JOHNSON UND F. A. BOVEY, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 17 J. S. WAUGH UND R. W. FESSENDEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 846; 80 (1958) 6697.
- 18 G. G. HALL UND A. HARDISSON, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 269 (1962) 328.
- 19 G. G. HALL, A. HARDISSON UND L. M. JACKMAN, *Discuss. Faraday Soc.*, 34 (1962) 15.
- 20 L. CARALP UND J. HAARAU, *J. Chim. Phys.*, 60 (1963) 884.
- 21 R. PETTIT UND G. F. EMERSON, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 18.
- 22 H. G. PRESTON UND J. C. DAVIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1585.
- 23 E. F. G. HERING UND I. J. LAWRENSON, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1010.
- 24 Y. MORITA, *Chem. Pharm. Bull.*, 14 (1966) 433; *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 15194 f.
- 25 T. K. LIM, A. TAURINS UND M. A. WHITEHEAD, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 1211.
- 26 J. D. MEMORY UND T. B. COBB, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 1453.
- 27 R. H. MARTIN, *Tetrahedron*, 20 (1964) 897.
- 28 R. H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD UND S. DELAVARENNE, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1073.
- 29 L. TSAI UND H. ZIFFER, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 1959.
- 30 J. D. MEMORY, G. W. PARKER UND J. C. HALSEY, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3567.
- 31 R. H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD UND D. BOGAERT-VERHOOGEN, *Tetrahedron Suppl.*, 8 (1966) 181.
- 32 B. R. WILLEFORD UND E. O. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 51 (1964) 38; *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 109.
- 33 F. HANIC UND O. S. MILLS, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 151.

- 34 H. DEUSCHL UND W. HOPPE, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 800.
 35 G. F. EMERSON, J. E. MAHLER, R. PETTIT UND R. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3590.
 36 C. E. KELLER, G. F. EMERSON UND R. PETTIT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1388.
 37 F. A. COTTON UND A. MUSCO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1444.
 38 K. K. JASHI, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 594.
 39 A. NAKAMURA UND N. HAGIHARA, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 480.
 40 R. B. KING UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4557.
 41 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2075.
 42 M. R. CHURCHILL UND J. WORMALD, *Chem. Commun.*, (1968) 1597.
 43 R. B. KING, *Organometal. Syn.*, 1 (1965) 96.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 737–751