

SYNTHESEN IM SYSTEM {CARBONYLMETALLAT/KETENIMIN/SÄURE}

II \*. STABILE FERRAAZETIDINE; RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON  
[Fe{C[=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]N(CH<sub>3</sub>)C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)}(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO]

WOLF PETER FEHLHAMMER \*, PETER HIRSCHMANN und HERIBERT  
STOLZENBERG

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,  
D-8520 Erlangen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Juli 1981)

Summary

Upon benzylation or ethylation, the 1-ferra-3-azetidine structure of [Fe(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/ketenimine adducts is maintained and ascertained by X-ray structure analysis of [Fe{C[=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]N(CH<sub>3</sub>)C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)}(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO]. The stereochemistry of the four-membered metallacycle (*Pbca*, *a* 9.704(4), *b* 16.199(7), *c* 26.384(8) Å) is essentially determined by the bond distances Fe—C(vinyl) (1.993(5) Å), Fe—C(carbene) (1.877(6) Å), C=C (1.329(8) Å), and bond angles C(vinyl)—Fe—C(carbene) (66.0(2)°), Fe—C(vinyl)—N (92.4(3)°), Fe—C(carbene)—N (101.9(4)°). Protonation of [Fe{C(=CPh<sub>2</sub>)-NPhC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)}(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO] occurs at the *exo*-C atom of the vinyl group to give the cationic dicarbene chelate complex.

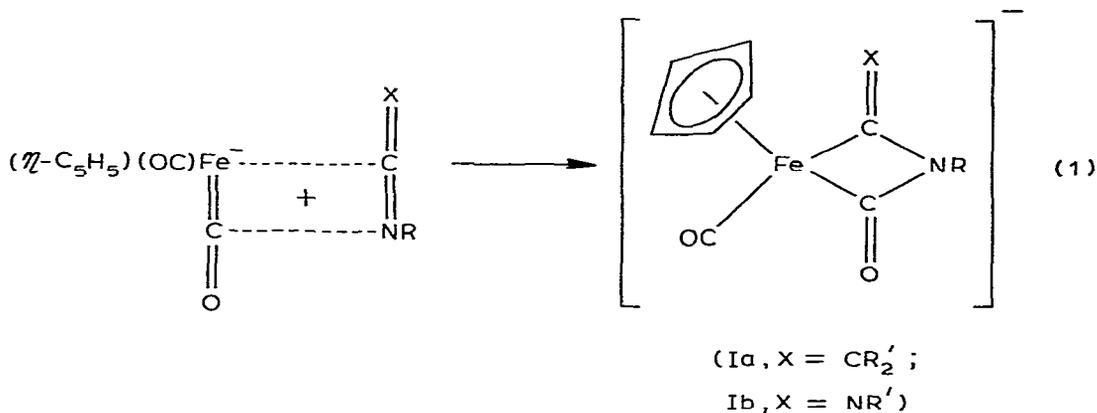
Zusammenfassung

Die 1-Ferra-3-azetidin-Struktur der [Fe(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/Ketenimin-Addukte bleibt bei Benzoylierung und Ethylierung erhalten und wird für die Titelverbindung (*Pbca*, *a* 9.704(4), *b* 16.199(7), *c* 26.384(8) Å) röntgenographisch gesichert. Die Stereochemie des viergliedrigen Metallacyclus wird im wesentlichen durch die Bindungsabstände Fe—C(Vinyl) (1.993(5) Å), Fe—C(Carben) (1.877(6) Å), C=C (1.329(8) Å) und Bindungswinkel C(Vinyl)—Fe—C(Carben) (66.0(2)°), Fe—C(Vinyl)—N (92.4(3)°), Fe—C(Carben)—N (101.9(4)°) bestimmt. Protonierung von [Fe{C(=CPh<sub>2</sub>)-NPhC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)}(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO] erfolgt am *exo*-C-Atom der Vinylgruppe zum kationischen Dicarben-Chelatkomplex.

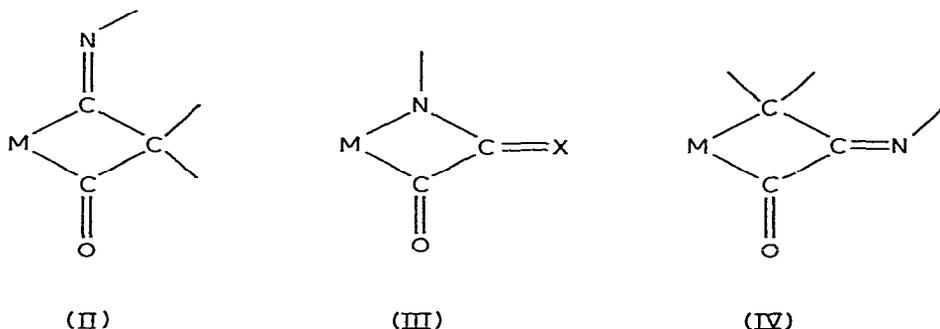
\* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Einleitung

IR-Spektren und chemisches Verhalten der Addukte von Ketenimininen [1] (oder Carbodiimiden [2,3]) an Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)ferrat(-1) sind mit deren 1-Ferra-3-azetidin-Struktur (I) vereinbar, die formal als das Ergebnis einer [2 + 2]-Cycloaddition zwischen einer CN- und einer FeC(O)-Doppelbindung aufgefasst werden kann (Gl. 1).



Die Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Derivats von I sollte nunmehr den endgültigen Beweis für diesen Chelatkomplextyp erbringen und andere denkbare [2 + 2]-Cycloaddukte (II–IV) ausschliessen.



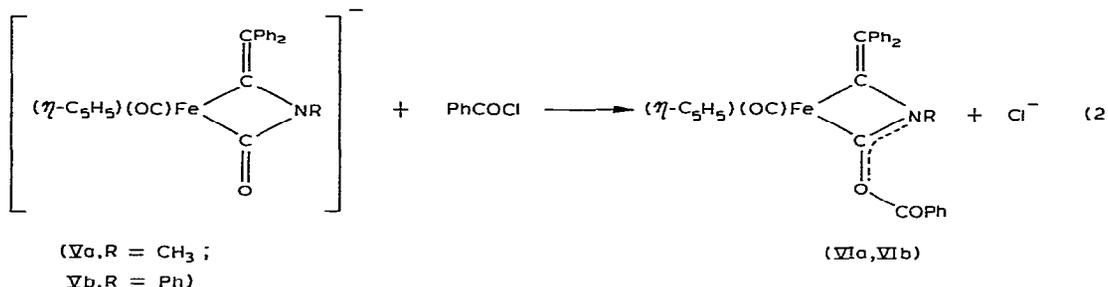
Wie bereits berichtet führen Mono- und Diprotonierung von I sowie seine Reaktion mit Phosgen lediglich zu den ringgeöffneten Acylimino-, Aminocarben [1], Diaminocarben- und Diisocyanidkomplexen [2,3]. Um zu isolierbaren und strukturell charakterisierbaren Neutralverbindungen mit intaktem Ferraazetidinring zu gelangen, setzten wir die anionischen 1/1-Addukte Ia jetzt mit Acylierungs- und Alkylierungsmitteln um.

## Ergebnisse

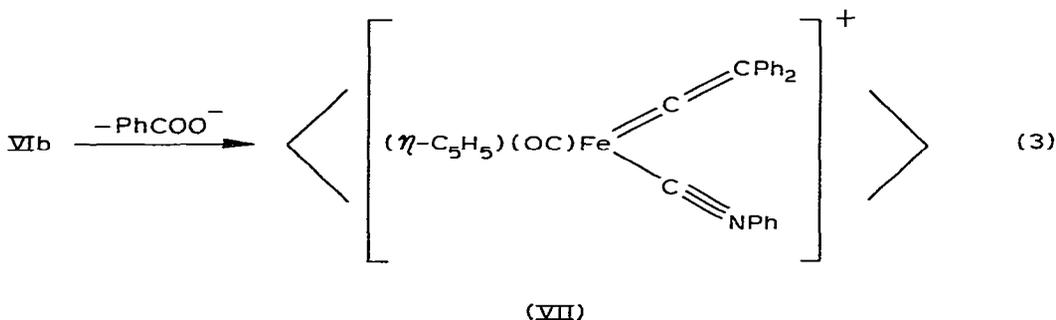
### 1. O-Benzoylierung

Das aus  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$  und  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NCH}_3$  in Tetrahydrofuran gebildete Addukt Va [1] wird bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Benzoylchlorid

umgesetzt. Die Lösung verfärbt sich von rotbraun nach braungelb. In den IR-Lösungs- und Festkörperspektren der nach Aufarbeitung erhaltenen Kristalle tritt weiterhin nur eine, wenn auch stark nach höheren Wellenzahlen verschobene  $\nu(\text{CO})$ -Absorption auf. Daraus und aus den übrigen charakteristischen Banden (Tab. 1) ist auf eine Benzoylierung des Carbamoylsauerstoffs unter Erhalt der Chelatvierringstruktur zu schliessen (Gl. 2).



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIa (Tab. 2) deckt sich, insbesondere was die chemische Verschiebung der Cp- und  $\text{NCH}_3$ -Protonen angeht, weitgehend mit denen der Alkylierungsprodukte (vgl. 2). VIb ist im Unterschied zu VIa nicht stabil: Im IR-Spektrum der Reaktionslösung von Vb und Benzoylchlorid taucht schon bei tiefen Temperaturen sofort eine intensive Absorption bei  $2120\text{ cm}^{-1}$  auf, die von einer intermediären Isocyanid-Spezies (VII?) herrühren dürfte. Ihre Entstehungsweise (Gl. 3) stellen wir uns analog zur Herausspaltung von  $\text{O}^{2-}$  aus den entsprechenden Carbodiimidaddukten mittels Phosgen vor, die Diisocyanidkomplexe ergibt [2,3]. Allerdings erweist sich auch VII als zu instabil,



um in Substanz gefasst zu werden. Dies ist insofern nicht unerwartet, als Vinylidenkomplexe des Typs  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{C}=\text{CRR}')(\text{L})\text{L}']^+$  bisher nur in Kombination mit starken Donorliganden L, L' wie  $\text{PR}_3$  oder diphos isoliert wurden [4].

## 2. O-Alkylierung

Auch aus der Umsetzung der Addukte V mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat (1/1) resultieren in Pentan lösliche, gut kristallisierende und luftstabile Neutralprodukte VIII, die wie die Ausgangsverbindungen im IR-Spektrum nur eine  $\nu(\text{CO})$ -Bande aufweisen (Tab. 1). Ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 2, 3) stützen unseren Strukturvorschlag eines Ferrazetidin-Metallacyclus mit N,O-Carbengruppierung und exocyclischer CC-Doppelbindung. So zeigt die chemische Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Protonen, dass die Ethylierung wie erwartet

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm<sup>-1</sup>, KBr)

Verbindung	$\nu(\text{CH-aliph.})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{"Carben"})^a$	Sonstige Banden
VIa	2940s	1922sst 1925 <sup>b</sup>	1523st	1758st ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) 1128st(br) ( $\nu(\text{C}-\text{O})$ )
VIIIa	2970s 2930s	1915sst 1912 <sup>b</sup>	1511sst 1300st 1250st	
VIIIb	2980s	1910sst 1922 <sup>b</sup>	1425st-sst 1308st 1262st	
XIII	2990ss 2975ss	2005sst 2005 <sup>b</sup>	1509st 1309st	1058sst(br) ( $\nu(\text{BF}_4)$ )

<sup>a</sup> Bzw. Absorptionen des Chelatliganden (vgl. Text). <sup>b</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

tatsächlich am Carbamoyl-Sauerstoffatom erfolgt ist [5]. Besonders aufschlussreich ist jedoch, dass sich in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beider Komplexe ausser den Ethyl- (und NCH<sub>3</sub>-) Kohlenstoffen kein weiteres Signal eines sp<sup>3</sup>-C-Atoms findet, wie dies für die wahrscheinlichste Alternativstruktur (IX) zu fordern wäre; stattdessen kann ein überzähliges neuntes unter den acht zu erwartenden Phenyl-C-Signalen von VIIIa mit Vorbehalt dem olefinischen Diphenylmethylen-C-Atom zugeordnet werden. In den Massenspektren (Tab. 4) erscheinen die Linien der Molekülionen mit mittlerer Intensität; interessant sind ferner die Ionen [FeCp(Ph<sub>2</sub>C=C=NR)]<sup>+</sup>, [FeCp(C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> und [FeCp(COEt)]<sup>+</sup> (?), deren Entstehung auf mehrere, parallel ablaufende Fragmentierungsprozesse im Chelateil des Moleküls zurückzuführen ist (Fig. 1).

Versuche, durch Aufpressen von CO oder Erhitzen mit Triphenylphosphan

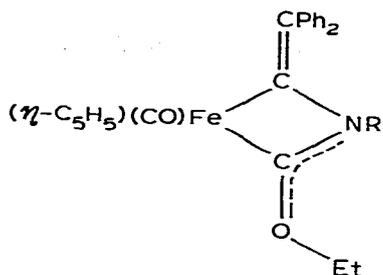
TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN ( $\delta$ -Werte (ppm), CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>

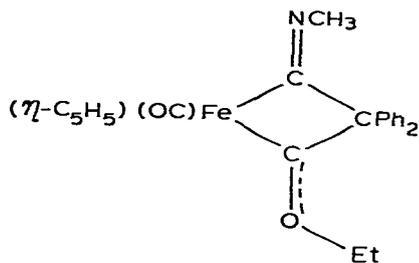
Verbindung	Temperatur (°C)	CH <sub>3</sub> (Ethyl)	NCH <sub>3</sub>	$\eta$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIa	+25		2.46s	4.20s		6.8–8.3m (15 H)
VIIIa	+25	1.30t ( <i>J</i> 7.5 Hz)	2.17s	4.13s (7 H)	4.23q ( <i>J</i> 7.5 Hz)	6.6–7.7m (10 H)
VIIIb	+25	1.30t ( <i>J</i> 7.5 Hz)		4.27s (7 H)	4.37q ( <i>J</i> 7.5 Hz)	6.4–7.7m (15 H)
XIII <sup>b</sup>	+25	1.16t 1.53t ( <i>J</i> 7.1 Hz)		4.63s 5.00s (7 H)	4.83q	6.6–7.6m (16 H) <sup>c</sup>
	+78	1.34t		4.78s(br) (7 H) <sup>d</sup>		6.5–7.4 m

<sup>a</sup> JEOL, Modell JNM-60 HL (s, Singlett; t, Triplett; q, Quartett; m, Multiplett; (br), breit). <sup>b</sup> in CD<sub>3</sub>CN.

<sup>c</sup> Einschliesslich verdecktem Benzhydryl-H-Signal. <sup>d</sup> Einschliesslich OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Quartett.

(VIIIa, R = CH<sub>3</sub> ;

VIIIb, R = Ph)



(IX)

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-SPEKTREN (δ-Werte (ppm), CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>

Ver- bin- dung	C(Carben)	CO	FeC- (Vinyl)	=C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (+NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
VIIIa	229.3	223.2	152.3	145.9, 143.1, 131.0 129.8, 128.7, 127.6 126.8, 125.6, 124.5	81.4	71.3	33.1	15.2
VIIIb	233.5	222.9	151.3	146.4, 141.6, 137.2 130.7, 130.4, 130.2 127.3, 127.0, 126.8 125.4, 124.8, 124.6	81.7	72.1		15.0

<sup>a</sup> JEOL, Modell JNM-PS-100, 25°C, entkoppelt.

TABELLE 4

MS-DATEN DER KOMPLEXE VIIIa, b (70 eV)

Ion <sup>a</sup>	VIIIa, R = CH <sub>3</sub>		VIIIb, R = Ph	
	m/e	Intensität (%)	m/e	Intensität (%)
M <sup>+</sup>	413	20	475	21
[M - CO] <sup>+</sup>	385	32	447	14
[FeCp(Ph <sub>2</sub> CCNR)] <sup>+</sup>	328	83	390	49
[Fe(Ph <sub>2</sub> CCNR)] <sup>+</sup>			325	9
[FeCp(CPh <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	299	8	299	17
[FeCp(CPh <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	287	14	287	42
[FeCp(RNCOEt)] <sup>+</sup> od. [Ph <sub>2</sub> CCNR] <sup>+</sup>	207	7	269	13
[FeCp(COEt)] <sup>+</sup> od. [CPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	178	10	178	100
[CPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	166	51	166	30
[Fe(CNPh)] <sup>+</sup>			159	9
[FeCp(CO)] <sup>+</sup>	149	3	149	7
[FeCp] <sup>+</sup>	121	100	121	30
Fe <sup>+</sup>	56	17	56	28

<sup>a</sup> M = Molekül, Cp = η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

eine CO-Insertion in die Fe—C(Vinyl)-Bindung von VIIIb zu erzwingen, waren nicht erfolgreich [6]. Auch nach mehrstündigem Kochen am Rückfluss mit Cyclohexylisocyanid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird lediglich unverändertes Ausgangsmaterial isoliert.

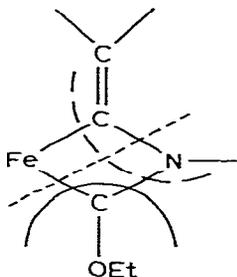


Fig. 1. Ferrocenring-Fragmentierungen im Massenspektrometer.

### 3. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]$ (VIIIa)

**Experimentelles.** Für röntgenographische Zwecke geeignete Einkristalle von  $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]$  konnten durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  (1/5) gewonnen werden. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode ( $\text{CClF}_2\text{-CCl}_2\text{F}/n\text{-Pentan}$ ) bestimmt.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben orthorhombische Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen  $0kl: k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1$  und  $hk0: h = 2n + 1$ . Die Gitterkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung für 25 auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (Philips PW 1100) zentrierte Reflexe ermittelt, ihre Werte sind zusammen mit anderen Kristalldaten in Tab. 5 aufgeführt. Die Intensitätsdaten wurden im Bereich  $3^\circ \leq \theta \leq 18^\circ$  gemessen ( $\omega$ -scan-Verfahren, Registriergeschwindigkeit  $0.1^\circ/\text{sec}$ , monochromatisierte Ag- $K_\alpha$ -Strahlung). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Mittelung verblieben 2705 unabhängige Reflexe, von denen 1986 als "beobachtet" eingestuft wurden (Kriterium:  $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ ) und die Basis für die Strukturanalyse bildeten. Eine Patterson-Synthese erbrachte die Lage des Fe-Atoms, die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden in sukzessiven Fourier-Synthesen lokalisiert. Einer Differenzen-Fouriersynthese konnten in einem späteren Stadium auch

TABELLE 5

#### KRISTALLDATEN

Summenformel (Molekülmasse)	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeNO}_2$ (413.30)
Kristallabmessungen	$0.44 \times 0.14 \times 0.13$ mm
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhomb., <i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten	$a$ 9.704(4), $b$ 16.199(7), $c$ 26.384(8) Å
Zellvolumen	$V$ 4147.4 Å <sup>3</sup>
Dichte	$d_{\text{exp}}$ 1.30, $d_{\text{ber}}$ 1.324 g cm <sup>-3</sup>
Moleküle/Zelle	$Z = 8$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Ag-}K_\alpha)$ 3.89 cm <sup>-1</sup>

alle Wasserstoffatom-Positionen entnommen werden.

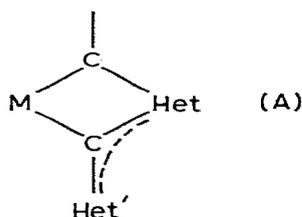
Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Kleinste-Quadrate-Methode im Block-Diagonal-Matrix-Verfahren konvergierte gegen ein  $R_w$  von 0.0602 ( $R = 0.0773$ ), wobei  $R = \frac{\sum(|F_0| - |F_c|)}{\sum|F_0|} = \frac{\sum\Delta}{\sum|F_0|}$  und  $R_w = \frac{\sum\omega^{1/2}\Delta}{\sum\omega^{1/2}|F_0|}$  mit  $\omega = 1/(\sigma^2(F_0) + F_0^2 \times 10^{-6})$ . Eine abschliessende  $\Delta F$ -Synthese ergab nur mehr Restelektronendichten von maximal  $0.44 e\text{\AA}^{-3}$ .

Die Atomparameter sind in Tab. 6 zusammengestellt. Beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren sowie Bindungsabstände und -winkel zu und mit Wasserstoffatomen können von den Autoren angefordert werden.

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programm [7] an einem TR 440-Rechner durchgeführt, die Figuren 2 und 3 mit dem Programm ORTEP von Johnson [8] erstellt.

**Strukturbeschreibung und Diskussion.** Das aus  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ , Ketenimin und  $\text{Et}^+$  synthetisierte VIIIa hat die postulierte 1-Ferra-3-azetidinstruktur (Fig. 2). Dabei setzt sich der viergliedrige Metallacyclus aus den Baueinheiten eines  $\alpha$ -metallierten Enamins und eines  $N,O$ -Carbens zusammen, die über das gemeinsame N-Atom verknüpft sind. Cyclopentadienyl- und CO-Ligand vervollständigen die pseudotetraedrische Umgebung des Fe-Atoms, das damit (ebenso wie im anionischen Addukt) chiral ist. Interessanterweise ist dieser Strukturtyp in keinem der "isomeren" Produkte aus Carbonylmetallaten und  $\alpha$ -Chlorenaminen bzw. Ketenimmoniumchloriden [9] oder Hydridokomplexen und Inaminen [10] realisiert, die vornehmlich NMR-spektroskopisch als Metallacyclobutan-(II, IV) bzw. als  $\eta^2(\text{C},\text{N})$ - (III) und  $\eta^3(\text{C},\text{C},\text{C})$ -Aminoacryloylssysteme charakterisiert wurden.

Geeignetes Vergleichsmaterial liefern dagegen die röntgenographisch ermittelten Strukturen von  $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{NHMe})\text{NMeC}(\text{NHMe})\}(\text{CNMe})_4][\text{PF}_6]_2$  (X) [11],  $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{SC}(\text{NMe}_2)\}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$  (XI) [12] und  $[\text{Os}\{\text{C}(\text{S})\text{SC}(\text{NMe-}p\text{-Tol})\}\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (XII) [13], die mit VIIIa den carbenoiden Chelatvierring der Form A (Het, Het' = Heteroatome) gemein haben.



Symmetrisch substituiert hat dieser Ring  $C_{2v}$ -Symmetrie (X, XI), die auch in  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{Co}\{\text{C}(\text{NMe})\text{NMeC}(\text{S})\}]$  [14] mit exocyclischen Imino- und Thiofunktionen noch annähernd erfüllt ist.

Befinden sich dagegen die beiden Ring-C-Atome in unterschiedlichen Bindungszuständen (Carben/Vinyl (VIIIa), Carben/Thioketon (XII)), kommt es zu einer starken asymmetrischen Verzerrung. Dies äussert sich vor allem in unverhältnismässig kurzen Abständen um den Carbenkohlenstoff C(5), der offenbar sein Elektronendefizit durch ausgedehnte  $\pi$ -Wechselwirkungen mit allen drei Bindungspartnern zu decken sucht. Dabei konkurriert die Metallkomplexkomponente erfolgreich mit dem bekannt guten  $\pi$ -Donorvermögen des Aminsubsti-

TABELLE 6  
ATOMPARAMETER <sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Fe	2615(1)	614(1)	1618(0)	528	518	395	-33	45	68
C(1)	3763(6)	1407(4)	1723(2)	563	739	383	17	66	-3
O(1)	4507(5)	1949(3)	1798(2)	932	949	751	-405	-22	-69
C(51)	2170(7)	-606(4)	1855(2)	748	571	641	-131	113	128
C(52)	2840(7)	-182(5)	2244(2)	841	840	547	-168	-103	344
C(53)	2028(8)	491(5)	2380(2)	1169	814	501	-209	186	28
C(54)	876(7)	504(5)	2074(3)	800	704	877	69	505	310
C(55)	944(7)	-183(5)	1737(2)	584	820	611	-292	38	170
C(5)	3469(6)	342(4)	1001(2)	550	342	580	-7	42	11
O(2)	4504(4)	-99(3)	803(1)	663	692	571	143	77	53
C(6)	5453(7)	-478(4)	1166(3)	679	718	707	103	-39	146
C(7)	6699(8)	23(5)	1223(3)	884	1011	761	33	-25	102
N	2722(5)	762(3)	672(2)	496	531	378	28	46	52
C(4)	2965(6)	823(4)	119(2)	699	792	333	22	84	-29
C(2)	1786(6)	1167(4)	1016(2)	426	473	374	-68	57	-54
C(3)	772(6)	1674(3)	883(2)	466	429	474	-66	-2	12
C(61)	310(6)	1772(4)	345(2)	397	416	488	51	11	66
C(62)	-430(7)	1161(4)	106(2)	788	686	516	-229	-92	-16
C(63)	-864(7)	1235(5)	-394(2)	815	796	539	-174	-175	-79
C(64)	-558(8)	1940(5)	-661(3)	870	904	583	29	-146	128
C(65)	166(7)	2569(5)	-432(3)	761	754	637	91	61	233

Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U
C(66)	586(6)	2486(4)	71(2)	692	H(66)	1120	2950	230	
C(67)	-47(6)	2131(3)	1268(2)	629	H(68)	1570	2350	1760	
C(68)	552(6)	2442(4)	1707(2)	662	H(69)	220	3030	2390	
C(69)	-235(6)	2826(4)	2070(2)	851	H(610)	-2200	3200	2270	
C(610)	-1634(8)	2918(4)	2002(3)	893	H(611)	-3260	2710	1510	
C(611)	-2241(7)	2634(4)	1563(3)	640	H(612)	-1910	2030	880	443
C(612)	-1466(7)	2247(4)	1195(2)	565	H(51)	2500	-1110	1680	
					H(52)	3730	-350	2400	
					H(53)	2250	900	2650	
					H(54)	120	920	2080	
					H(55)	270	-330	1480	

$\alpha$  Sämtliche Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:  $T = \exp[-2\pi^2(a^*U_1)^2 + b^*U_2^2 + c^*U_3^2 + 2a^*b^*U_1U_2 + 2a^*c^*U_1U_3 + 2b^*c^*U_2U_3]$ , die Standardabweichungen betragen  $5 \times 10^{-4}$  (Fe) bzw.  $20-30 \times 10^{-4}$  Å<sup>2</sup> (übrige Atome).

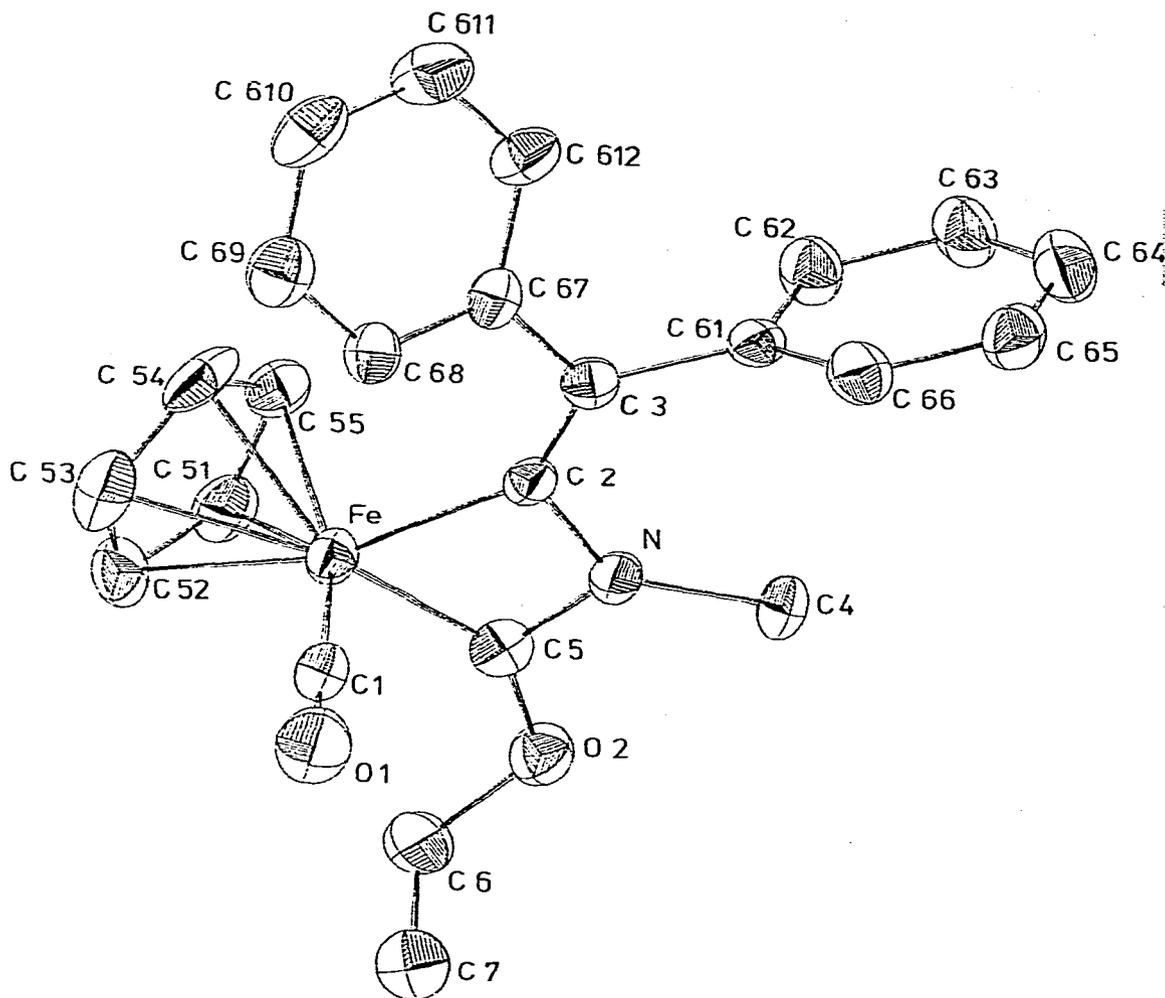


Fig. 2. Molekülstruktur von VIIIa. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

tuenten und gibt somit zu einer sehr kurzen Fe—C(Carben)-Bindung Anlass, die sich mit  $d(\text{Fe—C})$  1.877(6) Å am unteren Ende der Skala entsprechender Messwerte bewegt [15–19]. Ein identischer Fe—C-Abstand (1.876(6) Å) wurde in  $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{S}\}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2]$  ermittelt, bei dem die Eisen-Kohlenstoffbindung Teil eines dreigliedrigen Ringes ist [20]. Auch der um 0.12 Å längere Fe—C(Vinyl)-Abstand ist mit seinen 1.993(5) Å noch immer signifikant kürzer als Fe—C- $\sigma$ -Bindungen der Bindungsordnung eins (vgl. z.B.  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ : 2.11(2) Å [21],  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CO})_2]$ : 2.06(2) Å [22]) und zeigt beste Übereinstimmung mit den Fe— $\sigma$ -Vinyl-Bindungsabständen in  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeCH}=\text{CHCH}=\text{CHFe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  (1.987(5) Å) [23] und  $[\text{Fe}\{\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_2\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  (1.996(8) Å) [24] sowie in einer Reihe von zweikernigen  $\sigma/\pi$ -Vinyl-überbrückten Strukturen, z.B. vom Typ Ferrol [25]. Der C=C-Abstand liegt mit 1.329(8) Å völlig im Rahmen des üblichen;

gleiches gilt für die "normalen" Abmessungen zum und im Carbonylliganden (Tab. 7). Die Vierringgeometrie in VIIIa wie in den Vergleichsstrukturen X–XII fordert erhebliche Abweichungen von den idealen ( $sp^2$ ) Winkeln, die in  $-27.6^\circ$  am Vinyl-C (VIIIa),  $-28.6^\circ$  an  $>C(=S)$  (XII) und, im Mittel,  $-29.5^\circ$  an den C–Carbenatomen von X jeweils ihr Maximum erreichen. Mit  $66^\circ$  wird in VIIIa der kleinste Winkel am Metall (Fe) gemessen. Schliesslich kommt die hohe Ringspannung auch in den sehr kurzen nichtbindenden Fe–N- und C(2)–C(5)-Abständen (Tab. 8) zum Ausdruck. Der Chelatring ist planar; keines der vier Ringatome weicht mehr als  $0.015 \text{ \AA}$  aus der besten Ebene ab. Auch bei Hinzunahme der ringständigen Substituentenatome resultiert ein fast ebenes Gebilde, gegen das die Diphenylmethylengruppierung (C(67), C(3), C(61)) um  $12^\circ$  und die COEt-Ebene (C(5), C(2), C(6)) um nur  $8^\circ$  verdrillt sind. Weitere Diederwinkel zwischen diesen Ebenen und den nahezu perfekt planaren aromatischen Ringen sind Tab. 9 zu entnehmen.

Die Elementarzelle enthält acht Moleküle VIIIa, deren sämtliche Atome allge-

TABELLE 7

BINDUNGSABSTÄNDE (in Å) UND -WINKEL (in Grad) <sup>a</sup>

Fe–C(51)	2.116(7)		
Fe–C(52)	2.106(7)		
Fe–C(53)	2.101(7)		
Fe–C(54)	2.080(7)		
Fe–C(55)	2.097(7)	Mittelwerte:	
Fe–C(1)	1.723(7)		
Fe–C(2)	1.993(5)	Fe–C( $\eta$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	2.100
Fe–C(5)	1.877(6)	C–C( $\eta$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	1.400
C(1)–O(1)	1.155(8)	C–H( $\eta$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	0.990
C(5)–O(2)	1.339(7)		
C(5)–N	1.320(7)	C–C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1.384
C(6)–O(2)	1.463(8)	C–H(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1.005
C(6)–C(7)	1.464(10)		
N–C(4)	1.482(7)		
N–C(2)	1.442(7)		
C(2)–C(3)	1.329(8)		
C(3)–C(61)	1.498(8)		
C(3)–C(67)	1.487(8)	C(5)–Fe–C(1)	91.7(3)
C(51)–C(52)	1.395(10)	C(2)–Fe–C(1)	93.1(3)
C(52)–C(53)	1.391(11)	C(2)–Fe–C(5)	66.0(2)
C(53)–C(54)	1.380(10)	O(1)–C(1)–Fe	178.4(6)
C(54)–C(55)	1.427(10)	O(2)–C(5)–Fe	142.6(5)
C(55)–C(51)	1.408(10)	N–C(5)–Fe	101.9(4)
C(61)–C(62)	1.376(9)	N–C(5)–O(2)	115.4(5)
C(62)–C(63)	1.390(9)	C(6)–O(2)–C(5)	116.1(5)
C(63)–C(64)	1.376(11)	C(7)–C(6)–O(2)	110.8(6)
C(64)–C(65)	1.377(11)	C(4)–N–C(5)	126.5(5)
C(65)–C(66)	1.394(9)	C(2)–N–C(5)	99.6(4)
C(66)–C(61)	1.390(9)	C(2)–N–C(4)	133.6(5)
C(67)–C(68)	1.390(8)	N–C(2)–Fe	92.4(3)
C(68)–C(69)	1.375(9)	C(3)–C(2)–Fe	142.0(4)
C(69)–C(610)	1.377(11)	C(3)–C(2)–N	125.6(5)
C(610)–C(611)	1.380(10)	C(61)–C(3)–C(2)	122.5(5)
C(611)–C(612)	1.380(10)	C(67)–C(3)–C(2)	121.6(5)
C(612)–C(67)	1.402(9)	C(67)–C(3)–C(61)	115.7(5)

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an.

TABELLE 8

## AUSGEWÄHLTE INTRA- UND INTERMOLEKULARE NICHTBINDENDE KONTAKTE

## Intramolekulare Kontakte (Å)

C(5)···C(2)	2.110	C(1)···C(2)	2.704
O(2)···N	2.248	H(1)···H(52)	2.708
O(2)···H(7)	2.448	C(2)···H(68)	2.751
N···C(3)	2.464	C(2)···H(8)	2.803
Fe···N	2.508	H(8)···C(66)	2.805
C(1)···C(5)	2.586	H(6)···C(62)	2.818
H(8)···C(61)	2.658	C(67)···H(54)	2.910
C(5)···H(7)	2.659	O(1)···H(68)	2.925
H(1)···H(51)	2.660	H(6)···C(61)	2.963
H(54)···C(68)	2.688	N···C(61)	2.984

Intermolekulare Kontakte (Å) <sup>a</sup>

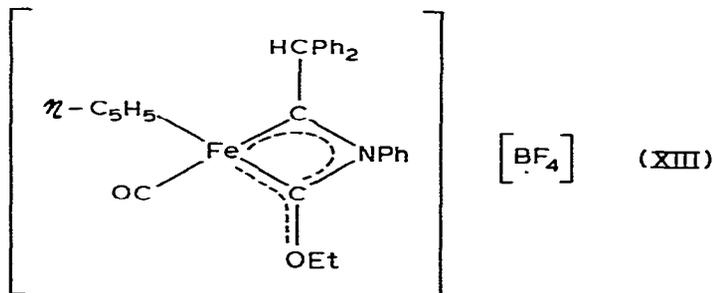
H(6)···H(62) <sup>I</sup>	2.466	H(3)···H(55) <sup>III</sup>	2.718
H(5)···H(6) <sup>II</sup>	2.591	H(55)···H(63) <sup>I</sup>	2.750
O(1)···H(611) <sup>III</sup>	2.606	H(51)···H(64) <sup>I</sup>	2.751
H(51)···H(58) <sup>IV</sup>	2.661	H(2)···H(7) <sup>II</sup>	2.778
H(53)···H(4) <sup>V</sup>	2.673	O(2)···H(7) <sup>II</sup>	2.809
H(69)···H(610) <sup>VI</sup>	2.674	N···H(63) <sup>I</sup>	2.818
O(1)···H(64) <sup>VII</sup>	2.702	O(1)···H(69) <sup>VI</sup>	2.852
H(6)···H(63) <sup>I</sup>	2.709	C(54)···H(52) <sup>V</sup>	2.860
H(65)···H(612) <sup>VII</sup>	2.714	H(52)···C(54) <sup>VI</sup>	2.860

<sup>a</sup> Die römischen Ziffern bezeichnen folgende Symmetrieäquivalente Positionen: I:  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ , II:  $\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z}$ , III:  $x + 1, y, z$ , IV:  $0.5 - x, y - 0.5, z$ , V:  $x - 0.5, y, 0.5 - z$ , VI:  $0.5 + x, y, 0.5 - z$ , VII:  $0.5 + x, 0.5 - y, \bar{z}$ .

meine Lagen besetzen. Fig. 3 zeigt ihre Projektion auf die *bc*-Ebene. Die Kristallpackung wird ausschliesslich von Van der Waals-Kontakten bestimmt, deren kürzeste in Tab. 8 aufgelistet sind.

## 4. C-Protonierung von VIIIb

Bei Protonierung von VIIIb mit überschüssiger  $\text{HBF}_4$  entsteht eine orange-farbene, in fester Form luftstabile Substanz, der wir Struktur XIII zuschreiben. Die *N,O*-Carbengruppierung in VIII lässt sich also im Unterschied zur Carbamoyl-gruppierung im anionischen Addukt V protisch nicht mehr spalten; vielmehr wird die Diphenylvinyl- in eine Benzhydrylcarben-Funktion überführt.



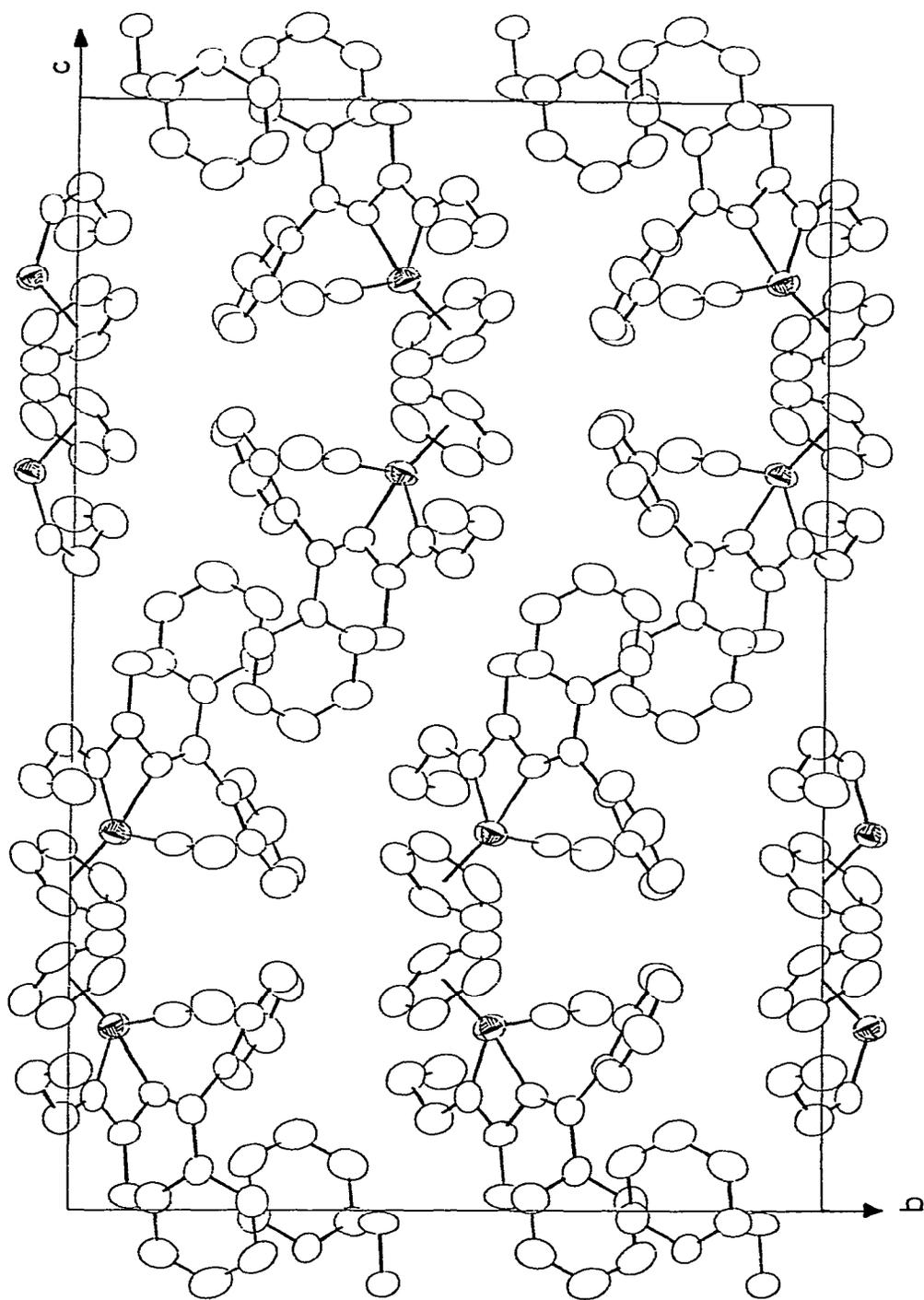


Fig. 3. Kristallstruktur von VIIIa. Projektion auf die  $bc$ -Ebene.

TABELLE 9  
 MOLEKÜLEBENEN <sup>a</sup>

Ebene		Abweichung (Å)	Gleichung der "besten Ebene"				
I	C(51)	-0.0076	$0.4882x + 0.5606y - 0.6689z = -2.7884$				
	C(52)	0.0086					
	C(53)	-0.0062					
	C(54)	0.0015					
	C(55)	0.0038					
II	C(61)	0.0098	$0.8574x - 0.4091y - 0.3124z = -1.2098$				
	C(62)	-0.0044					
	C(63)	-0.0028					
	C(64)	0.0044					
	C(65)	0.0012					
	C(66)	-0.0082					
III	C(67)	-0.0152	$0.1653x + 0.8802y - 0.4449z = 1.5577$				
	C(68)	0.0097					
	C(69)	0.0028					
	C(610)	-0.0097					
	C(611)	0.0038					
IV <sup>b</sup>	C(612)	0.0086	$0.6323x + 0.7676y + 0.1047z = 2.8164$				
	Fe	-0.0020					
	C(5)	0.0134					
	N	-0.0137					
V	C(2)	0.0113	$0.6050x + 0.7896y - 0.1022z = 2.3559$				
	C(3), C(61), C(67)						
VI	C(5), O(2), C(6)		$0.5709x + 0.8207y - 0.0255z = 2.3165$				
VII	O(2), C(6), C(7)		$-0.4342x + 0.5083y + 0.7437z = -0.4032$				
Winkel zwischen Ebenen (°)							
I/IV	48.0	II/III	94.6	II/IV	78.7	II/V	76.8
III/IV	42.8	III/V	32.8	IV/V	12.0	IV/VI	8.7
IV/VII	78.8	VI/VII	81.2				

<sup>a</sup> Proportional Z gewichtet. <sup>b</sup> Abweichungen der angrenzenden Atome von der "besten" Chelatringebene IV: C(3) (-0.0176), C(4) (0.0587), O(2) (0.0464 Å).

Das IR-Spektrum zeigt dementsprechend wieder nur eine scharfe  $\nu(\text{CO})$ -Bande, die 100 Wellenzahlen über der im Ausgangsprodukt liegt (Tab. 1). Daneben dominieren die  $\nu(\text{BF}_4)$ - und zwei "Carben"-Absorptionen, für die wir jedoch das gesamte, vermutlich stark schwingungsgekoppelte  $\pi$ -Elektronensystem des Dicarben-Chelatliganden verantwortlich machen.

Dass die infolge der Häufung elektronegativer Gruppen an sich schon starke Elektronenverarmung im Ferracyclus von VIII durch die Protonierung noch weiter zunimmt, signalisieren auch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, in denen sowohl die  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Absorption als auch die der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe um 0.5 ppm tieffeldverschoben erscheinen (Tab. 2).

Nachdem das N-lone pair die Stabilisierung des neugeschaffenen (Benzhydryl)-carbenzentrums mitübernehmen muss, sollte neben der Metallkomponente jetzt auch die Sauerstofffunktion in verstärkter Masse als  $\pi$ -Donor beansprucht werden. Dann ist aber eine höhere  $\text{C}\cdots\text{O}(\text{Et})$ -Bindungsordnung bzw. eine höhere  $\text{C}\cdots\text{O}(\text{Et})$ -Rotationsbarriere zu erwarten, wie sie auch tatsächlich durch das Auftreten von Isomeren (*cis,trans*-Stellung der Et- und Fe-Substituenten an der  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Bindung) bei Raumtemperatur angezeigt wird. Die zwei  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signale

bei 4.63 und 5.00 ppm (Intensitätsverhältnis 1/2) zeigen ebenso wie die beiden Triplets der  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Methylgruppen bei  $+78^\circ\text{C}$  Koaleszenz, die dazugehörige Aktivierungsenergie wird zu  $75 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt. Dies ist gemessen an den Werten für neutrale Monocarbenkomplexe des Typs  $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{OR})\text{R}'\}(\text{CO})_5]$  [26,27] auffallend hoch und wohl ausschliesslich elektronisch, d.h. hier mit dem starken Elektronendefizit im kationischen Dicarbenkomplex zu erklären. Die Röntgenstrukturanalyse von VIIIa (vgl. 3) ergab jedenfalls keine Anhaltspunkte für eine sterische Behinderung der Rotation um die  $\text{C}\equiv\text{O}(\text{Et})$ -Bindung.

## Präparativer Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz in wasserfreien,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte mit einem Zeiss IMR-16 Infrarot-Spektralphotometer, die Massenspektren sind auf einem Varian MAT CH-5 Gerät bei 70 eV Anregungsenergie aufgenommen.  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  [28] sowie die Ketenimine  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NCH}_3$  und  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$  [29] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, Triethyloxonium-tetrafluoroborat wurde von der Fa. Fluka bezogen.

1. Addukte  $\{\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2] + \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}\}$  (Va,  $R = \text{CH}_3$ , Vb,  $R = \text{Ph}$ ). Zu 125 ml einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten 0.08 M Tetrahydrofuranlösung von  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  fügt man 10 mmol des betreffenden Ketenimins und lässt dann langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach 16–18 h ist die Adduktbildung beendet [1].

2. [1-Carbonyl, 1-( $\eta$ -cyclopentadienyl)]-(2-benzoxycarbena)-N-methyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]ferra-3-azetidin,  $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OCOPh})\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]$  (VIa). In die wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von Va (vgl. 1) wird unter Rühren frisch destilliertes Benzoylchlorid (1.41 g, 10 mmol) getropft. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum, extrahiert den Rückstand mehrmals mit insgesamt 500 ml einer 1/1 Ether/Pentan-Mischung und zieht die vereinigten Extrakte zur Trockne ab. Dann nimmt man in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, filtriert, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit n-Pentan und lässt bei  $-20^\circ\text{C}$  auskristallisieren. 2.2 g (45%) orangefarbene Kristalle (F.  $118^\circ\text{C}$ , Zers.). Analyse: Gef.: C, 71.24; H, 4.85; N, 2.89.  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{FeNO}_3$  (489.35) ber.: C, 71.18; H, 4.74; N, 2.86%. Massenspektrum:  $M^+$ ,  $[M - \text{CO}]^+$ .

3. [1-Carbonyl, 1-( $\eta$ -cyclopentadienyl)]-(2-ethoxycarbena)-N-methyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]ferra-3-azetidin,  $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]$  (VIIIa). Bei Va (vgl. 1) ersetzt man das Lösungsmittel THF durch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml), kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  und gibt eine Lösung von 1.90 g (10 mmol)  $[\text{OEt}_3][\text{BF}_4]$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens entfernt und der Rückstand mehrmals mit 100 ml-Portionen n-Pentan extrahiert. Anschliessend wird zur Trockne abgezogen und wie unter 2. aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert. Es resultieren 1.8 g (44%) bronzefarbene Kristalle, die bei  $124^\circ\text{C}$  schmelzen. Analyse: Gef.: C, 69.80; H, 5.65; N, 3.33.  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeNO}_2$  (413.30) ber.: C, 69.75; H, 5.61; N, 3.39%.

4. [1-Carbonyl, 1-( $\eta$ -cyclopentadienyl)]-(2-ethoxycarbena)-N-phenyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]ferra-3-azetidin,  $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]$  (VIIIb). Aus 10 mmol Vb (vgl. 1) wie unter 3. Bernsteinfarbene Kristalle (2.8 g, 59%, F.  $139^\circ\text{C}$ ). Analyse: Gef.: C, 73.47; H, 5.34; N, 3.04.  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{FeNO}_2$

(475.37) ber.: C, 73.27; H, 5.30; N, 2.95%.

5. [1-Carbonyl,1-( $\eta$ -cyclopentadienyl)]-(2-ethoxycarbena)-N-phenyl-[4-benzhydrylcarbena]ferra-3-azetidinium-tetrafluoroborat,  $[Fe\{C(CHPh_2)N(Ph)C(OEt)\}(\eta-C_5H_5)CO][BF_4]$  (XIII). 0.3 g (0.63 mmol) VIIIb werden in 30 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei  $-78^\circ C$  mit 0.5 ml 35% wässriger  $HF_4$  versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, trocknet mit  $Na_2SO_4$ , engt ein und fällt das Produkt mit Diethylether/Pentan. Die Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Ether/Pentan ergibt 0.19 g (53%) orangefarbenes Pulver (F.  $140^\circ C$ , Zers.). Analyse: Gef.: C, 61,61; H, 4.78; N, 2.43.  $C_{29}H_{26}BF_4FeNO_2$  (563.18) ber.: C, 61.85; H, 4.65; N, 2.49%.

## Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Förderung unserer Arbeiten durch Personal- und Sachmittel. Herrn Dr. M. Moll danken wir für die Aufnahme der Kernresonanzspektren und Herrn Dr. G. Liehr für die Messung der Intensitätsdaten.

## Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, **224** (1982) 153.
- 2 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 641.
- 3 W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, **199** (1980) 87.
- 4 A. Davison und J.P. Selegue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7763.
- 5 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 309.
- 6 Vgl. jedoch: A. DeRenzi, A. Panunzi, M. Scalone und A. Vitagliano, *J. Organometal. Chem.*, **192** (1980) 129.
- 7 G. Sheldrick, SHELX-76-Programm, Universität Cambridge, 1976.
- 8 C.K. Johnson, ORTEP, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA, 1976.
- 9 R.B. King und K.C. Hodges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2702.
- 10 W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 211.
- 11 J. Miller, A.L. Balch und J.H. Enemark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4613.
- 12 W.K. Dean und D.G. VanDerveer, *J. Organometal. Chem.*, **145** (1978) 49.
- 13 S.M. Boniface und G.R. Clark, *J. Organometal. Chem.*, **208** (1981) 253.
- 14 H. Werner, persönl. Mitteilung.
- 15 G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 2714.
- 16 W.M. Butler und J.H. Enemark, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) 233.
- 17 Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2647.
- 18 J.M. Castro und H. Hope, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 1444.
- 19 P.M. Treichel, D.W. Firsich und T.H. Lemmen, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) C77.
- 20 W.K. Dean und D.G. VanDerveer, *J. Organometal. Chem.*, **144** (1978) 65.
- 21 M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4371.
- 22 J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bierrum, M.L.H. Green, M. Ishaq, C.K. Prout und M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, **1309** (1969).
- 23 M.R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 1936.
- 24 M.R. Churchill und J. Wormald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 354.
- 25 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg in G. Wilkinson (Hrsgb.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 26 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8** (1969) 761.
- 27 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **28** (1971) 237.
- 28 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 263.
- 29 H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, **718** (1968) 24.