

## NICKELA-HETERORINGE AUS NICKEL(0) UND PHENYLISOCYANAT

H. HOBERG\*, B.W. OSTER, C. KRÜGER und Y.H. TSAY

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Februar 1983)

### Summary

Phenylisocyanate reacts with (Lig)Ni<sup>0</sup> systems in various ways depending on the ligand (Lig). Thus, with TMEDA as ligand, headtail linkage of the isocyanates occurs to give the nickela-5-ring (II), whereas triethylphosphine ligand causes the formation of a nickela-6-ring (V). The structure of II was determined chemically and that of V by X-ray analysis. The properties of these novel cyclic nickela compounds are described and the reaction courses are discussed.

### Zusammenfassung

In Abhängigkeit vom Liganden (Lig) reagiert Phenylisocyanat (I) am (Lig)Ni<sup>0</sup>-System unterschiedlich. So entsteht mit TMEDA als Ligand am Ni unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Isocyanate der Nickela-5-ring (II), während mit Triethylphosphan ein Nickela-6-Ring (V) gebildet wird. Die Strukturzuordnung erfolgt bei II auf chemischem Wege und für V mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse. Besonderheiten dieser neuartigen, Nickela-heterocyclen werden aufgezeigt und die Reaktionsabläufe diskutiert.

### Einleitung

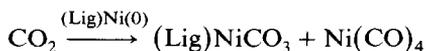
Die Reaktivität der in Heterokumulenen, X=C=Y, (mit X, Y = O, NR etc.) vorliegenden Doppelbindungen wird in der organischen Chemie für eine Reihe von Additions- und Cyclisierungsreaktionen ausgenutzt [1].

Übergangsmetalle können, wie z.B. durch die Komplexbildung des Allens aufgezeigt [2], auch mit den  $\pi$ -Systemen der Heterokumulene in Wechselwirkung treten.

So ist bereits eine Reihe von Nickel(0)-Heterokumulenenkomplexen bekannt, z.B. [(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Ni(CO<sub>2</sub>) [3], [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [4] bzw. [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO) [4].

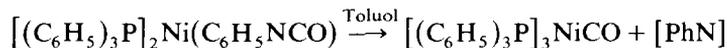
Durch die Fixierung der Doppelbindungssysteme an Ni<sup>0</sup> erfolgt eine Aktivierung, welche beim CO<sub>2</sub> unter dem Einfluss chelatisierender Liganden zur Reaktion im

Sinne einer Disproportionierung führt [5]:



(Lig = TMEDA, dipy)

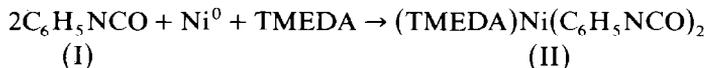
Auch Carbodiimide [6] bzw. Isocyanate sind gegenüber bestimmten (Lig)Ni(0)-Systemen instabil; letztere reagieren unter einer Decarboxylierung [4]:



Wir zeigten bereits, dass diese Decarboxylierung in Gegenwart von Cosubstraten, wie z.B. Alkinen nicht eintritt. Es entstehen unter diesen Bedingungen in einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition 2-Oxo-1,2-dihydropyridine [7]. Nickelhaltige Zwischenkomplexe dieser Reaktion konnten unlängst isoliert und charakterisiert werden [8]. Wir haben nun untersucht, wie sich Phenylisocyanat (I) gegenüber verschiedenen (Lig)Ni(0)-Systemen verhält.

### Ergebnisse und Diskussion

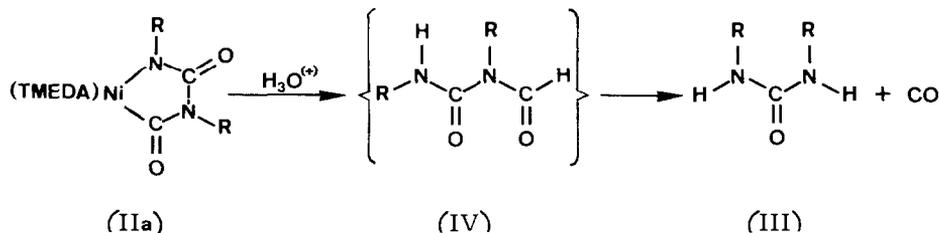
Die Umsetzung von Phenylisocyanat (I) mit Ni<sup>0</sup> liefert in Gegenwart des stark basischen chelatisierenden Liganden TMEDA den Komplex II, in dem zwei Isocyanatmoleküle (I) am Nickel fixiert sind. Die Verbindung II fällt als braunes schwerlösliches Pulver an und ist thermisch bis 155°C stabil.



Aufgrund der im IR-Spektrum (KBr) auftretenden charakteristischen Banden bei 1645 cm<sup>-1</sup> (ν(C=O)) und 1570 cm<sup>-1</sup> (ν(C=N)) ist eine π-Koordinierung des PhNCO (ν(C=O) ~ 1760 cm<sup>-1</sup>) auszuschließen [4], d.h. es muss eine Verknüpfung der beiden Isocyanatmoleküle am Nickel eingetreten sein.

Im Massenspektrum sind lediglich die Thermolyseprodukte der Verbindung (TMEDA)Ni und PhNCO zu beobachten. Hinweise auf die Art der Bindung liefern die Hydrolyseprodukte *N,N'*-Diphenylharnstoff (III) sowie Kohlenmonoxid.

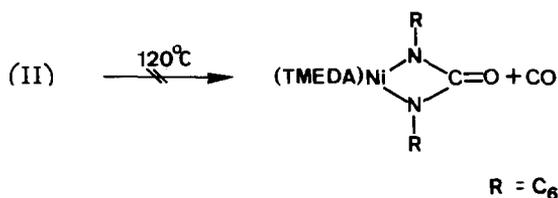
Zwar führt die Protonolyse sowohl von Isocyanaten [9], als auch des [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO)-Komplexes [10] ebenfalls zum *N,N'*-Diphenylharnstoff (III), jedoch entsteht hierbei Kohlendioxid. Die Abspaltung von Kohlenmonoxid wird verständlich, wenn in II die beiden Isocyanatmoleküle in einer Kopf-Schwanz-Kupplung zu einem Nickela-5-Ring der Struktur IIa reagiert haben.



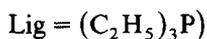
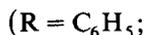
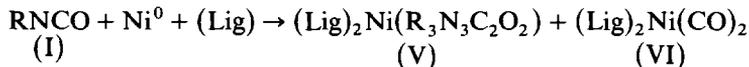
R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Der Harnstoff III und CO entstehen somit aus dem im Zuge der Hydrolyse zunächst gebildeten, instabilen Carbaminaldehyd IV. Der Strukturvorschlag IIa ist mit dem beobachteten IR-Spektrum voll in Einklang. Die Reaktivität von II ist gering. So erfolgt weder bei Einwirken von CO (1 bar, 60°C) noch mit den Alkinen,  $R-C\equiv C-R$ , ( $R = C_6H_5, CH_3OCO$ ; 60°C) eine Reaktion. Im Falle der Alkine sollten hierbei substituierte Pyrimidindione entstehen [11].

Übergangsmetallkomplexe, in denen Heterokumulene Kopf-Schwanz verknüpft vorliegen, werden als Zwischenstufen verwandter Reaktionen diskutiert [12]. Ein Strukturnachweis erfolgte beim  $(Lig)_2Ir(Cl)(CO_2)_2$  mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse [13]. In Anlehnung hierzu kann II als ein Modellkomplex der nickel-induzierten Spaltung von Isocyanaten angesehen werden, obwohl II auch bei 120°C, wie der Ir-Komplex bei 150°C [13], kein CO abspaltet.



Trialkylphosphane als Liganden am  $Ni^0$  von denen bekannt ist, dass sie die Cycloaddition von Alkinen mit Isocyanaten an  $Ni^0$  katalysieren [7], induzieren hier einen anderen Reaktionsablauf. So entstehen aus Phenylisocyanat (I) in Gegenwart von  $(C_2H_5)_3P$  an  $Ni^0$  die Komplexe  $(Lig)_2Ni(R_3N_3C_2O_2)$  (V) und  $(Lig)_2Ni(CO)_2$  (VI).

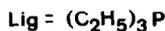
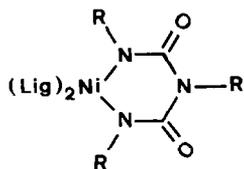


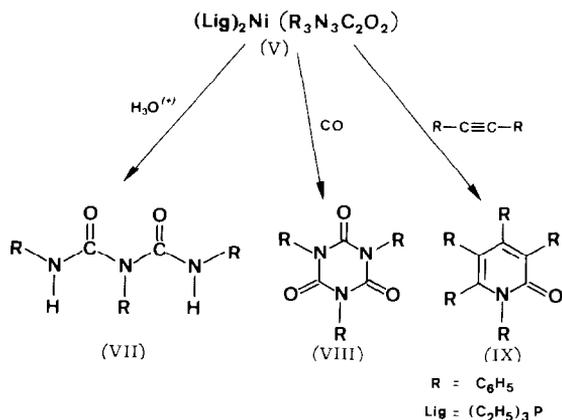
Die Bildung von VI lässt vermuten, dass eine Decarbonylierung von I zum Phenylnitren eingetreten ist. Die sich aus der Elementaranalyse von V ableitende Bruttoformel weist auf zwei Isocyanatgruppen und eine Phenylnitreneinheit hin.

Verbindung V fällt als oranges in Toluol und Tetrahydrofuran nur sehr wenig lösliches Pulver an. Das IR-Spektrum (KBr) weist im C=O-Bereich bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Bande auf.

Die Protonolyse von V liefert *N,N',N''*-Triphenylbiuret (VII), die Einwirkung von CO (1 bar, 80°C) führt zum Isocyanursäuretriphenylester (VIII) (Schema 1).

Die Umsetzungen  $V \rightarrow VII$  bzw.  $V \rightarrow VIII$  geben Hinweise auf die Art der zwischen zwei Isocyanaten I und einem Phenylnitren eingetretenen Verknüpfung, woraus sich der Strukturvorschlag gemäß Va ergibt.





SCHEMA 1

TABELLE 1

DATEN ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON V

$a$ 19.194(6) Å	Raumgruppe: $P2_1/a$
$b$ 9.718(2) Å	Gesamtzahl Reflexe: 9422
$c$ 22.809(3) Å	beobachtete Reflexe: 5042
$\beta$ 101.04(1)°	verfeinerte Parameter: 361
$V$ 4175.50 Å <sup>3</sup>	$R = 0.0827$
$d_x$ 1.203 g cm <sup>-3</sup>	$R_w = 0.1093$
$Z = 4$	
$\mu$ 5.76 cm <sup>-1</sup>	

Der Nickelkomplex V ist thermisch bis ca. 105°C stabil. In Gegenwart von Diphenylacetylen wird in diesem Temperaturbereich das auch unmittelbar aus Alkin und Isocyanat an Ni<sup>0</sup> erhältliche 1,3,4,5,6-Pentaphenyl-2-pyridon (IX) in 10% Ausbeute gebildet [7].

Die Entstehung von IX aus V und Diphenylacetylen muss demnach von einer Rückspaltung der in V verknüpft vorliegenden Isocyanate begleitet sein.

Der Strukturnachweis des Nickela-6-Ringes (V) erfolgte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

#### Röntgenstrukturanalyse von V

Die Verbindung V kristallisiert aus Tetrahydrofuran in Form roter Kristalle. Einzelheiten zur Strukturanalyse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Wesentliche Bindungsabstände und Winkel gibt Tab. 2 wieder\*.

Figur 1 zeigt, dass ein Nickela-6-Ring (Nickela-2,4,6-triphenyl-triaza-3,5-cyclohexandion) vorliegt. Pro asymmetrische Einheit sind im Kristallgitter zwei Moleküle THF fehlgeordnet eingelagert.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50375, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

TABELLE 2

## BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON V

Bindungsabstände			
Ni-P(1)	2.264(2)	N(2)-C(1)	1.435(9)
Ni-P(2)	2.243(2)	N(2)-C(2)	1.455(8)
Ni-N(1)	1.914(5)	N(2)-C(31)	1.464(9)
Ni-N(3)	1.931(5)	N(3)-C(2)	1.338(8)
		N(3)-C(41)	1.433(8)
P(1)-C(3)	1.827(7)	C(1)-O(1)	1.241(8)
P(1)-C(5)	1.835(9)	C(2)-O(2)	1.243(8)
P(1)-C(7)	1.822(9)	C(3)-C(4)	1.51(1)
P(2)-C(9)	1.849(8)	C(5)-C(6)	1.54(1)
P(2)-C(11)	1.817(9)	C(7)-C(8)	1.52(1)
P(2)-C(13)	1.827(8)	C(9)-C(10)	1.54(1)
N(1)-C(1)	1.338(9)	C(11)-C(12)	1.51(1)
N(1)-C(21)	1.411(9)	C(13)-C(14)	1.50(1)
Bindungswinkel			
P(1)-Ni-P(2)	96.6(1)	C(21)-N(1)-Ni	123.9(4)
P(1)-Ni-N(1)	172.3(2)	C(1)-N(2)-C(2)	118.5(5)
P(1)-Ni-N(3)	88.2(2)	C(1)-N(2)-C(31)	115.7(5)
P(2)-Ni-N(1)	90.1(2)	C(2)-N(2)-C(31)	114.9(5)
P(2)-Ni-N(3)	169.0(2)	C(2)-N(3)-Ni	116.1(4)
N(1)-Ni-N(3)	84.6(2)	C(2)-N(3)-C(41)	117.2(5)
C(3)-P(1)-C(7)	104.1(4)	C(41)-N(3)-Ni	126.2(4)
C(3)-P(1)-C(5)	101.3(4)	N(1)-C(1)-N(2)	114.3(5)
C(3)-P(1)-Ni	113.4(3)	N(1)-C(1)-O(1)	127.5(6)
C(5)-P(1)-Ni	124.0(3)	N(2)-C(1)-O(1)	118.2(6)
C(5)-P(1)-C(7)	103.2(4)	N(2)-C(2)-N(3)	114.4(5)
C(7)-P(1)-Ni	108.7(3)	N(2)-C(2)-O(2)	118.0(6)
C(9)-P(2)-C(11)	101.9(4)	N(3)-C(2)-O(2)	127.6(6)
C(9)-P(2)-C(13)	102.6(4)	C(4)-C(3)-P(1)	112.5(6)
C(9)-P(2)-Ni	116.2(2)	C(6)-C(5)-P(1)	117.2(6)
C(11)-P(2)-Ni	109.4(3)	C(8)-C(7)-P(1)	113.1(6)
C(11)-P(2)-C(13)	105.2(4)	C(10)-C(9)-P(2)	113.6(6)
C(13)-P(2)-Ni	119.6(3)	C(12)-C(11)-P(2)	113.8(6)
C(1)-N(1)-Ni	113.9(4)	C(14)-C(13)-P(2)	115.2(6)
C(1)-N(1)-C(21)	122.0(5)		

Das Nickelatom ist annähernd quadratisch planar koordiniert, wobei zwei Koordinationsstellen durch  $\text{PEt}_3$  und zwei weitere Stellen durch die Stickstoffatome N(1) und N(3) besetzt sind. Ein kurzer Abstand des an C(22) gebundenen Wasserstoffatoms H(22) zum Metall ( $\text{Ni}-\text{H}(22)$  2.73 Å) zeigt die Besetzung einer fünften Koordinationsstelle am Metall, senkrecht zur Hauptebene angeordnet, an. Die im Molekül realisierte Einstellung des Phenylrings C(21)-C(26) um die N(1)-C(21)-Achse entspricht offenbar (vgl. Fig. 1) einem Optimum der genannten Wechselwirkung.

Der Metalla-6-Ring liegt im Komplex in der Wannenform vor, wobei die Bindungswinkel an den Stickstoffatomen auf eine  $sp^2$ -Hybridisierung dieser Atome hinweisen. Die Abstände der Kohlenstoffatome C(1) und C(2) von N(1) und N(3)

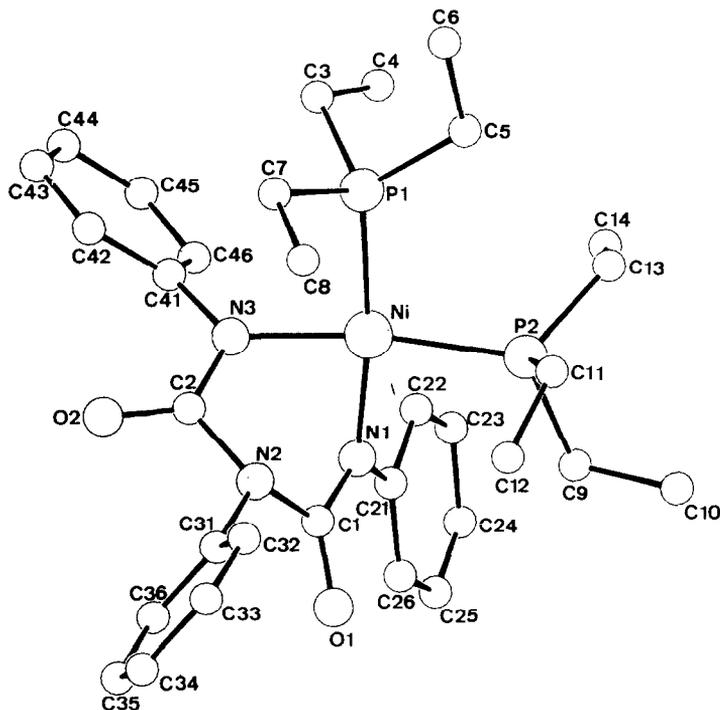


Fig. 1. Molekülansicht von Verbindung V.

liegen zwischen den Werten einer C–N-Einfach- und einer C–N-Doppelbindung (1.43 bzw. 1.21 Å) [14], dagegen entsprechen die Bindungsabstände N(2)–C(1) und N(2)–C(2) einer C–N-Einfachbindung.

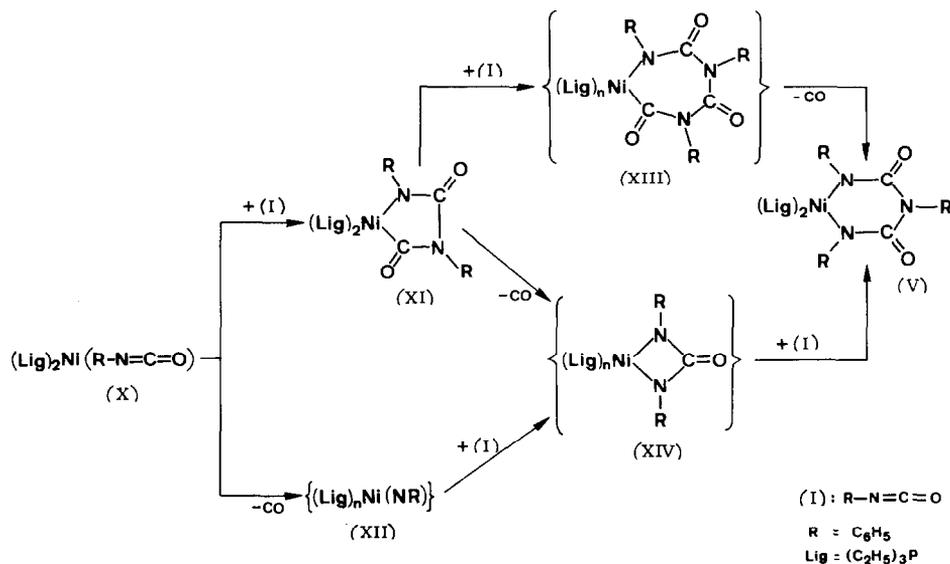
Die hier gefundene Geometrie des zentralen Teiles des Liganden kann mit der des im Kristall in transoider Anordnung vorliegenden Biuret-Hydrates verglichen werden [15]. Während die Abstände der Carbonylgruppen nahezu identisch sind, ist eine deutliche Verlängerung der mittelständigen C–N-Bindungen (C(1)N(1), C(2)N(2)), hervorgerufen durch die Phenylsubstituenten am Stickstoff, auffällig.

#### Zur Bildung von V

Es darf angenommen werden, dass bei der Umsetzung von  $\text{Ni}^0$  mit Phenylisocyanat (I) und dem Liganden zunächst ein  $(\text{Lig})_n\text{Ni}^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})$ -Komplex (X) gebildet wird (mit  $\text{Lig} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  isoliert [4]).

Aus X kann auf unterschiedlichem Wege das Produkt V entstehen. Mit einem zweiten Molekül Isocyanat I kann X im Zuge einer oxidativen Kopf-Schwanz-Kuppelung zu XI reagieren (XI isoliert mit  $\text{Lig} = \text{TMEDA}$ ). Die Insertion eines weiteren I in XI führt zum hypothetischen Nickela-7-Ring (XIII), aus dem unter CO-Abspaltung V entsteht.

Der Nickela-5-Ring XI kann auch unmittelbar CO eliminieren und dann den Nickela-4-Ring XIV liefern, woraus durch erneuten Einbau von I das Produkt V gebildet wird. Der Eduktkomplex X kann auch unter Decarbonylierung den Nitrenkomplex XII ergeben, der mit I wieder zum Nickela-4-Ring XIV und mit weiterem I zu V führt (Schema 2).



SCHEMA 2

Obwohl die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse keine Festlegung auf einen der skizzierten Reaktionsabläufe zulassen, favorisieren wir eine Reaktionsfolge gemäss  $\text{X} \rightarrow \text{XI} \rightarrow \text{XIV} \rightarrow \text{V}$ , da von uns XI mit TMEDA als Ligand isoliert wurde, und Verbindungen vom Typ XIV mit den Übergangsmetallen ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$  etc. [16]) bereits bekannt sind.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt.

IR: Nicolet 7199 FT-IR. MS: Finnigan MAT CH 5 und Finnigan MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung).

#### Herstellung des Nickela-3,5-diazaphenyl-cyclopentan-1,4-dion (II)

Zu einer Suspension von 2.98 g (11.04 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  in 50 ml THF gibt man bei  $-50^\circ\text{C}$  1.66 ml (11.04 mmol) TMEDA und 2.39 ml (22.08 mmol) Phenylisocyanat (I). Innerhalb von 24 h wird auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 24 h gerührt, der braune Feststoff abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 3.34 g (7.73 mmol, 70% II; Fp.  $155^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 58.32; H, 6.05; N, 13.48; Ni, 14.34.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$  (412.7) ber.: C, 58.15; H, 6.29; N, 13.56; Ni, 14.22%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 1645 ( $\nu(\text{CO})$ ).

#### Hydrolyse von II

1.09 g (2.65 mmol) II werden in 40 ml Toluol suspendiert und an der Gasbürette mit 10 ml 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Unter Gasentwicklung erfolgt langsame Entfärbung der braunen Suspension. Nach 24 h bei Raumtemperatur ist die Lösung schwach grün gefärbt; es werden 52 ml  $\text{CO}$  (2.26 mmol, 81.7%) aufgefangen. Nach Aufarbeiten der organischen Phase werden erhalten: 0.47 g (2.21 mmol, 83.6%) III; IR-Spektrum identisch mit Literaturangabe [17].

*Herstellung des Nickela-2,4,6-triazaphenyl-cyclohexan-3,5-dion (V)*

Zu einer Lösung von 3.74 g (13.61 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  und 4.01 ml (27.22 mmol) Triethylphosphan in 100 ml THF werden 2.95 ml (27.22 mmol) Phenylisocyanat (I) in 30 ml THF bei Raumtemperatur getropft. Nach 48 h wird der gebildete orange Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.94 g (4.71 mmol, 51.9%) V. Fp. 105°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 62.3; H, 7.61; N, 5.23; P, 7.51; Ni, 7.31.  $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Ni}$  (767.6) ber.: C, 62.52; H, 7.95; N, 5.47; P, 8.08; Ni, 7.65%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 1645 ( $\nu(\text{CO})$ ).

Die aus dem Filtrat nach Abkühlung aus  $-20^\circ\text{C}$  ausfallenden roten Nadeln (0.95 g (1.52 mmol, 16.8%)) V entsprechen der Zusammensetzung  $\text{V} \cdot 2 \text{ THF}$  und wurden für die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt. VI wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen.

*Hydrolyse von V*

1.51 g (1.97 mmol) V werden in 50 ml Diethylether suspendiert und mit 30 ml 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Die Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether, Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abdampfen des Ethers ergibt 0.51 g (1.54 mmol, 79%) (VII). MS:  $m/z$  331; Fp. 145°C, Fp. Lit. [18] 147°C.

*Umsetzung von V mit CO*

Auf eine gerührte Suspension von 1.33 g (1.73 mmol) V in 50 ml Toluol lässt man zunächst bei  $-78^\circ\text{C}$  CO (1 bar) einwirken und erwärmt anschliessend auf  $+80^\circ\text{C}$ . Nach 24 h werden 205 mg (8.54 mmol) CO aufgenommen, wobei eine gelbliche Lösung entsteht.

Die flüchtigen Komponenten werden im Ölpumpenvakuum abdestilliert, dann wird der erhaltene Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Erhalten: 0.49 g (1.31 mmol, 75%) VIII; IR-Spektrum identisch mit Literaturangabe [19].

*Umsetzung von V mit Diphenylacetylen*

1.85 g (2.41 mmol) V und 2.57 g (14.46 mmol) Diphenylacetylen werden in 80 ml Toluol 48 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Anschliessend wird mit 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert und wie schon beschrieben aufgearbeitet. Der Hydrolyserückstand wird aus Toluol/Hexan (1/1) umkristallisiert.

Erhalten: 0.24 g (0.51 mmol, 10%) IX. Fp.  $230^\circ\text{C}$ , Fp. Lit. [20] 231–232°C.

**Literatur**

- 1 S. Patai, The chemistry of Cyanates and their thio derivatives Part 1, Part 2, J. Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto (1977); S. Patai, The chemistry of ketenes, allenes and related compounds Part 1, Part 2, J. Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto (1980).
- 2 R.J. De Pasquale, J. Organomet. Chem., 32 (1971) 381.
- 3 M. Aresta und F. Nobile, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 708.
- 4 H. Hoberg und J. Korff, J. Organomet. Chem., 150 (1978) C20.
- 5 G. Burkhart und H. Hoberg, Angew. Chem., 94 (1982) 75; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 76; Angew. Chem. Suppl., (1982) 145; vgl. Dissertation S. Stobbe, Ruhr-Universität Bochum, 1979.
- 6 G. Burkhart, Dissertation Ruhr-Universität, Bochum, 1980.

- 7 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324.
- 8 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 9 C. Naegeli und A. Tyabji, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 349.
- 10 J. Korff, Dissertation Ruhr-Universität, Bochum, 1977.
- 11 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359.
- 12 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2213.
- 13 T. Herskovitz und L.J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1615.
- 14 *International Tables for X-Ray Crystallography*; Vol. III, S. 276, Kynoch Press, Birmingham, 1962.
- 15 B.M. Craven, *Acta Crystallogr. B*, 29 (1973) 1525.
- 16 W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. La Monica, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 298.
- 17 *Sadtler Standard Infrared Grating Spectra* 15467 K.
- 18 H. Tada und R. Okawara, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1666.
- 19 *Sadtler Standard Infrared Grating Spectra* 24505 K.
- 20 P. Hong und H. Yamazaki, *Synthesis*, (1977) 50.