

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen

XXXIV *. $\eta^{4:(2)}$ -5*H*-Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0), ein ungewöhnlicher Elektronenmangel-Komplex **

Cornelius G. Kreiter *, Günther Michael und Jürgen Kaub

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. April 1988)

Abstract

Pentacarbonyltrimethylphosphitechromium(0) (I) reacts with 5*H*-benzocycloheptene (II), in *n*-pentane, upon irradiation with UV light, at 200 K, to give in moderate yield the grass-green $\eta^{4:(2)}$ -5*H*-benzocycloheptenedicarbonyltrimethylphosphitechromium(0) (III) (superscript two in parentheses indicates a weaker bond). The crystal and molecular structure of III has been determined by X-ray diffraction studies. The chromium atom is coordinated to the seven-membered ring. The Cr–C bond distances indicate that there is a distinctly weaker interaction between the metal and the two carbon atoms, which are common to both condensed rings. At 160 K the ^1H NMR spectrum of III corresponds to the molecular structure in the solid state. The temperature dependence of the NMR signals between 160 and 240 K indicates a reversible interchange of III with isomeric $\eta^{4:\text{CH}}$ -5*H*-benzocycloheptenedicarbonyltrimethylphosphitechromium(0) (IV), which is only present in small quantities. At higher temperatures hindered rotation of the $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$ fragment, and finally a 1,5-H shift of H(5-*endo*) within the 5*H*-benzocycloheptene ligand are observed. The barriers of activation for the three independent processes were found to be $\Delta G_{220}^\ddagger = 37.6$, $\Delta G_{280}^\ddagger = 57.8$ and $\Delta G_{320}^\ddagger = 61.1$ kJ mol $^{-1}$.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (I) reagiert bei UV-Bestrahlung bei 200 K in *n*-Pentan mit 5*H*-Benzocyclohepten (II) in brauchbarer Ausbeute zum grasgrünen $\eta^{4:(2)}$ -5*H*-Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (III)

* XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

(die eingeklammerte 2 in der Haptizitätsangabe soll eine schwächere Bindung zum Ausdruck bringen). Die Kristall- und Molekülstruktur von III wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. Das Chrom ist an den siebengliedrigen Ring koordiniert. Aufgrund der Cr–C-Abstände besteht eine beträchtlich schwächere Wechselwirkung zwischen dem Zentralmetall und den zwei Kohlenstoffatomen, die beiden kondensierten Ringen gemeinsam sind. Bei 160 K entspricht das ^1H -NMR-Spektrum von III der Molekülstruktur im festen Zustand. Zwischen 160 und 240 K zeigt die Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale eine reversible Umwandlung von III in ein isomeres $\eta^{4:\text{CH}}$ -5*H*-Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (IV), das jedoch nur in geringer Population vorliegt. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt eine gehinderte Rotation des $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$ -Fragments und schließlich eine 1,5-H-Verschiebung von *endo*-H(5) innerhalb des 5*H*-Benzocyclohepten-Liganden. Die Aktivierungsbarrieren der drei unabhängigen Prozesse wurden zu $\Delta G^\ddagger_{220} = 37.6$, $\Delta G^\ddagger_{280} = 57.8$ und $\Delta G^\ddagger_{320} = 61.1$ kJ mol $^{-1}$ gefunden.

Einleitung

Konjugierte Diene mit Methyl- oder Methylengruppen in 1*Z*- und/oder 4*Z*-Stellung wie *Z*-1,3-Pentadien, 1,3-Cyclohexadien oder 1,3-Cycloheptadien reagieren photochemisch mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ (L = CO, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) unter Verdrängung von drei CO-Liganden. Die entstehenden $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-dien})]$ -Komplexe sind als Elektronenmangel-Verbindungen anzusehen. Neben der Koordination der Dien-Einheit bildet sich von einer *Z*-ständigen Methyl- oder Methylengruppe eine C–H–Cr-Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung aus. Ursache hierfür ist nach Koordination der Dien-Einheit der Raumbedarf der *Z*-ständigen Gruppen im Bereich eines *o*-facialen Liganden, der durch eine C–H-Bindung verdrängt wird.

Im Gegensatz zu 1,3-Cyclohexadien bildet 1,3-Cycloheptadien ausschließlich $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-1,3-cycloheptadien})]$ -Komplexe (L = CO, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) und es erschien daher lohnend, das koordinative Verhalten von Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs gegenüber Chrom näher zu untersuchen. Da für die $\eta^{4:\text{CH}}$ -

Tabelle 1

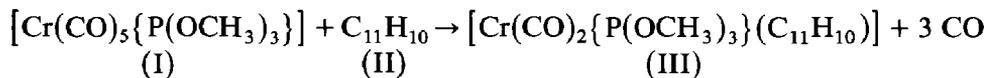
^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopische Daten von $\eta^{4:(2)}\text{-5H}$ -Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (III). Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. i. TMS; ^1H - ^1H -Kopplungskonstantenkursiv, ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten (kursiv, eingeklammert). Messungen in Dimethylether- d_6 (*) bzw. Toluol- d_8

	1	2	3	4	5- <i>endo</i>	5- <i>exo</i>
^1H :	7.47	7.26	7.18	6.90	2.93	2.12
		<i>8.0</i>	<i>6.0</i>	<i>8.0</i>		<i>14.2</i>
	7.38	7.19	7.11	6.83	2.60	2.22
	6.89	6.80	6.66	6.42	2.33	2.00
	6.76	6.76	6.76	6.76	1.66	3.89
^{13}C :	136.08	133.73	129.41	128.63		32.94

Koordination von 1,3-Cycloheptadien neben den beiden konjugierten Doppelbindungen eine Methylengruppe unabdingbar ist, sollte es möglich sein, zwei der drei Methylengruppen durch andere Reste zu ersetzen, ohne das Koordinationsverhalten des C_3H_6 -Fragments entscheidend zu verändern. Diese Bedingung wäre beispielsweise in 1,3,5-Cycloheptatrien, 5*H*-Benzocyclohepten (II) [2] sowie in 1,6-Dihydroheptalen [3] erfüllt. Nun ist schon seit längerem bekannt, daß 1,3,5-Cycloheptatrien mit $[Cr(CO)_6]$ bzw. $[Cr(CO)_5\{P(OCH_3)_3\}]$ (I) photochemisch zu den Komplexen $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_7H_8)]$ [4] bzw. $[Cr(CO)_2P(OCH_3)_3(\eta^6-C_7H_8)]$ [5] reagiert. Analog ergibt 1,6-Dihydroheptalen bei photochemischer Umsetzung mit I unter Abspaltung von drei CO-Liganden die Verbindung $[Cr(CO)_2P(OCH_3)_3(\eta^6-C_{12}H_{12})]$ [6], in der einer der beiden Siebenringe über 6 C-Atome an Chrom koordiniert ist und deren Bindungsverhältnisse denen von $[Cr(CO)_2P(OCH_3)_3(\eta^6-C_7H_8)]$ entsprechen. Dagegen zeigt das Photoprodukt von 5*H*-Benzocyclohepten (II) mit I ungewöhnliche Eigenschaften, worüber im folgenden berichtet wird.

Präparative Ergebnisse

Wird Pentacarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (I) und 5*H*-Benzocyclohepten (II) in *n*-Pentan-Lösung unter intensiver Stickstoff-Spülung bei 200 K bestrahlt, so färbt sich unter CO-Abspaltung die Reaktionslösung intensiv grün.



Das Reaktionsgemisch enthält neben nicht umgesetztem I den grasgrünen Dicarboxyl-Komplex (III) [7], der säulenchromatographisch von I abgetrennt wird. Durch Abkühlen des eingengten Eluats kann III in relativ guten Ausbeuten in kristalliner Form isoliert werden.

NMR-Spektren

Komplex III zeigt über einen weiten Bereich temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren (Fig. 1, Tab. 1). Das Tieftemperatur-Grenzspektrum wird in Dimethylether- d_6 bei 160 K beobachtet. Neben dem Dublett des Trimethylphosphit-Liganden der Intensität 9 treten zehn einfach strukturierte Signale der Intensität 1 auf. Die vier Protonen des Sechsrings H(1)–H(4) besitzen praktisch gleiche chemische Verschiebungen wie im freien Kohlenwasserstoff [8]. Zwischen δ 4 und 6.5 ppm

6	7	8	9	$P(OCH_3)_3$	T (K)
4.16 (9.0)	5.66	5.99	6.38	3.32 (11.5)	160*
	9.0	6.5	8.5		
4.15	5.64	5.89	6.21	3.40	240*
3.92	5.38	5.51	5.68	3.28	240
4.78	5.44	4.78	3.89	3.31	380
91.96	104.86	96.08	117.37	50.98	200*

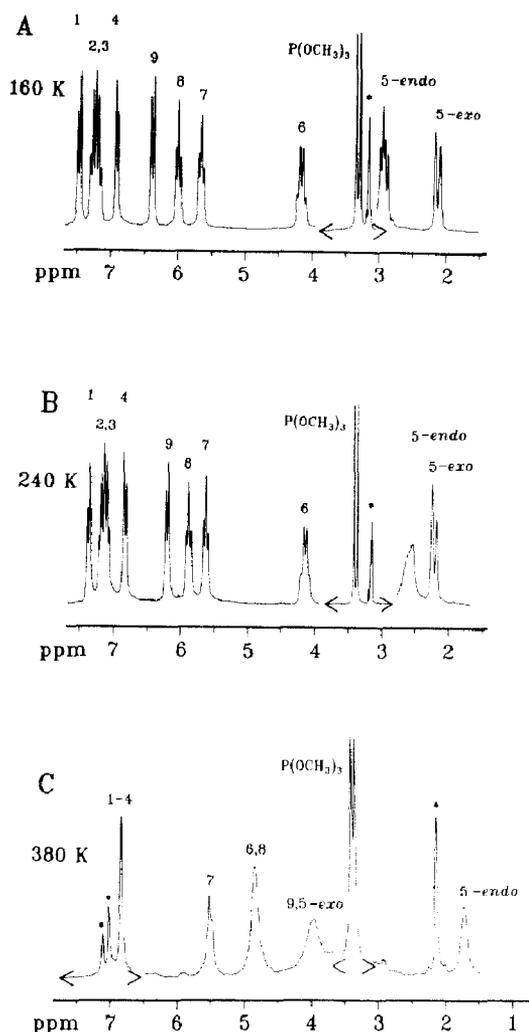


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\eta^{4:(2)}$ -5H-Benzocyclohepten-dicarbonyltrimethylphosphit-chrom(0) (III). A) Bei 160 K in Dimethylether- d_6 , $\star = \text{CD}_3\text{OCD}_2\text{H}$. B) Bei 240 K in Dimethylether- d_6 , $\star = \text{CD}_3\text{OCD}_2\text{H}$. C) Bei 380 K in Toluol- d_8 , $\star = \text{C}_7\text{D}_7\text{H}$, $\langle \dots \rangle =$ Spektralbereich vertikal verkleinert.

erscheinen die Signale der vier olefinischen Protonen H(6)–H(9). Ihre mehr (H(6)) oder weniger ausgeprägte Hochfeldverschiebung (H(7)–H(9)) beweist die Koordination des Siebenrings an das Chromatom. Lediglich das Atom H(6) zeigt eine deutliche ^{31}P - ^1H -Kopplung, was für dessen räumliche Nähe zum Trimethylphosphit-Liganden spricht. Die Signale der Methylenprotonen H(5-endo) und H(5-exo) erscheinen bei δ 2.93 bzw. 2.12 ppm. Die angegebene Zuordnung basiert auf Hetero- und Homo-Entkopplungsexperimenten.

Beim Erwärmen von 160 auf 240 K beobachtet man lediglich am Signal von H(5-exo) deutliche Veränderungen. Es verbreitert sich, verschwindet infolge starker Verbreiterung scheinbar bei 200 K und tritt bei Temperaturerhöhung auf 240 K noch leicht austauschverbreitert nach höherem Feld verschoben auf. Ein Signal, das mit dem von H(5-endo) im Austausch stehen könnte, wird nicht beobachtet. Im genannten Bereich ist die Temperaturabhängigkeit der übrigen Signale wenig ausgeprägt, doch werden alle verbreitert sowie meist hochfeldverschoben.

Bei weiterer Temperaturerhöhung in Toluol- d_8 zeigen alle Signale, mit Ausnahme des von H(5-*endo*) und H(7), ausgeprägte Formänderungen. Man erkennt ein paarweises Zusammenfallen der Signale von H(5-*exo*)-H(9), H(6)-H(8), H(1)-H(4) und H(2)-H(3). Da die beiden letztgenannten Signal-Paare den gleichen Schwerpunkt besitzen, ergeben sie bei 380 K nur noch ein Signal. Das Signal von H(5-*endo*) wird weiter nach höheren Feldern verschoben, ohne daß sich die Halbwertsbreite nennenswert ändert. Das Hochtemperatur-Grenzspektrum ist bei 380 K noch nicht vollständig erreicht, doch ist an den zusammengefallenen, teilweise noch austauschverbreiterten Signalen eine scheinbare C_s -Symmetrie für III klar zu erkennen.

Komplex III zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (s. Experimenteller Teil) zwischen 150 und 360 K nur ein Signal, entsprechend dem Trimethylphosphit-Liganden. Dieses erfährt bei Temperaturerhöhung bis 260 K und ab 300 K eine lineare Hochfeldverschiebung. Zwischen den genannten Temperaturen nimmt die Hochfeldverschiebung stärker zu. Gleichzeitig durchläuft das Signal eine maximale Verbreiterung bei etwa 280 K.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von III (Tab. 1) wurde bei 200 K in Dimethylether- d_6 aufgenommen. Aufgrund der geringen Stoffmenge können weder die Signale der quartären C-Atome C(10), C(11) noch die der CO-Liganden beobachtet werden. Die olefinischen Signale sind nur wenig hochfeldverschoben. Die beobachteten Werte für C(6) bis C(9) stimmen besser mit denen von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^4\text{-CH-C}_7\text{H}_9)]$ [9] als mit denen von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ [5] überein. C(5) und C(9) erscheinen relativ stark tieffeldverschoben, was auf den Ringstromeffekt des anelierten Benzolrings zurückzuführen ist, dessen ^{13}C -NMR-Signale im typischen Aromaten-Bereich erscheinen.

Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^{4:(2)}\text{-C}_{11}\text{H}_{10})]$ (III)

$\eta^{4:(2)}$ -1,5*H*-Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (III) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/n$, a 861.0(2), b 1081.0(4), c 1844.6(5)

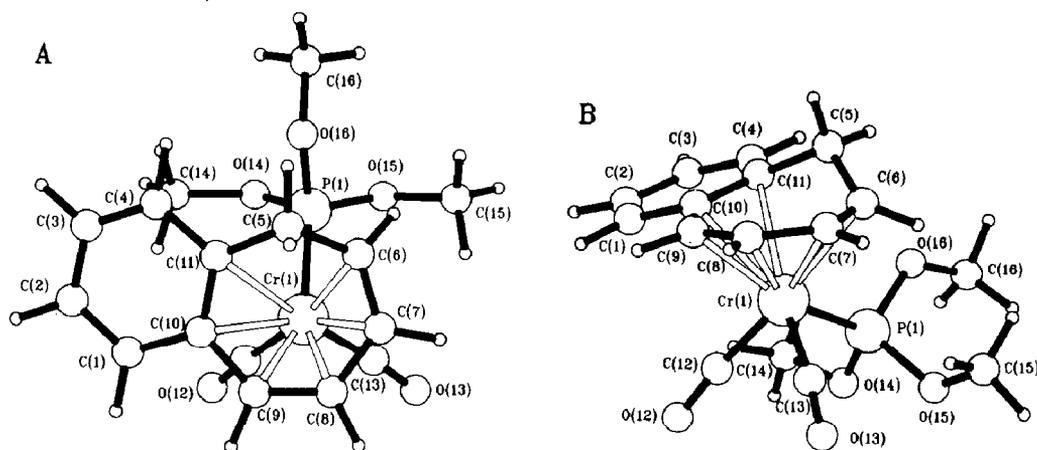


Fig. 2. Molekülstruktur von $\eta^{4:(2)}$ -5*H*-Benzocyclohepten-dicarbonyltrimethylphosphit-chrom(0) (III). A) Projektion senkrecht zur Ebene C(6)-C(7)-C(8). B) Projektion nach Drehung -12° um x -, 70° um y - und 32° um z -Achse.

Tabelle 2

Lageparameter der Atome von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^{4:(2)}\text{-C}_{11}\text{H}_{10})]$ (III) mit isotropen Temperaturfaktoren (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Cr(1)	0.1862(2)	0.1807(1)	0.9331(1)	0.041(1)
P(1)	0.2650(3)	0.1841(2)	0.8212(1)	0.039(1)
O(12)	-0.0935(7)	0.0301(6)	0.8717(3)	0.074(2)
O(13)	0.2921(8)	-0.0778(5)	0.9580(3)	0.065(2)
O(14)	0.1474(7)	0.1431(5)	0.7480(3)	0.052(2)
O(15)	0.3935(7)	0.0844(4)	0.8069(2)	0.046(2)
O(16)	0.3364(7)	0.3115(5)	0.7981(2)	0.052(2)
C(1)	-0.1438(11)	0.3469(7)	0.9322(4)	0.054(3)
C(2)	-0.2058(11)	0.4147(8)	0.8722(5)	0.071(4)
C(3)	-0.1091(13)	0.4813(9)	0.8339(5)	0.086(4)
C(4)	0.0475(12)	0.4805(8)	0.8564(4)	0.076(3)
C(5)	0.2931(12)	0.4350(8)	0.9474(4)	0.074(4)
C(6)	0.3844(11)	0.3183(8)	0.9670(4)	0.057(3)
C(7)	0.3601(12)	0.2437(7)	1.0245(4)	0.057(3)
C(8)	0.2154(11)	0.2231(7)	1.0507(4)	0.054(3)
C(9)	0.0681(11)	0.2617(7)	1.0179(4)	0.052(3)
C(10)	0.0197(10)	0.3447(7)	0.9581(4)	0.050(3)
C(11)	0.1191(11)	0.4134(7)	0.9203(4)	0.058(3)
C(12)	0.0121(11)	0.0936(7)	0.8964(4)	0.048(3)
C(13)	0.2567(10)	0.0272(7)	0.9490(4)	0.041(3)
C(14)	0.0041(13)	0.2125(9)	0.7279(5)	0.081(4)
C(15)	0.5415(11)	0.0779(8)	0.8548(4)	0.062(3)
C(16)	0.3919(12)	0.3265(9)	0.7287(4)	0.073(3)
H(1)	-0.2212	0.2932	0.9603	0.089
H(2)	-0.3315	0.4157	0.8549	0.089
H(3)	-0.1604	0.5344	0.7863	0.089
H(4)	0.1205	0.5316	0.8248	0.089
H(51)	0.3424	0.4816	0.9048	0.089
H(52)	0.3041	0.4928	0.9956	0.089
H(6)	0.4730	0.2922	0.9346	0.089
H(7)	0.4621	0.1952	1.0530	0.089
H(8)	0.2221	0.1721	1.1015	0.089
H(9)	-0.0273	0.2218	1.0414	0.089
H(141)	-0.0624	0.1756	0.6784	0.089
H(142)	-0.0650	0.2078	0.7720	0.089
H(143)	0.0331	0.3083	0.7192	0.089
H(151)	0.6118	0.0053	0.8365	0.089
H(152)	0.6019	0.1648	0.8541	0.089
H(153)	0.5214	0.0581	0.9100	0.089
H(161)	0.4348	0.4203	0.7248	0.089
H(162)	0.4859	0.2627	0.7252	0.089
H(163)	0.2964	0.3106	0.6842	0.089

pm; β 99.24(2)° [7]. Zwei Projektionen der Molekülstruktur sind in Fig. 2 dargestellt, die Ortskoordinaten sowie die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in den Tab. 2 und 3 angegeben.

Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, ist das Zentralmetall an die konjugierte Dien-Einheit des Siebenrings, C(6) bis C(9), und an die Atome C(10) und C(11), die beiden Ringen gemeinsam sind, gebunden. Die sechs sp^2 -Kohlenstoffatome besetzen

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^{4:(2)}\text{-C}_{11}\text{H}_{10})]$ (III). M(67), M(89) und M(11) sind die Mitten der Bindungen C(6)–C(7), C(8)–C(9) und C(10)–C(11)

Cr(1)–P(1)	227.4(2)	C(1)–C(10)	141.2(14)
Cr(1)–C(6)	227.4(10)	C(2)–C(3)	137.8(14)
Cr(1)–C(7)	217.7(8)	C(3)–C(4)	134.6(17)
Cr(1)–C(8)	219.2(4)	C(4)–C(11)	143.6(8)
Cr(1)–C(9)	218.1(8)	C(5)–C(11)	151.9(11)
Cr(1)–C(10)	237.1(8)	C(5)–C(6)	150.0(12)
Cr(1)–C(11)	258.3(7)	C(6)–C(7)	137.5(9)
Cr(1)–M(67)	211.7(9)	C(7)–C(8)	142.4(15)
Cr(1)–M(89)	207.5(6)	C(8)–C(9)	137.9(14)
Cr(1)–M(11)	237.9(8)	C(9)–C(10)	143.1(8)
Cr(1)–C(12)	180.7(9)	C(10)–C(11)	140.1(12)
Cr(1)–C(13)	177.5(7)	C(12)–O(12)	117.2(11)
P(1)–O(14)	161.5(5)	C(13)–O(13)	118.0(9)
P(1)–O(15)	159.9(5)	C(14)–O(14)	144.1(13)
P(1)–O(16)	159.7(5)	C(15)–O(15)	143.1(11)
C(1)–C(2)	136.3(8)	C(16)–O(16)	144.6(8)
P(1)–Cr(1)–C(12)	91.1(4)	O(15)–P(1)–O(16)	103.5(3)
P(1)–Cr(1)–C(13)	91.2(4)	P(1)–O(14)–C(14)	117.8(5)
P(1)–Cr(1)–M(67)	100.2(4)	P(1)–O(15)–C(15)	120.2(5)
P(1)–Cr(1)–M(89)	159.4(4)	P(1)–O(16)–C(16)	122.0(5)
P(1)–Cr(1)–M(10)	102.6(3)	C(2)–C(1)–C(10)	121.5(9)
C(12)–Cr(1)–C(13)	79.4(6)	C(1)–C(2)–C(3)	121.0(1)
C(12)–Cr(1)–M(67)	168.7(6)	C(2)–C(3)–C(4)	120.0(1)
C(12)–Cr(1)–M(89)	104.0(5)	C(3)–C(4)–C(11)	122.0(1)
C(12)–Cr(1)–M(11)	99.0(5)	C(6)–C(5)–C(11)	113.6(8)
C(13)–Cr(1)–M(67)	100.4(5)	C(5)–C(6)–C(7)	122.8(8)
C(13)–Cr(1)–M(89)	105.0(5)	C(6)–C(7)–C(8)	127.1(8)
C(13)–Cr(1)–M(11)	166.1(5)	C(7)–C(8)–C(9)	126.6(7)
M(67)–Cr(1)–M(89)	65.0(5)	C(8)–C(9)–C(10)	131.5(8)
M(67)–Cr(1)–M(11)	78.5(5)	C(1)–C(10)–C(9)	115.0(8)
M(89)–Cr(1)–M(11)	61.8(5)	C(1)–C(10)–C(11)	118.5(8)
Cr(1)–C(12)–O(12)	175.0(11)	C(9)–C(10)–C(11)	126.2(9)
Cr(1)–C(13)–O(13)	175.0(11)	C(4)–C(11)–C(5)	117.6(9)
O(14)–P(1)–O(15)	91.9(3)	C(4)–C(11)–C(10)	117.0(1)
O(14)–P(1)–O(16)	103.4(3)	C(5)–C(11)–C(10)	124.5(8)

paarweise formal drei, die beiden CO- und der Trimethylphosphit-Ligand ebenfalls drei faciale Positionen in einer quasi-oktaedrischen Koordinationssphäre am Chrom. Wie in $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^6\text{-1,3,5-C}_7\text{H}_8)]$ [5], nimmt der Donorligand die *e*-Position ein. Auffällig sind die deutlich unterschiedlichen Bindungslängen des Chroms zu den sechs π -koordinierten C-Atomen. Für die Dien-Einheit findet man Cr–C-Abstände von durchschnittlich 221 pm, zu C(10) bzw. C(11) sind diese dagegen mit 237.5(8) bzw. 259.0(9) pm stark aufgeweitet. Die C–C-Bindungslängen des Benzolrings messen im Mittel 138.9 pm und alternieren maximal um ± 4.7 pm. Für C(6) bis C(11) beträgt der Mittelwert 140.2 pm, die maximale Abweichung ± 2.9 pm.

C(6) bis C(10) spannen eine Ebene auf, aus der die Atome nur wenig ausgelenkt sind (± 4.1 pm). Das Methylen-Kohlenstoffatom C(5) ist aus dieser Ebene um

52.4° von Chrom abgewinkelt (76.5 pm). Die Ebene des annelierten Benzolrings C(1)–C(4), C(10), C(11) (± 1.0 pm) schließt mit der erstgenannten einen Diederwinkel von 167.0° ein.

Diskussion

5*H*-Benzocyclohepten (II) enthält die Strukturelemente des Benzols, 1,3-Cycloheptadiens und 1,3,5-Cycloheptatriens und bietet als potentieller Ligand somit verschiedene Koordinationsmöglichkeiten, die teilweise in seinen bislang beschriebenen Komplexen verwirklicht sind. So ist in η^{6-9} -5*H*-Benzocyclohepten-tricarbonyl-eisen [10] und η^{6-9} -5*H*-Benzocyclohepten- η^5 -cyclopentadienyl-kobalt [11,12] der Siebenring als Dien an die 14-Elektronen-Fragmente $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ bzw. $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ koordiniert. Im thermisch aus $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ mit II gebildeten $\eta^{1-4:10,11}$ -5*H*-Benzocyclohepten-tricarbonyl-chrom(0) [13] ist das 12-Elektronen-Fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ an den Benzolring gebunden. Hiervon abweichend werden Kohlenwasserstoffe wie 7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien, die sowohl Benzol- als auch 1,3,5-Cycloheptatrien-Ringe enthalten, bevorzugt über den Siebenring an das $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment koordiniert [14–16]. Im Tricarbonyl- η^6 -benzocycloheptenyl-chromat-Anion, aus $\eta^{1-4:10,11}$ -5*H*-Benzocyclohepten-tricarbonyl-chrom(0) durch Deprotonierung mit Kaliumhydrid erhältlich, wurde entsprechend eine metallotrope Wanderung vom Sechs- zum Siebenring beobachtet [17].

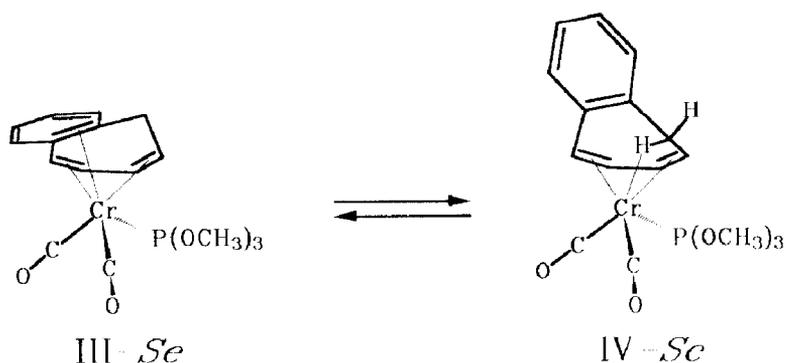
Die Röntgen-Strukturanalyse von III zeigt, daß in diesem Komplex erstmals das 5*H*-Benzocyclohepten über den Siebenring an ein 12-Elektronen-Fragment koordiniert ist. Die gefundenen Cr–C-Abstände liegen für C(6)–C(9) im normalen Bereich, für C(10) und C(11) sind sie jedoch beträchtlich aufgeweitet. Ähnlich aufgeweitete Cr–C-Bindungslängen kennt man von Tricarbonyl-3–6:9,10- η -(13-isopropyliden-tricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9-trien)chrom(0) (243.8(4), 244.6(4) pm) [18] oder Tricarbonyl-2–5:11,12- η -(11-isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0) (241.8(3) bzw. 271.6(3) pm) [19]. Der Schluß, daß die Bindung der Kohlenstoffatome C(10) und C(11) schwächer und das Zentralmetall koordinativ und elektronisch nicht vollständig abgesättigt ist, liegt nahe. Der Grund für die schwächere Bindung von C(10) und C(11) an das Metall ist in deren Zugehörigkeit zum ankondensierten Benzol-Ring zu suchen. Offenbar ist der Energiegewinn durch vollständige π -Bindung der beiden C-Atome an das Metal zu gering, um den dadurch verursachten Verlust der Aromatizität im Benzol-Ring auszugleichen. Naturgemäß liegt III als Enantiomerenpaar vor. Die Angabe der Chiralität (*R*, *S*) bezieht sich auf das Atom C(9), an dem mit abfallender Priorität die Atome Cr(1), C(10), C(8) und H(9) gebunden sind. Die in Fig. 2 abgebildete Projektion von III entspricht demnach der *S*-Form.

Die schwache Bindung der aromatischen C-Atome in III ist ungewöhnlich. Meist beobachtet man bei Teilkoordination eines Aromaten an ein Übergangsmetall den weitgehenden Verlust der Delokalisierung der π -Bindungen. In $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^3\text{-benzyl})]$ wird durch Einbeziehung zweier sp^2 -Atome des Benzolrings in das komplexierte Enyl-System eine an den alternierenden C–C-Abständen erkennbare konjugierte Dien-Einheit ausgebildet [20]. Vergleichbare Effekte werden an den $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Komplexen des *m*- und *p*-Divinylbenzol sowie an den $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Komplexen von 1- und 2-Vinylnaphthalin beobachtet [21–24].

In den Benzol-Komplexen $\{[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ [25] oder $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}\eta^{2:2:2}\text{-C}_6\text{H}_6)]$ [26], in denen jeweils nur zwei benachbarte C-Atome an ein Metall koordiniert sind, alternieren die C–C-Bindungsabstände als Folge der festen Metall–Benzol-Bindung ebenfalls stark. Die Alternanz der C–C-Bindungen in III ist dagegen nur andeutungsweise zu erkennen. Das Benzolgerüst wird durch die Teilkoordination an das Metall nur wenig beeinflusst, was ebenso wie die Cr–C-Bindungslängen für eine schwache Metall–Aromat-Wechselwirkung spricht.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Strukturdaten von III, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-phenyl-1,3,5-cycloheptatrien})]$ [16], $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-naphthalin})]$ [27] und $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-1,3-cycloheptadien})]$ [9]. Zwar liegen die Kohlenstoffatome C(6) bis C(10) in III in guter Näherung in einer Ebene (± 4.1 pm), was auch bei η^6 -Cycloheptatrien-Komplexen der Fall ist [16], C(11) ist jedoch um 22.7 pm aus dieser Ebene ausgelenkt. Charakteristisch für η^6 -Cycloheptatrien-Komplexe sind relativ lange Abstände zwischen Chrom und C(1), C(6) (231.8(12), 231.0(11) pm) sowie eine deutliche Alternanz der Bindungslängen innerhalb der Trien-Einheit. In III betragen die entsprechenden Cr–C-Bindungslängen 227.7(8) und 259.0(9) pm, sind also einerseits etwas kürzer, andererseits erheblich länger. Eine ähnlich große Abweichung ist für Cr(1)–C(10) mit 237.5(8) gegenüber dem Vergleichswert 220.5(11) pm gegeben. Weiterhin alternieren die C–C-Bindungen nur geringfügig um maximal ± 2.9 pm. Auch in $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-naphthalin})]$ sind die Cr–C-Abstände zu C(1)–C(4) mit im Mittel 220 pm kürzer als zu C(9), C(10) mit 232 pm. In III ist jedoch die Bindungsaufweitung viel ausgeprägter. Überraschend gut stimmen dagegen die Cr–C-Abstände von C(6)–C(10) in III mit denen in $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10})]$ [9] überein. Die Strukturparameter von III sprechen mithin für eine engere Verwandtschaft mit $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10})]$ als mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$.

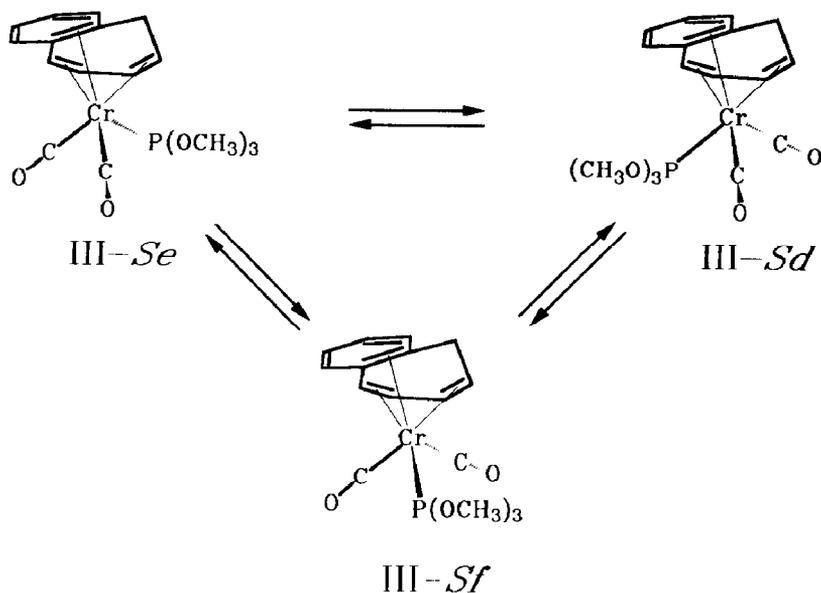
Ungewöhnlich ist die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von III, die drei verschiedene Ligandbewegungen erkennen lassen. Bei 160 K korreliert das ^1H -NMR-Spektrum von III mit der Molekülstruktur im festen Zustand. Erhöht man die Meßtemperatur von 160 auf 240 K, so ändert sich lediglich die Form des Signals von H(5-endo). Gleichzeitig wird es nach höheren Feldstärken verschoben. Dieser Befund ist mit einer gehinderten Umwandlung zweier Diastereomere zu erklären, von denen eines nur in geringer Population vorliegt und ein stark hochfeldverschobenes Signal für H(5-endo). Eine stark hochfeldverschobene Resonanz für H(5-endo) wäre für ein Bindungsisomeres von III, $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_{11}\text{H}_{10})]$ (IV), mit einer 2-Elektronen-3-Zentren-Cr–H–C-Bindung anstelle der schwachen Koordination von C(10) und C(11), zu erwarten. Alle übrigen Protonen von IV sollten dagegen ähnliche chemische Verschiebungen wie in III aufweisen. Bei 160 K ist zwar die Population an IV zu klein, um eine direkte Beobachtung zu ermöglichen, doch ist mit einem Anstieg der Population mit zunehmender Temperatur zu rechnen. Oberhalb 160 K reicht die Population von IV aus, um die beobachteten Signaländerungen an H(5-endo) zu bewirken. Nimmt man für H(5-endo) in IV eine chemische Verschiebung wie in $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10})]$ von -11 ppm an, so kann aus der Hochfeldverschiebung des ausgemittelten Signals von H(5-endo) der beiden Formen ein Populationsverhältnis von 0.98/0.02 bei 240 K errechnet werden. Aus der Signalverbreiterung ergibt sich für die gehinderte Umwandlung von III in IV eine Freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{220}^\ddagger = 37.6$ kJ mol $^{-1}$ [28].



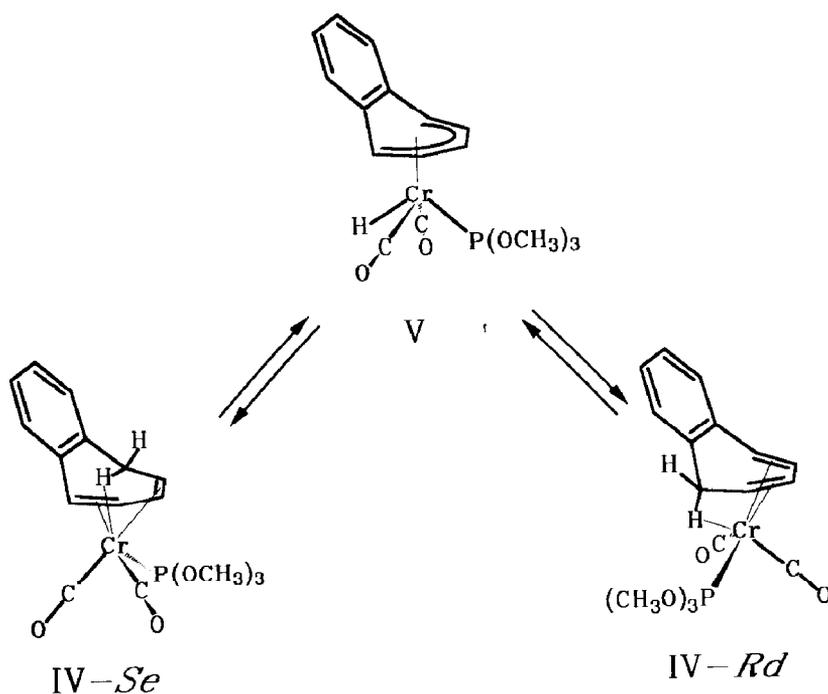
Modellbetrachtungen zeigen, daß der 5*H*-Benzocyclohepten-Ligand, bedingt durch die Koordination von C(6)–C(9) und die Einbeziehung von C(5), C(9) in die Ebene des Benzolrings, nur zwei Halbsessel-Konformationen annehmen kann. In III liegen C(6)–C(10) nahezu in einer Ebene, aus der C(5), C(11) abweichen. In IV wird dagegen von C(5)–C(9) eine Ebene aufgespannt, aus der C(10) und C(11) abgewinkelt sind. Die gegenseitige Umwandlung der beiden Formen hat eine Inversion des Siebenrings und den Bindungswechsel des Chroms von C(10), C(11) zu C(5), H(5-*endo*) zur Folge. Die relative Lage des [Cr(CO)₂{P(OCH₃)₃}]-Fragments zum Kohlenstoffgerüst ändert sich bei dieser Ligandbewegung nur wenig.

Auch die Temperaturabhängigkeit des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums zwischen 200 und 360 K ist auf einen gehinderten Austausch mit Isomeren in geringer Population, die zu höheren Feldern verschobene ³¹P-NMR-Signale besitzen, zurückzuführen. Für jedes der diastereomeren Enantiomerenpaare III und IV sind drei Stereoisomere (*d*, *e*, *f*) denkbar, die sich in der relativen Stellung des Phosphit- zum 5*H*-Benzocyclohepten-Liganden unterscheiden. Die angegebene stereochemische Bezeichnung basiert auf der willkürlichen Festlegung, daß C(6)–C(9) die Positionen *b*, *c*, und C(10), C(11) bzw. C(5), H(5-*endo*) die Position *a* des Koordinationsoktaeders besetzen. Es liegt nahe, die Temperaturabhängigkeit des ³¹P-NMR-Signals mit einer *d*–*e*–*f*-Isomerisierung zu erklären, für die aus der Signalverbreiterung bei 280 K eine freie Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{280}^{\ddagger} = 57.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt wurde [28]. Ähnliche Isomerisierungen mit vergleichbaren Aktivierungsbarrieren konnten an [Cr(CO)_{3-n}L_n(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)-Komplexen (L = P(CH₃)₃, As(CH₃)₃, P(OCH₃)₃; *n* = 1, 2) beobachtet werden [5].

Bei 380 K zeigt III/IV scheinbar C_s-Symmetrie mit ausgemittelten Signalen für die Protonenpaare H(1)–H(4), H(2)–H(3), H(5-*exo*)–H(9), H(6)–H(8). Lediglich H(5-*endo*) und H(7) liegen tatsächlich oder zeitlich ausgemittelt auf der Spiegelebene. Die beobachtete C_s-Symmetrie beweist eine rasche Enantiomerisierung durch 1,5-*H*-Verschiebung von H(5-*endo*) nach C(9) bei gleichzeitiger *d*–*e*–*f*-Isomerisierung, d. h. Rotation des [Cr(CO)₂{P(OCH₃)₃}]-Fragments gegen den 5*H*-Benzocyclohepten-Liganden. Die freie Aktivierungsenthalpie der 1,5-*H*-Verschiebung beträgt $\Delta G_{320}^{\ddagger} = 61.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie die der *d*–*e*–*f*-Isomerisierung. Die 1,5-*H*-Verschiebung sollte über [Cr(CO)₂{P(OCH₃)₃}](η^4 :^{CH}-5*H*-benzocyclohepten)] (IV) erfolgen, in welchem die Bindung C(5)–H(5-*endo*) aktiviert ist. Als Intermediat ist ein durch oxidative



Addition der C-H-Bindung an das Chrom gebildetes $[\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\text{H})(\eta^5\text{-benzocycloheptenyl})]$ (V) wahrscheinlich. Die Aktivierung der 1,5-H-Verschiebung durch das Chrom ist beträchtlich, zumal wenn man die im Vergleich zu unsubstituiertem und 7-monosubstituiertem 1,3,5-Cycloheptatrien [29–31] anomal hohe Aktivierungsenergie des freien 5H-Benzocycloheptens mit $E_a = 179.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ berücksichtigt [32].



An Komplex III ist zu ersehen, daß die sterischen und elektronischen Gegebenheiten von Kohlenwasserstoff-Liganden die Bindung zum Metall in mitunter unerwarteter Weise modifizieren können. Bekannte, einfache Bindungsmodelle können daher zur Vorhersage des koordinativen Verhaltens ungesättigter Kohlenwasserstoffe nur mit Vorsicht angewandt werden.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, um Sauerstoff- und Wasserausschluß zu gewährleisten, unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder P_4O_{10} getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Zur Chromatographie wurde Kieselgel (Merck, Darmstadt, 0,2–0,5 mm) verwendet, welches 6 h bei 433 K im Hochvakuum ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt wurde.

Die photochemische Reaktion wurde in einer aus drei coaxialen Duranglas-Röhren bestehenden Bestrahlungsapparatur durchgeführt. Im äußeren Hohlraum wird die Reaktionslösung (300 ml), im inneren eine Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 der Quarzlampen GmbH Hanau, Intensitätsmaxima bei 366, 405, 436, 546 und 577 nm) eingebracht. Durch die Kammer zwischen Lampengehäuse und Reaktionsraum kann gekühltes Methanol zur Temperierung gepumpt werden. Kurz oberhalb des Bodens des Reaktionsraumes ist eine D_4 -Fritte eingeschmolzen, durch die während der Bestrahlung mit 0,2 bar Überdruck etwa 8 l/min Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. Dadurch wird das photochemisch abgespaltene Kohlenmonoxid rasch aus der Lösung gespült. Bedingt durch die geringe Reaktionstemperatur von 200 K bleibt der Lösungsmittelverlust (n-Pentan) gering.

Das IR-Spektrum wurde mit dem Gitterspektrometer Modell 297 (Perkin-Elmer) im Bereich von $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ an einer n-Pentan-Lösung aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker) bei 200. MHz (^1H), 81.011 MHz (^{31}P) und 50.28 MHz (^{13}C) gemessen. Als Lösungsmittel dienten Toluol- d_8 und für die Tieftemperaturmessungen Dimethylether- d_6 .

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden die zeitabhängigen NMR-Spektren berechnet und visuell mit den experimentellen verglichen. Die Spektrensimulation erfolgte mit dem Rechen-Programm D-NMR-5 [28] auf einer Telefunken-Rechenanlage TR 440 am Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern.

Die Verbindungen Pentacarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (I) [33,34], 5H-Benzocyclohepten (II) [2] und Dimethylether- d_6 [35] wurden nach Literaturverfahren dargestellt. Alle übrigen Reagentien waren handelsübliche Präparate.

$\eta^{4:(2)}$ -5H-Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (III)

Eine Lösung von 300 mg $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (I) und 0,5 ml 5H-Benzocyclohepten (II) in 300 ml n-Pentan wird bei 200 K 80 min lang mit einer UV-Lampe bestrahlt. Nach Einengen der Reaktionslösung verbleibt ein dunkelgrüner Rückstand, der in CH_2Cl_2 gelöst und an Kieselgel bei 233 K chromatographiert wird. Nicht umgesetztes $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ wird mit 100 ml CH_2Cl_2 abgetrennt, $\eta^{4:(2)}$ -5H-Benzocyclohepten-dicarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0) (III) wird mit einem 3/1-n-Pentan/Ether-Gemisch eluiert. Die III enthaltende Fraktion wird bei

233 K zur Trockene gebracht und der Rückstand aus 2 ml n-Pentan und 0.3 ml Ether umkristallisiert. III fällt in Form grasgrüner Kristalle an. Ausbeute 26% (bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$). Gef.: C, 49.30; H, 4.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{CrPO}_5$ (374.30) ber.: C, 51.34; H, 5.12%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 211.57 (150 K, CD_3OCD_3), 208.92 (240 K, CD_3OCD_3), 210.87 (240 K, C_7D_8), 207.18 (360 K, C_7D_8). IR: $\nu(\text{CO})$ 1930s, 1860s cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse von $\eta^{4:(2)}$ -5H-Benzocyclohepten-dicarbonyltrimethylphosphit-chrom(0) (III)

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{CrPO}_5$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit den Zellkonstanten a 861.0(2), b 1081.0(4), c 1844.6(5) pm, $\beta = 99.24(2)^\circ$, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}}$ 1.46 g cm^{-3} . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) im ω - 2θ -Scan-Betrieb ($4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung an einem Kristall mit den Dimensionen $0.16 \times 0.36 \times 0.10$ mm bei 293 K gesammelt. Aus den 2509 gemessenen Reflexen resultieren nach der Datenreduktion 1282 unabhängige Reflexe mit $F_0^2 < 2.0\sigma(F_0^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0.060$, $R_w = 0.046$ verfeinert.

Strukturdatenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53164, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, Chem. Ber., 119 (1986) 1994.
- 2 W. Metzner und K. Morgenstern, Angew. Chem., 80 (1968) 366; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7 (1968) 379.
- 3 L.A. Paquette, A.R. Browne, E. Chamot und J.F. Blount, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 643.
- 4 P.L. Pauson und K.H. Todd, J. Chem. Soc. (London) C, (1970) 2315.
- 5 M. Djazayeri, C.G. Kreiter, H.M. Kurz, M. Lang und S. Özkar, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1238.
- 6 G. Michael, Dissertation U. Kaiserslautern, 1986.
- 7 C.G. Kreiter, Adv. Organomet. Chem., 26 (1986) 297.
- 8 S.J. Cristol und R. Caple, J. Org. Chem., 31 (1966) 585.
- 9 G. Michael, J. Kaub und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 118 (1985) 3944.
- 10 D.J. Bertelli und J.M. Viebrock, Inorg. Chem., 7 (1968) 1240.
- 11 U. Koelle, Inorg. Chim. Acta, 47 (1981) 13.
- 12 P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel und G. Wilke, Angew. Chem., 94 (1982) 879; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 879.
- 13 T.W. Beall und L.W. Houk, Inorg. Chem., 13 (1974) 2280.
- 14 P.E. Baikie, O.S. Mills, P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, Chem. Commun., (1965) 425.
- 15 P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, J. Chem. Soc., (C) (1967) 1057, 1061.
- 16 P.E. Baikie und O.S. Mills, J. Chem. Soc. (A), (1968) 2704.
- 17 A. Cecon, A. Gambaro und A. Venzo, J. Organomet. Chem., 281 (1985) 221.
- 18 E. Michels, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 118 (1985) 964.
- 19 C.G. Kreiter, E. Michels und J. Kaub, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 722.

- 20 F.A. Cotton und M.D. LaPrade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5418.
- 21 R.E. Davis und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 716.
- 22 R. Victor, R. Ben-Shoshan und S. Sarel, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4257; *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1930.
- 23 J.E. Blackborow, E.R. Eady, E.A. Koerner von Gustorf, A. Scrivanti und O. Wolfbeis, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) C3.
- 24 P. Boudjouk und S. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C13.
- 25 H. Heijden, A.G. Orpen und P. Pasman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1576.
- 26 M.P. Gomez-Sal, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und A.H. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1682.
- 27 V. Kunz und W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1052.
- 28 D.S. Stephenson und G. Binsch, *Quantum Chem. Progr. Exchange*, 10 (1978) 365.
- 29 A.P. ter Borg und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 741.
- 30 T. Nozoe und K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 38 (1965) 665.
- 31 K.W. Egger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3688.
- 32 K. Hashimoto und A. Amano, *Chem. Lett.*, (1975) 721.
- 33 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 34 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 35 H. Strack, *Diplomarbeit T. U. München*, 1973.