

ÜBERGANGSMETALL-HETEROALLEN-KOMPLEXE

XVII *. REAKTIONEN DES AZA-ALLYL-KOMPLEXES (KETENIMIN)Fe₂(CO)₆ MIT PHOSPHANEN

THOMAS SIELISCH und ULRICH BEHRENS*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Dezember 1986)

Abstract

The aza-allyl complex (ketene imine)Fe₂(CO)₆ (**3a**) reacts with phosphanes PR₃ to give substitution products of the type (ketene imine)Fe₂(CO)₅PR₃ (**4a,b**). In addition, the phosphane PMe₃ yields a ferrole complex (**5**). Phosphites react with complex **3a** to form mono- and di-substitution products (ketene imine)Fe₂(CO)₅P(OR)₃ (**4c, d**) and (ketene imine)Fe₂(CO)₄(P(OR)₃)₂ (**6**). Diphosphanes yield substituted complexes of type (ketene imine)Fe₂(CO)₄(μ-Ph₂P∧PPh₂) (**7**). The structures of (ketene imine)Fe₂(CO)₅PMe₃ (**4a**), the ferrole complex **5**, and (ketene imine)Fe₂(CO)₄(μ-Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) (**7b**) were determined by X-ray analysis.

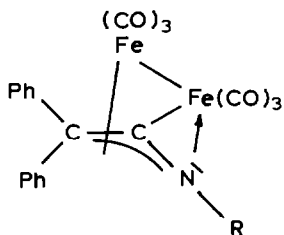
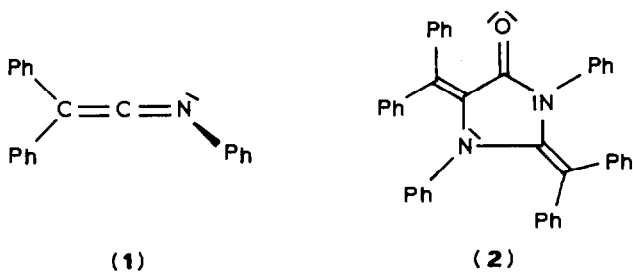
Zusammenfassung

Der Aza-allyl-Komplex (Ketenimin)Fe₂(CO)₆ (**3a**) reagiert mit Phosphanen PR₃ zu Substitutionsprodukten des Typs (Ketenimin)Fe₂(CO)₅PR₃ (**4a, b**). Das Phosphan PMe₃ liefert zusätzlich einen Ferrol-Komplex (**5**). Phosphite reagieren mit Komplex **3a** zu Mono- und Disubstitutionsprodukten (Ketenimin)Fe₂(CO)₅P(OR)₃ (**4c, d**) und (Ketenimin)Fe₂(CO)₄(P(OR)₃)₂ (**6**). Diphosphane geben substituierte Komplexe des Typs (Ketenimin)Fe₂(CO)₄(μ-Ph₂P∧PPh₂) (**7**). Die Strukturen vom (Ketenimin)Fe₂(CO)₅PMe₃ (**4a**), des Ferrol-Komplexes **5** und vom (Ketenimin)Fe₂(CO)₄(μ-Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) (**7b**) wurden röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Reaktionen von Keteniminen mit Eisencarbonylen [1]. Bei der Umsetzung von Triphenylketenimin (**1**) mit Fe(CO)₅ entsteht

* XVI. Mitteilung siehe Ref. 12.



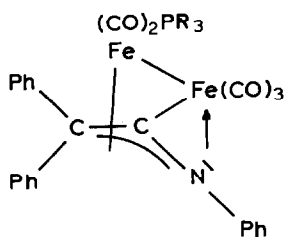
als Hauptprodukt (50–60%) das Imidazolidinon-Derivat **2**. Nebenprodukt bei dieser Reaktion (25%) ist der Aza-allyl-Komplex **3a**, der als Liganden ein $\eta^3(\text{C,C,N})$ -koordiniertes Ketenimin besitzt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen des Eisen-Komplexes **3a** mit Phosphanen und Phosphiten (PMe_3 , PPh_3 , P(OMe)_3 , P(OPh)_3 , $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) behandelt. Über die Umsetzung von **3a** mit PPh_3 wurde von anderen Autoren bereits kurz berichtet [2].

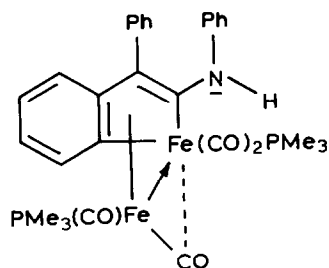
Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

(a) Umsetzungen mit PMe_3 , PPh_3 , P(OPh)_3 und P(OMe)_3

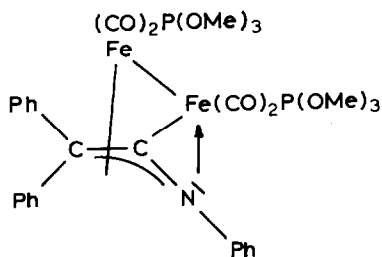
Die Umsetzung des Keteniminkomplexes **3a** mit PMe_3 (20 °C, Heptan) führt zu zwei Reaktionsprodukten (Ausbeuten: 27% bzw. 3%). Die Elementaranalysen sprechen dabei für eine Mono- bzw. Disubstitution von CO durch PMe_3 . Die an beiden Verbindungen **4a** und **5** durchgeführten Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass bei Komplex **4a** die Substitution am Atom Fe(1) unter Erhaltung des Aza-allyl-Systems erfolgt ist. Dabei wird keine grundlegende Veränderung des Molekülgerüsts beobachtet. Bei Komplex **5** sprechen zwar die elementaranalytischen Daten für ein Disubstitutionsprodukt von **3a**, die Strukturanalyse zeigt aber, dass ein substituiertes Ferrol-System entstanden ist, in dem an beide Eisenatome eine PMe_3 -Gruppe gebunden ist. Wie bei anderen Ferrolen [3] dient auch hier eine halbverbrückende ("semi-bridging") Carbonylgruppe zur Abschwächung des formal bestehenden Ladungsunterschieds zwischen den beiden Metallatomen [4]. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der halbverbrückenden CO-Gruppe tritt bei sehr niedriger Wellenzahl (1780 cm^{-1}) auf.



- (4a) : R = CH₃ ;
 4b : R = C₆H₅ ;
 4c : R = OC₆H₅ ;
 4d : R = OCH₃)



(5)



(6)

Eine CO-Substitution im Komplex **3a** lässt sich auch mit Triphenylphosphan durchführen. Dabei entsteht in guter Ausbeute (78%) ausschliesslich das Monosubstitutionsprodukt **4b**. Diese Reaktion wurde von anderen Autoren bereits kurz beschrieben [2]. Die spektroskopischen Daten von **4b** (siehe Exp. Teil) sind denen des röntgenographisch untersuchten Komplexes **4a** sehr ähnlich, wodurch ein gleichartiger Aufbau belegt wird. Auch bei einer Änderung der Reaktionsbedingungen (80 °C, Überschuss an PPh₃) konnte die Bildung einer disubstituierten Verbindung nicht beobachtet werden.

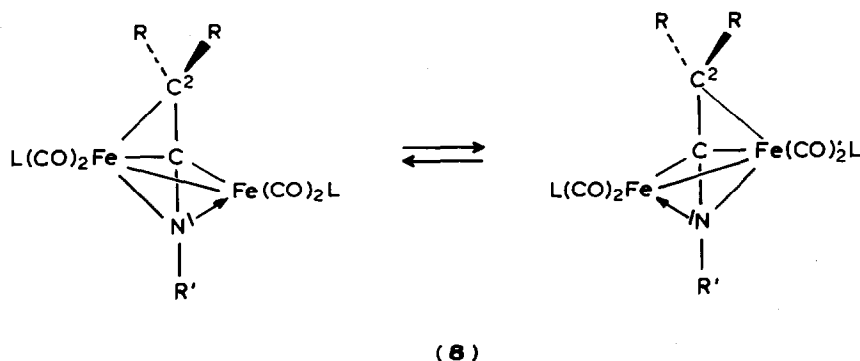
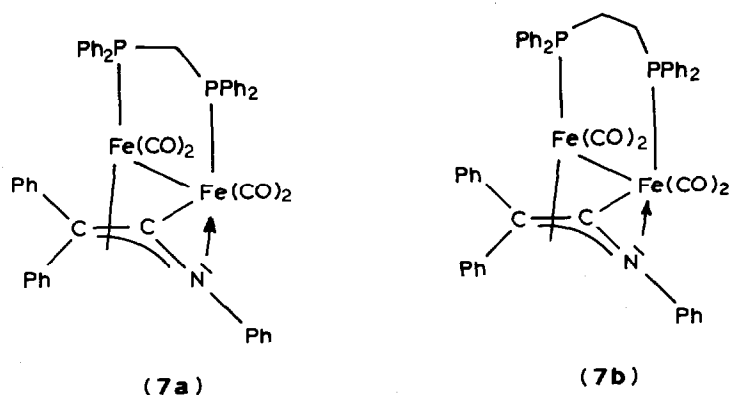
Mit Phosphiten [P(OPh)₃, P(OMe)₃] lässt sich ebenfalls eine CO-Substitution im Komplex **3a** durchführen. Dabei entstehen die Monosubstitutionsprodukte **4c** und **4d** in 81 bzw. 40%iger Ausbeute. Mit Trimethylphosphit wird als Nebenprodukt (Ausbeute 14%) ein Disubstitutionsprodukt (**6**) erhalten.

Die vollständigen spektroskopischen Daten aller Komplexe **4**, **5** und **6** sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

(b) Umsetzungen mit Ph₂PCH₂PPh₂ und Ph₂PCH₂CH₂PPh₂

Die zweizähligen Phosphane Bis(diphenylphosphino)methan und Bis(diphenylphosphino)ethan besetzen oft zwei Koordinationsstellen eines Zentralatoms. Es gibt aber auch viele Beispiele einzähligen oder verbrückenden Verhaltens. Setzt man den zweikernigen Ketenimin-Komplex **3a** mit den oben genannten Diphosphan-Liganden um, so werden ausschliesslich die sehr stabilen Verbindungen **7** mit verbrückendem Phosphan gebildet.

Die Röntgenstrukturanalyse von **7b** belegt den Austausch von zwei CO-Liganden durch die Diphosphan-Gruppe. Das gewinkelte Aza-allyl-System bleibt als charakteristisches Strukturelement dieses Komplextyps erhalten.



Die spektroskopischen Daten der Komplexe 7 sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

(c) *Fluktuierendes Verhalten der Disubstitutionsprodukte 6 und 7*

Die zwei nicht-äquivalente Phosphoratome enthaltenden Aza-allyl-Komplexe 6 und 7 zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Singulett. Wir nehmen daher an, dass die Moleküle in Lösung zwischen zwei zueinander spiegelbildlichen Konfigurationen hin- und herschwingen (siehe 8). Auf diese Weise treten beide Eisenatome abwechselnd in eine Bindungsbeziehung zu C², wodurch im Mittel zwei äquivalente P-Atome beobachtet werden.

Entsprechend tritt im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex 6 auch nur ein Signal für die OCH₃-Gruppen der Phosphitliganden auf (Dublett bei 3.54 ppm).

Das gleiche fluktuierende Verhalten wurde schon für den Komplex 3 beobachtet [1].

Röntgenographische Untersuchungen

(a) *Aza-allyl-Komplexe 4a und 7b*

Geeignete Einkristalle der Komplexe 4a und 7b wurden aus Lösungen der Verbindungen in Toluol erhalten, die vorsichtig mit Hexan überschichtet worden waren.

Kristalldaten von 4a. $C_{28}H_{24}Fe_2NO_5P$; Kristallgrösse $0.4 \times 0.3 \times 0.05$ mm³; triklin, $P\bar{1}$, a 949.8(6), b 1064.1(9), c 1494.5(11) pm, α 74.63(6), β 79.83(6), γ 70.97(6)°, V 1370(2) $\times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.45 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 10.9 cm⁻¹.

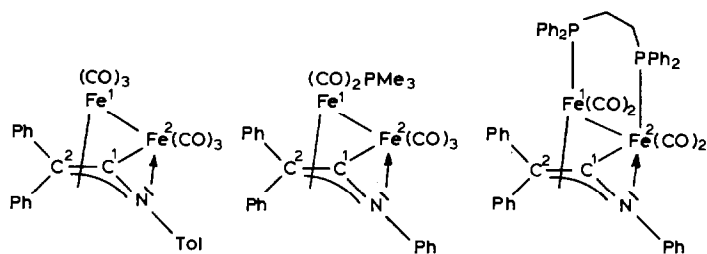
Kristalldaten von 7b. $C_{50}H_{39}Fe_2NO_4P_2$; Kristallgrösse $0.5 \times 0.3 \times 0.1$ mm³; triklin, $P\bar{1}$, a 1086.2(4), b 1089.6(7), c 2047.3(24) pm, α 83.55(8), β 84.68(7), γ 63.14(4)°, V 2146(3) $\times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.38 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 7.4 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 1857 (**4a**) bzw. 2391 (**7b**) unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 44^\circ$ gemessen. Die Lösung der Strukturen erfolgte über Patterson-Synthesen. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (C-H-Abstand 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt [$U_{\text{H-Atome}} = 0.086$ (**4a**) bzw. 0.069 (**7b**)]. Die Verfeinerung aller anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte gegen $R = 0.063$ [$R_w = 0.053$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0004 \cdot F^2)^{-1}$] (**4a**) bzw. $R = 0.089$ [$R_w = 0.087$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0015 \cdot F^2)^{-1}$] (**7b**). Die Kohlenstoffatome der sieben Phenylringe von Komplex **7b** wurden dabei als ideale Sechsecke (C-C-Abstand 139.5 pm) verfeinert. Die Atomkoordinaten von **4a** und **7b** finden sich in den Tabellen 1 und 3. Die Tabellen 2 und 4 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figuren 1 und 2 zeigen SCHAKAL-Zeichnungen der Moleküle mit Angabe der Atomnumerierung.

Beide Verbindungen enthalten als Liganden ein verbrückendes Ketenimin, das insgesamt sechs Elektronen für die Bindungen zur Fe-Fe-Gruppierung zur Verfügung stellt. Im Unterschied zu Komplex **3a** ist in **4a** am Atom Fe(1) eine CO-Gruppe durch PMe_3 ersetzt; in **7b** sind zwei CO-Gruppen durch einen verbrückenden $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ -Liganden substituiert. Da die Struktur des unsubstituierten Komplexes **3b** von uns vor kurzem bestimmt wurde [1], sind leicht Strukturvergleiche zwischen den Komplexen **3b**, **4a** und **7b** möglich.

Die Koordination des Atoms Fe(1) erfolgt über ein gewinkeltes Aza-allyl-System (Winkel N-C(1)-C(2) in allen Komplexen bei etwa 127°), das von den drei Atomen N, C(1) und C(2) gebildet wird und formal als Drei-Elektronen- π -Donor angesehen werden kann. Im Vergleich mit anderen Allyl-Eisen-Komplexen ist die Bindung des Fe-Atoms zu N und C(1) bei den Verbindungen **3b** und **4a** sehr kurz (Fe(1)-N 194, Fe(1)-C(1) 201 pm). In Komplex **7b** wird mit 202.7(15) pm für die Fe(1)-N-Bindung ein etwas grösserer Abstand gefunden. Auffällig lang ist in allen Komplexen die Fe(1)-C(2)-Bindung (245.2(5), 238.2(10) bzw. 235.7(13) pm). Die Bindungsbeziehung des Eisenatoms zu C(2) ist also relativ schwach, wodurch im übrigen das fluktuierende Verhalten der Aza-allyl-Verbindungen verständlich wird (vergl. hierzu **8**). Für das koordinierte Ketenimin beobachtet man eine starke Aufweitung des N-C(1)-Abstandes von 120.6(8) pm im freien Liganden [5] auf 136.4(5) bis 140.6(22) pm in den Komplexen. In geringem Mass vergrössert sich auch der Abstand der Atome C(1) und C(2) (133.1(9) pm (freier Ligand), 138.8(6)

* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-52219 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Abstände (pm)	3b [1]	4a	7b
Fe(1)–Fe(2)	252.2(1)	256.5(2)	260.9(3)
Fe(1)–C(2)	245.2(5)	238.2(10)	235.7(13)
Fe(1)–C(1)	200.7(5)	201.7(9)	201.3(13)
Fe(1)–N	194.5(4)	194.3(7)	202.7(15)
Fe(2)–N	195.4(4)	198.0(7)	197.3(13)
Fe(2)–C(1)	187.3(5)	183.5(10)	183.4(19)
Winkel (°)			
N–C(1)–C(2)	128.6(4)	126.2(9)	126.9(15)

bis 142.2(15) pm (Komplexe)). Die Länge der Eisen–Eisen-Bindung steigt von **3b** (252.2(1) pm) nach **7b** hin (260.9(3) pm) etwas an. Die Aza-allyl-Ebene bildet mit dem Vektor der Fe–Fe-Bindung einen Winkel von 26.2° (**3b**), 21.5° (**4a**) bzw. 24.6° (**7b**).

(b) Ferrol-Komplex 5

Einkristalle von **5** wurden aus einer Lösung des Komplexes in Toluol erhalten, die vorsichtig mit Pentan überschichtet worden war.

Kristalldaten. $C_{30}H_{33}Fe_2NO_4P_2$; Kristallgröße $0.7 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/n$, a 940.9(3) \AA , b 3258.5(18) \AA , c 1183.7(7) \AA , β 111.55(4)°, V 3375(3) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.27 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 9.3 cm^{-1} .

Im Bereich $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ wurden 3509 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden. Die Lage des Wasserstoffatoms H(1) wurde aus einer Differenzfourier-Rechnung entnommen und mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert. Die Positionen der übrigen H-Atome wurden berechnet (C–H-Abstand 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome CH}} = 0.093$; $U_{\text{H-Atome Me}} = 0.132$). Die Verfeinerung aller anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte gegen $R = 0.059$ ($R_w = 0.067$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.001 \cdot F^2)^{-1}$). Die Atomkoordinaten von **5** finden sich in Tab. 5. Die Tab. 6 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 3 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Die untersuchte zweikernige Verbindung **5** unterscheidet sich in ihrem Aufbau drastisch vom Ausgangskomplex **3a**. Das Atom Fe(1) ist Teil eines Ferrainden-Systems mit einer koordinierten $Fe(CO)_2PMe_3$ -Gruppe. Damit gehört die Substanz zum Strukturtyp der seit 1953 bekannten Ferrole [6]. Über Bildung von ähnlichen Ferrolkomplexen aus Ketenimininen und Eisencarbonyl ist von uns vor kurzem schon berichtet worden [1].

(Fortsetzung s. S. 93)

TABELLE 1
ATOMKOORDINATEN VON 4a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Fe(1)	0.10773(17)	0.07135(16)	0.77624(10)
Fe(2)	0.27708(17)	0.12381(16)	0.62610(11)
P	0.0636(4)	-0.1081(4)	0.7498(2)
O(1)	-0.1350(10)	0.1007(9)	0.9265(7)
O(2)	0.3457(9)	-0.1214(9)	0.8864(6)
O(3)	0.5601(10)	0.0095(11)	0.7126(6)
O(4)	0.3821(10)	0.3078(9)	0.4621(6)
O(5)	0.3123(11)	-0.0737(11)	0.5137(8)
N	0.0601(8)	0.2012(8)	0.6590(5)
C(1)	0.1553(11)	0.2411(9)	0.6976(7)
C(2)	0.1233(11)	0.2880(10)	0.7818(7)
C(3)	-0.0210(11)	0.3846(10)	0.8094(7)
C(4)	-0.0605(13)	0.3977(12)	0.9032(8)
C(5)	-0.1919(14)	0.4904(13)	0.9279(8)
C(6)	-0.2857(13)	0.5766(13)	0.8613(10)
C(7)	-0.2453(13)	0.5649(11)	0.7706(9)
C(8)	-0.1168(11)	0.4724(10)	0.7443(7)
C(9)	0.2576(11)	0.2828(11)	0.8248(7)
C(10)	0.2929(13)	0.2022(12)	0.9131(8)
C(11)	0.4138(15)	0.2028(13)	0.9531(9)
C(12)	0.4992(14)	0.2849(15)	0.9035(10)
C(13)	0.4668(13)	0.3665(13)	0.8155(9)
C(14)	0.3474(12)	0.3636(11)	0.7764(8)
C(15)	-0.0613(11)	0.2692(11)	0.6016(7)
C(16)	-0.0389(11)	0.3408(10)	0.5107(7)
C(17)	-0.1560(12)	0.4026(11)	0.4572(7)
C(18)	-0.2972(12)	0.3910(11)	0.4921(8)
C(19)	-0.3226(12)	0.3215(11)	0.5833(8)
C(20)	-0.2034(12)	0.2623(10)	0.6373(7)
C(21)	0.2211(18)	-0.2583(12)	0.7451(10)
C(22)	-0.0247(13)	-0.0848(12)	0.6452(7)
C(23)	-0.0573(22)	-0.1816(18)	0.8391(10)
C(24)	-0.0420(12)	0.0923(11)	0.8645(8)
C(25)	0.2508(13)	-0.0424(12)	0.8442(8)
C(26)	0.4513(13)	0.0510(12)	0.6783(8)
C(27)	0.3373(12)	0.2396(12)	0.5255(9)
C(28)	0.3005(12)	0.0009(13)	0.5606(9)

TABELLE 2
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 4a

Fe(1)–Fe(2)	256.5(2)	Fe(1)–P	222.7(4)
Fe(1)–N	194.3(7)	Fe(1)–C(1)	201.7(9)
Fe(1)–C(2)	238.2(10)	Fe(2)–N	198.0(7)
Fe(2)–C(1)	183.5(10)	Fe(1)–C(24)	176.0(12)
Fe(1)–C(25)	176.2(12)	Fe(2)–C(26)	180.2(12)
Fe(2)–C(27)	181.1(13)	Fe(2)–C(28)	176.9(14)
N–C(1)	137.7(11)	N–C(15)	143.7(11)
C(1)–C(2)	142.2(13)	C(2)–C(3)	148.7(13)
C(2)–C(9)	150.6(13)	P–C	180.7(10)

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

P-Fe(1)-Fe(2)	98.1(1)	Fe(1)-N-Fe(2)	81.7(3)
Fe(1)-N-C(15)	141.1(7)	Fe(2)-N-C(15)	131.2(6)
C(1)-N-C(15)	135.8(8)	Fe(1)-C(1)-Fe(2)	83.4(4)
Fe(1)-C(1)-C(2)	85.8(6)	Fe(2)-C(1)-C(2)	149.6(8)
N-C(1)-C(2)	126.2(9)	C(1)-C(2)-C(3)	124.4(9)
C(1)-C(2)-C(9)	115.5(9)	C(3)-C(2)-C(9)	115.9(8)
Fe-C-O	175.9(10)-177.3(12)		

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN VON 7b

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Fe(1)	0.32309(19)	0.20922(22)	0.73446(11)
Fe(2)	0.24791(19)	0.47325(23)	0.71205(12)
P(1)	0.5518(4)	0.1167(4)	0.7387(20)
P(2)	0.4377(4)	0.5029(4)	0.6911(2)
O(1)	0.3199(11)	-0.0550(12)	0.7715(7)
O(2)	0.3247(11)	0.1914(13)	0.5924(6)
O(3)	0.1782(11)	0.5348(14)	0.5734(6)
O(4)	0.0717(12)	0.7571(13)	0.7436(8)
N	0.2573(11)	0.3621(14)	0.7961(6)
C(1)	0.1525(14)	0.3829(17)	0.7545(9)
C(2)	0.0820(13)	0.3008(15)	0.7546(7)
C(3)	0.0343(8)	0.2452(11)	0.8177(5)
C(4)	0.1129(8)	0.1836(11)	0.8728(5)
C(5)	0.0539(8)	0.1454(11)	0.9300(5)
C(6)	-0.0837(8)	0.1688(11)	0.9320(5)
C(7)	-0.1622(8)	0.2304(11)	0.8768(5)
C(8)	-0.1032(8)	0.2686(11)	0.8196(5)
C(9)	0.0177(10)	0.3071(10)	0.6925(6)
C(10)	-0.0426(10)	0.4283(10)	0.6516(6)
C(11)	-0.0930(10)	0.4263(10)	0.5917(6)
C(12)	-0.0831(10)	0.3031(10)	0.5727(6)
C(13)	-0.0228(10)	0.1818(10)	0.6136(6)
C(14)	0.0276(10)	0.1839(10)	0.6735(6)
C(15)	0.2476(8)	0.3947(11)	0.8617(5)
C(16)	0.3671(8)	0.3429(11)	0.8970(5)
C(17)	0.3621(8)	0.3890(11)	0.9585(5)
C(18)	0.2376(8)	0.4869(11)	0.9847(5)
C(19)	0.1181(8)	0.5388(11)	0.9494(5)
C(20)	0.1231(8)	0.4927(11)	0.8879(5)
C(21)	0.3240(14)	0.0465(14)	0.7633(7)
C(22)	0.3263(13)	0.1995(15)	0.6487(9)
C(23)	0.2085(13)	0.5070(13)	0.6312(8)
C(24)	0.1426(15)	0.6449(18)	0.7340(11)
C(25)	0.6537(9)	-0.0003(12)	0.6732(6)
C(26)	0.6075(9)	-0.0913(12)	0.6547(6)
C(27)	0.6820(9)	-0.1819(12)	0.6067(6)
C(28)	0.8028(9)	-0.1814(12)	0.5771(6)
C(29)	0.8490(9)	-0.0904(12)	0.5955(6)
C(30)	0.7744(9)	0.0002(12)	0.6435(6)
C(31)	0.6269(10)	0.0102(12)	0.8136(6)
C(32)	0.7702(10)	-0.0596(12)	0.8173(6)
C(33)	0.8284(10)	-0.1380(12)	0.8750(6)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

C(34)	0.7433(10)	-0.1465(12)	0.9289(6)
C(35)	0.6000(10)	-0.0766(12)	0.9252(6)
C(36)	0.5418(10)	0.0018(12)	0.8675(6)
C(37)	0.6282(15)	0.2353(19)	0.7357(10)
C(38)	0.5969(13)	0.3419(18)	0.6750(9)
C(39)	0.4313(9)	0.6239(9)	0.6214(6)
C(40)	0.5131(9)	0.5833(9)	0.5637(6)
C(41)	0.5021(9)	0.6811(9)	0.5115(6)
C(42)	0.4094(9)	0.8196(9)	0.5169(6)
C(43)	0.3276(9)	0.8601(9)	0.5746(6)
C(44)	0.3385(9)	0.7623(9)	0.6268(6)
C(45)	0.4950(12)	0.5717(13)	0.7528(6)
C(46)	0.4322(12)	0.5887(13)	0.8160(6)
C(47)	0.4849(12)	0.6298(13)	0.8643(6)
C(48)	0.6005(12)	0.6539(13)	0.8496(6)
C(49)	0.6633(12)	0.6370(13)	0.7865(6)
C(50)	0.6106(12)	0.5959(13)	0.7381(6)

Der organische Ligand von Verbindung **5** ist aus dem Ketenimin **1** durch die Wanderung eines H-Atoms von der α -Position eines Phenylrings zum N-Atom gebildet worden. Die Bindungsparameter sind vergleichbar mit denen in anderen röntgenographisch untersuchten Ferrolen [3]. So beträgt die Länge der Fe-Fe-Bindung 249.9(2) pm und der Abstand des Eisenatoms Fe(2) zur Ebene des Ferracyclopentadienrings 176.8(2) pm. Alle Abstände und Winkel innerhalb des Ferrainden-Systems gleichen denen in der verwandten Verbindung **9** [7]. Fünf- und Sechsring sind annähernd planar und bilden einen Winkel von 7.9° zueinander. Für das exocyclische Stickstoffatom findet man eine trigonal planare Umgebung. Von den vier Fe-CO-Gruppen sind drei annähernd linear (170.0(8) bis 178.1(8)°). Die vierte CO-Gruppe (C(29)-O(3)) ist eine halbverbrückende ("semi-bridging")

TABELLE 4. AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON **7b**

Fe(1)-Fe(2)	260.9(3)	Fe(1)-P(1)	222.6(4)
Fe(2)-P(2)	222.3(5)	Fe(1)-N	202.7(15)
Fe(1)-C(1)	201.3(13)	Fe(1)-C(2)	235.7(13)
Fe(2)-N	197.3(13)	Fe(2)-C(1)	183.4(19)
Fe(1)-C(21)	180.0(16)	Fe(1)-C(22)	176.8(18)
Fe(2)-C(23)	170.7(17)	Fe(2)-C(24)	178.0(17)
N-C(1)	140.6(22)	N-C(15)	141.0(18)
C(1)-C(2)	141.6(28)	C(2)-C(3)	151.2(18)
C(2)-C(9)	148.7(20)	P-C	181.5(12)-186.6(12)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)	103.9(2)	P(2)-Fe(2)-Fe(1)	108.0(1)
Fe(1)-N-Fe(2)	81.4(5)	Fe(1)-N-C(15)	146.0(9)
Fe(2)-N-C(15)	131.0(11)	C(1)-N-C(15)	129.8(11)
Fe(1)-C(1)-Fe(2)	85.3(6)	Fe(1)-C(1)-C(2)	84.9(10)
Fe(2)-C(1)-C(2)	151.6(14)	N-C(1)-C(2)	126.9(15)
C(1)-C(2)-C(3)	122.0(14)	C(1)-C(2)-C(9)	116.8(13)
C(3)-C(2)-C(9)	118.5(13)	Fe-C-O	169.2(15)-178.3(12)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	8.2(3)		

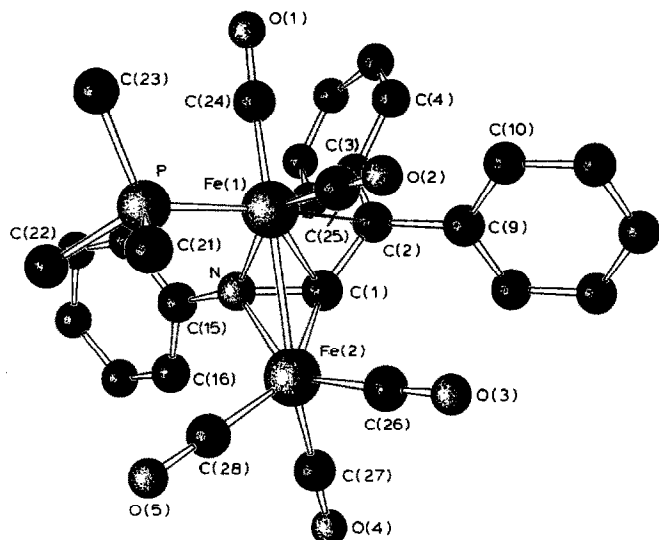


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 4a.

Kohlenmonoxidgruppe. Nach Cotton ermöglicht diese CO-Gruppe die Rückführung eines Teils der negativen Ladung, die am Ringeisenatom Fe(1) infolge der dativen Bindung ($\text{Fe}(2) \rightarrow \text{Fe}(1)$) lokalisiert ist, auf das Atom Fe(2) [4]. Eine solche halb-

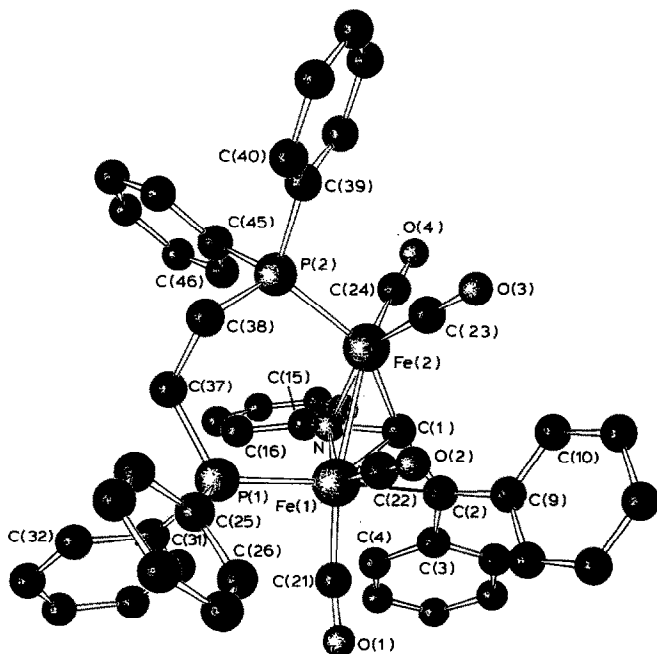
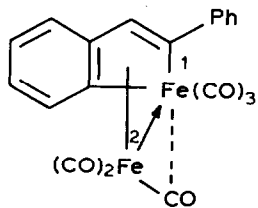


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 7b.

TABELLE 5
ATOMKOORDINATEN VON 5

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe(1)	0.68114(12)	0.61635(4)	0.07184(9)
Fe(2)	0.88552(11)	0.66666(3)	0.18220(9)
P(1)	0.4766(2)	0.5927(1)	0.1009(2)
P(2)	0.9211(2)	0.7232(1)	0.0942(2)
O(1)	0.5295(9)	0.6384(3)	-0.1831(6)
O(2)	0.7198(8)	0.5361(2)	-0.0219(7)
O(3)	0.9584(7)	0.6265(2)	-0.0085(5)
O(4)	1.2054(7)	0.6676(2)	0.3366(6)
N	0.8730(7)	0.5780(2)	0.3167(6)
C(1)	0.8026(8)	0.6120(3)	0.2505(6)
C(2)	0.7971(8)	0.6472(2)	0.3208(6)
C(3)	0.7014(8)	0.6794(2)	0.2514(6)
C(4)	0.6431(8)	0.6728(3)	0.1246(7)
C(5)	0.5398(9)	0.7041(3)	0.0519(8)
C(6)	0.5009(10)	0.7377(3)	0.1040(9)
C(7)	0.5663(10)	0.7440(3)	0.2324(10)
C(8)	0.6646(10)	0.7159(3)	0.3031(7)
C(9)	0.8611(9)	0.6474(3)	0.4573(7)
C(10)	0.7568(12)	0.6469(3)	0.5174(8)
C(11)	0.8100(16)	0.6456(3)	0.6432(9)
C(12)	0.9626(16)	0.6441(3)	0.7095(8)
C(13)	1.0660(13)	0.6449(3)	0.6533(7)
C(14)	1.0137(11)	0.6463(3)	0.5266(7)
C(15)	0.9336(9)	0.5430(3)	0.2820(7)
C(16)	0.9190(11)	0.5048(3)	0.3289(8)
C(17)	0.9760(14)	0.4697(3)	0.2939(11)
C(18)	1.0578(13)	0.4721(4)	0.2208(11)
C(19)	1.0779(11)	0.5103(3)	0.1753(9)
C(20)	1.0177(10)	0.5455(3)	0.2052(8)
C(21)	0.3181(13)	0.5822(6)	-0.0350(11)
C(22)	0.3889(15)	0.6240(4)	0.1885(15)
C(23)	0.5048(14)	0.5445(4)	0.1842(13)
C(24)	0.8054(11)	0.7290(3)	-0.0683(7)
C(25)	0.8923(11)	0.7723(3)	0.1546(9)
C(26)	1.1119(9)	0.7285(3)	0.0902(8)
C(27)	0.5894(10)	0.6304(3)	-0.0820(8)
C(28)	0.7153(9)	0.5666(3)	0.0241(7)
C(29)	0.9003(9)	0.6377(3)	0.0591(7)
C(30)	1.0770(9)	0.6681(3)	0.2776(7)
H(1)	0.908(7)	0.582(2)	0.391(6)

verbrückende CO-Gruppe wird bei Ferrolen häufig beobachtet [3]. Die Abknickung der halbverbrückenden CO-Gruppen ist extrem stark ($155.8(7)^\circ$) und damit



(9)

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 5

Fe(1)–Fe(2)	249.9(2)	Fe(1)–P(1)	221.4(2)
Fe(2)–P(2)	220.1(2)	Fe(1)–C(1)	200.6(7)
Fe(1)–C(4)	201.5(8)	Fe(2)–C(1)	221.3(8)
Fe(2)–C(2)	218.8(7)	Fe(2)–C(3)	221.0(6)
Fe(2)–C(4)	213.7(7)	C(1)–C(2)	142.8(10)
C(1)–N	137.8(10)	N–C(15)	140.3(10)
C(2)–C(3)	143.1(10)	C(2)–C(9)	150.4(9)
C(3)–C(4)	141.3(10)	C(3)–C(8)	143.7(10)
C(4)–C(5)	145.3(11)	C(5)–C(6)	137.3(12)
C(6)–C(7)	143.0(13)	C(7)–C(8)	134.9(12)
Fe(1)–C(27)	176.5(9)	Fe(1)–C(28)	178.3(9)
Fe(1)–C(29)	223.3(8)	Fe(2)–C(29)	178.4(8)
Fe(2)–C(30)	174.0(8)		
C(1)–Fe(1)–C(4)	80.5(3)	Fe(1)–C(1)–C(2)	115.4(6)
C(1)–C(2)–C(3)	113.9(6)	C(2)–C(3)–C(4)	114.5(6)
C(3)–C(4)–Fe(1)	115.2(6)	C(1)–N–C(15)	130.6(7)
C(3)–C(4)–C(5)	115.9(7)	C(4)–C(5)–C(6)	121.7(8)
C(5)–C(6)–C(7)	120.6(8)	C(6)–C(7)–C(8)	119.5(8)
C(7)–C(8)–C(3)	120.9(8)	C(8)–C(3)–C(4)	121.3(70)
Fe(1)–C(27)–O(1)	178.1(8)	Fe(1)–C(28)–O(2)	170.0(8)
Fe(2)–C(29)–O(3)	155.8(7)	Fe(2)–C(30)–O(4)	176.4(8)
P(1)–Fe(1)–Fe(2)–P(2)	118.6(2)		

verbunden der Abstand Fe(1)···C(29) ungewöhnlich kurz (223.3(8) pm). Bei den bisher röntgenographisch untersuchten Ferrolen wurden Winkel von 158.0(7) bis 167.7(4)° und Fe(1)–C-Abstände von 232(2) bis 254.4(3) pm gefunden [1,3].

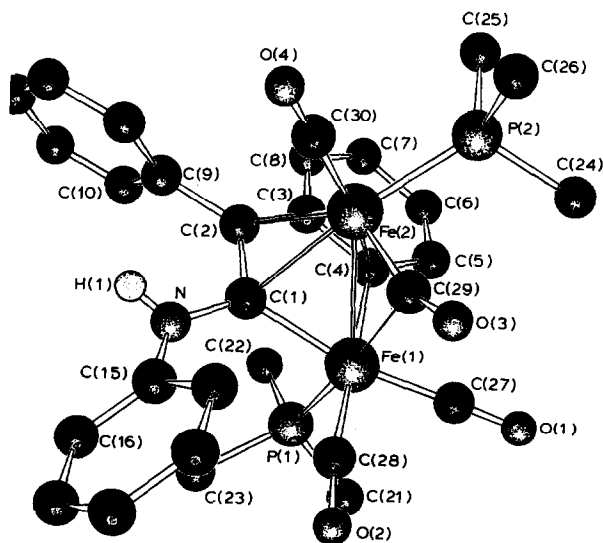


Fig. 3. SCHAKAL-Zeichnung von 5.

Experimenteller Teil

Der Ausgangskomplex **3a** wurde nach [1] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325, 1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP-80, Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: Direkte Methoden und Patterson (SHELXS [8]), Fourier-Rechnungen und LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [9]), LSQ-Ebenen (PARST 7 [10]), Zeichnungen (SCHAKAL [11]).

(a) Umsetzung von **3a** mit PMe_3 (Synthese von **4a** und **5**)

Zu einer Lösung von 1.1 g (2.0 mmol) **3a** in 50 ml Heptan werden 0.23 g (3.0 mmol) PMe_3 gegeben. Sofort fällt ein dunkler Niederschlag aus und die Farbe der Lösung schlägt von rotbraun nach dunkelbraun um. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 24 h gerührt. Danach wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in wenig Toluol gelöst. Die Chromatographie an Kieselgel (20 cm, Laufmittel: Petrolether/Toluol (5/1)) ergibt zu Beginn eine gelbe Zone von abgespaltenem Ketenimin und mit steigendem Toluolgehalt des Laufmittels eine braune Zone des Komplexes **4a**. Anschliessend folgt eine schmale rotgraue Fraktion, die Komplex **5** enthält. Die Lösungen werden im Vakuum eingengt und die öligen Rückstände umkristallisiert. Verbindung **4a** kristallisiert aus n-Hexan bei $5^\circ C$, Verbindung **5** wird aus Toluol/Pentan bei $-20^\circ C$ rein erhalten. Komplex **4a** bildet dunkelbraune Kristalle, die in Hexan mässig, in Toluol und Chloroform gut löslich sind. Verbindung **5** fällt in schwarzen Kristallen an, die in Toluol und Chloroform löslich sind.

Ausbeuten: **4a** 0.32 g (27%), **5** 0.04 g (3%); Schmp. **4a** $123^\circ C$, **5** $207^\circ C$.

IR (KBr), $\nu(CO)$: **4a** 2021, 1970, 1959, 1949, 1927 cm^{-1} ; **5** 1972, 1910, 1894, 1780 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): **4a** 6.65–7.71 (m, Ph), 1.36 (d, PMe_3 , $J(PH)$ 9.5 Hz) ppm; **5** 6.89–7.89 (m, Ph), 6.19 (s, NH), 1.02 (d, PMe_3 , $J(PH)$ 9.5 Hz), 1.00 (d, PMe_3 , $J(PH)$ 9.1 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol): **4a** 25.3 ppm; **5** 25.1, 29.1 ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): **4a** 216.7, 215.6, 213.8 (CO); 149.9 (C(1)); 142.0, 139.9, 129.7, 128.5, 128.3, 127.5, 127.2, 127.0, 125.0, 124.5; 19.9 (d, PMe_3 , $J(CH)$ 18 Hz) ppm. Analyse: **4a** Gef.: C, 56.32; H, 4.21; Fe, 17.54; N, 2.28; O, 14.03; P, 4.88. $C_{28}H_{24}Fe_2NO_5P$ (597.2) ber.: C, 56.31; H, 4.05; Fe, 18.71; N, 2.35; O, 13.39; P, 5.19%. **5** Gef.: C, 55.81; H, 5.24; Fe, 17.70; N, 2.28. $C_{30}H_{33}Fe_2NO_4P_2$ (645.2) ber.: C, 55.84; H, 5.16; Fe, 17.31; N, 2.17%.

(b) Umsetzung von **3a** mit PPh_3 (Synthese von **4b**)

Eine Lösung von 0.55 g (1.0 mmol) **3a** in 50 ml Heptan wird mit 1.05 g (4.0 mmol) PPh_3 versetzt. Schon nach wenigen Minuten fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei $20^\circ C$ gerührt. Man filtriert und wäscht den feinkristallinen Niederschlag mit wenig Pentan. Zur weiteren Reinigung wird aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Rotbraunes Kristallpulver, löslich in Toluol und Chloroform; Ausbeute 0.61 g (78%); Schmp. $125^\circ C$ (Zers.).

IR (KBr), $\nu(CO)$: 2030, 1970, 1952, 1914, 1903 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): 6.01–7.51 (m, Ph) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol): 69.1 ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 244.6, 232.1, 211.2 (CO); 148.8 (C(1)); 143.0, 140.0, 135.4, 133.0 (d, $J(CP)$ 11 Hz), 130.8,

129.7, 128.4, 128.0, 127.6, 127.2, 126.8, 123.4 ppm. Analyse: Gef.: C, 67.72; H, 4.67; Fe, 13.54; N, 1.69; O, 9.90; P, 3.21. $C_{43}H_{30}Fe_2NO_5P$ (783.4) ber.: C, 65.93; H, 3.86; Fe, 14.26; N, 1.79; O, 10.21; P, 3.95%.

(c) Umsetzung von 3a mit P(OPh)₃ (Synthese von 4c)

Die Darstellung erfolgt analog (b) mit 0.95 g (1.73 mmol) **3a** und 2.15 g (6.93 mmol) $P(OPh)_3$.

Rotbraunes Kristallpulver, löslich in Toluol und Chloroform; Ausbeute 1.17 g (81%); Schmp. 147 °C (Zers.).

IR (KBr), $\nu(CO)$: 2038, 1998, 1967, 1942, 1918 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): 6.69–7.58 (m, Ph) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol): 159.4 ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 244.1, 215.1, 213.8 (CO); 151.5; 150.3 (C(1)); 141.9, 139.7, 130.5, 130.0, 129.3, 128.0, 127.0, 124.4, 123.3, 121.0 ppm. Analyse: Gef.: C, 63.10; H, 4.19; Fe, 12.25; N, 1.30; O, 14.70; P, 4.16. $C_{43}H_{30}Fe_2NO_8P$ (831.4) ber.: C, 62.12, H, 3.63; Fe, 13.44; N, 1.68; O, 15.40; P, 3.73%.

(d) Umsetzung von 3a mit P(OMe)₃ (Synthese von 4d und 6)

Die Darstellung erfolgt analog (a). Eingesetzt werden 1.2 g (2.2 mmol) **3a** und 0.35 g (2.8 mmol) Trimethylphosphit. Beide Produkte werden aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Komplex **4d** bildet violette Kristalle, Komplex **6** ein orangegelbes Pulver. Beide Verbindungen sind in Toluol und Chloroform löslich.

Ausbeuten: **4d** 0.57 g (40%), **6** 0.23 g (14%); Schmp.: **4d** 137 °C; **6** 153 °C (Zers.).

IR (KBr), $\nu(CO)$: **4d** 2026, 1988, 1961, 1941 cm^{-1} ; **6** 1990, 1956, 1921, 1903 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): **4d** 6.65–7.80 (m, Ph), 3.52 (d, Me, $J(PH)$ 11.5 Hz) ppm. **6** 6.78–7.72 (m, Ph), 3.54 (d, Me, $J(PH)$ 11.3 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol): **4d** 177.6 ppm; **6** 178.8 ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): **4d** 215.7, 214.5, 213.2, 211.7 (CO); 150.4 (C(1)); 142.1, 139.9, 130.2, 129.2, 128.2, 127.7, 127.5, 127.2, 127.1, 124.2; 51.9 (d, Me, $J(PC)$ 5 Hz) ppm. Analyse: **4d** Gef.: C, 52.59; H, 3.84; Fe, 16.51; N, 2.19; O, 20.10; P, 4.58. $C_{28}H_{24}Fe_2NO_8P$ (645.2) ber.: C, 52.12, H, 3.75; Fe, 17.31; N, 2.17; O, 19.85; P, 4.80%. **6** Gef.: C, 48.87; H, 4.69; Fe, 14.74; N, 1.81. $C_{30}H_{33}Fe_2NO_{10}P_2$ (741.2) ber.: C, 48.61; H, 4.49; Fe, 15.07; N, 1.89%.

(e) Umsetzung von 3a mit Ph₂PCH₂PPh₂ (Synthese von 7a)

Eine Lösung von 1.1 g (2.0 mmol) **3a** und 1.0 g (2.6 mmol) $Ph_2PCH_2PPh_2$ in 100 ml Toluol wird 24 h bei 20 °C gerührt. Danach wird die dunkelbraune Lösung eingengt und an Kieselgel (15 cm; Toluol) chromatographiert (breite, tiefbraune Zone). Nach dem Einengen im Vakuum wird **7a** aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Schwarzes Kristallpulver, löslich in Toluol und Chloroform; Ausbeute 0.85 g (48%); Schmp. 209 °C (Zers.).

IR (KBr), $\nu(CO)$: 1983, 1947, 1920, 1887 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): 6.63–8.00 (m, Ph), 3.22 (m, CH_2) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol): 48.6 ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 220.2, 213.1 (CO); 151.6 (C(1)); 142.8, 141.4, 139.2, 133.4, 132.7, 132.4, 130.2, 129.8, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.9, 127.7, 127.3, 126.7, 126.4, 126.1, 125.3, 123.9; 36.8 (m, CH_2) ppm. Analyse: Gef.: C, 66.65; H, 4.17; Fe, 12.58; N, 1.57. $C_{49}H_{37}Fe_2NO_4P_2$ (877.4) ber.: C, 67.07; H, 4.25; Fe, 12.73; N, 1.60%.

(f) Umsetzung von 3a mit Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (Synthese von 7b)

Eine Lösung von 0.66 g (1.2 mmol) **3a** in 100 ml Toluol wird mit 0.72 g (1.8 mmol) $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ versetzt und 63 h bei 20 °C gerührt. Nach dem Einengen

wird das erhaltene braune Öl an Kieselgel (15 cm) chromatographiert. Mit Petrol-ether/Toluol (3/1) eluiert man zunächst unumgesetzten Ausgangskomplex und danach mit reinem Toluol Verbindung **7b** als braune Zone. Es wird aus Toluol/Pentan umkristallisiert.

Rotbraunes Kristallpulver, löslich in Toluol und Chloroform; Ausbeute 0.28 g (26%); Schmp. 245 °C (Zers.).

IR (KBr), $\nu(\text{CO})$: 1983, 1947, 1927, 1898 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.48–7.77 (m, Ph); 2.35 (m, CH_2) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): 60.2 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 218.9, 214.8 (CO); 151.4 (C(1)); 142.5, 140.4, 138.3, 137.1, 136.4, 135.5, 132.9, 132.6, 131.0, 129.7, 128.3, 127.0, 126.8, 125.2, 124.1, 122.7; 26.4 (d, $J(\text{PC})$ 22 Hz) ppm. Analyse: Gef.: C, 68.53; H, 4.69; Fe, 12.43; N, 1.58. $\text{C}_{50}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{NO}_4\text{P}_2$ (891.5) ber.: C, 67.36; H, 4.41; Fe, 12.53; N, 1.57%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 203.
- 2 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 339.
- 3 G. Dettlaf, U. Krüerke, N. Kuhn und M. Mirbach, in *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Fe, Organoeisen Compounds, Part C3, Springer-Verlag, Berlin, 1980, S. 24–61; W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 4, S. 548–555.
- 4 F.A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1.
- 5 R.R. Naqvi und P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2053.
- 6 W. Reppe und H. Vetter, *Liebigs, Ann. Chem.*, 582 (1953) 133.
- 7 G. Dettlaf, U. Behrens, T. Eicher und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 203.
- 8 G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 9 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 10 M. Nardelli, *PARST 7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 11 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.
- 12 J. Benecke, R. Drews, U. Behrens, F. Edelmann, K. Keller und H.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C31.