

Journal of Organometallic Chemistry, 418 (1991) 219–229
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22046

Reaktionen von Komplexliganden

XLIV *. Tetracarbonyl-Aminocarben-Komplexe des Chroms: Synthese und Anellierung zu koordinierten Iminoindanen

Karl Heinz Dötz * und Alexander Rau

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
W-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Mai 1991)

Abstract

The aminolysis of *cis*-tetracarbonyl[methoxy(1-methoxy-2-phenyl)carbene]chromium(0) leads to the corresponding aminocarbene chelate complexes. In addition, *cis*-tetracarbonyl(amine)carbene complexes are formed resulting from ring opening. The product distribution is found to correlate with the basicity of the amine used. Both types of aminocarbene complexes react with alkynes such as butyne-2 to give metal-stabilized iminoindanes.

Zusammenfassung

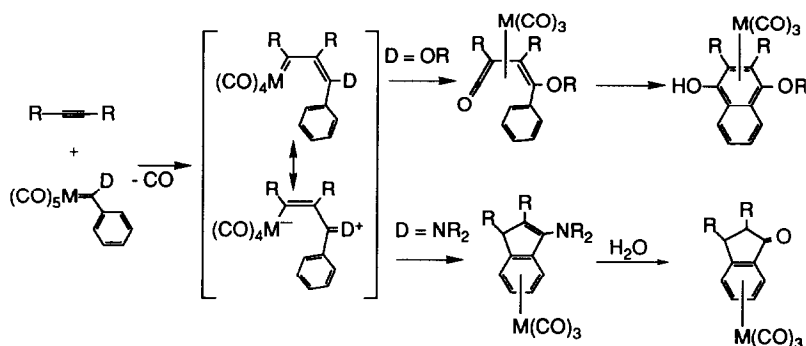
Die Aminolyse von *cis*-Tetracarbonyl[methoxy(1-methoxy-2-phenyl)carben]chrom(0) führt unter Erhaltung des Chelatrings zu den analogen Aminocarben-Komplexen. Daneben werden als Ringöffnungsprodukte *cis*-Tetracarbonyl(amin)carben-Komplexe gebildet. Die Produktzusammensetzung korreliert mit der Basizität des eingesetztenamins. Beide Aminocarben-Komplextypen reagieren mit Alkinen wie Butin-2 zu metallstabilisierten Iminoindanen.

Einleitung

Anellierungsreaktionen von Alkoxy-carben-Komplexen mit Alkinen unter Verknüpfung des Alkins, eines CO-Moleküls und des Carbenliganden haben sich als außerordentlich nützlich für die regioselektive Synthese chinoider und hydrochinoider Ringsysteme erwiesen [2]. Analoge Reaktionen von Aminocarben-Komplexen verlaufen im allgemeinen ohne CO-Einbau, was auf die besseren Donoreigenschaften des Aminosubstituenten zurückgeführt wird, die offenbar eine

* XLIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Carbonylierung der Alkenylcarben-Zwischenstufe erschweren. Als weitere Konsequenz der verstärkten Metall-CO-Bindung in Aminocarben-Komplexen erfordern diese höhere Reaktionstemperaturen (90–125°C), da als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Carbenanellierung die CO-Eliminierung aus dem Pentacarbonyl-Komplex erkannt wurde [3].

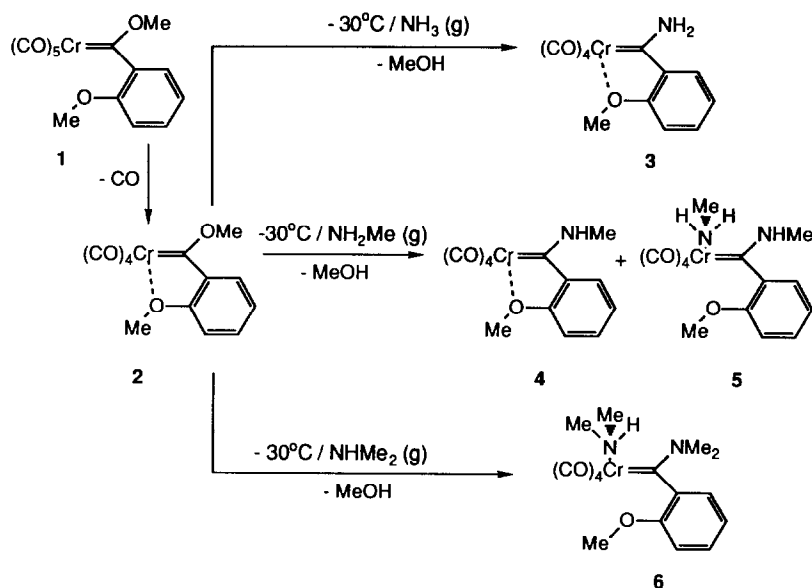


Mit Hilfe chelatisierter Alkoxy-carben-Komplexe [4] ist es gelungen, die CO-Eliminierung von den nachfolgenden C-C-Verknüpfungsreaktionen abzukoppeln und so Anellierungsreaktionen unter besonders milden Bedingungen effizient durchzuführen [5]. Wir versuchten daraufhin, auch Aminocarben-Komplexe durch Chelatisierung zu aktivieren.

Synthese von Tetracarbonyl-Aminocarben-Komplexen

Bei der Synthese von Tetracarbonyl-Alkoxy-carben-Komplexen hat sich die thermische Decarbonylierung der Pentacarbonyl-Analoga bewährt [4]. Erste Versuche, Pentacarbonyl-Aminocarben-Komplexe nach dieser Methode durch Erwärmen in Donorlösungsmitteln wie THF oder Di-n-buthylether in ihre chelatisierten Analoga (z.B. 3 oder 4) zu überführen, zeigten jedoch keinen Erfolg. Dagegen liefert die photochemisch induzierte Decarbonylierung von Pentacarbonyl[amino(1-methoxy-2-phenyl)carben]chrom—allerdings in nur mäßigen Ausbeuten—den Chelatcarben-Komplex 3. Als alternativer Zugang zu reaktiven Tetracarbonyl-Aminocarben-Komplexen erwies sich nun die Aminolyse des Alkoxy-carben-Chelats 2, das durch thermische Festkörper-Decarbonylierung der Pentacarbonylverbindung 1 im Hochvakuum fast quantitativ erhalten werden kann. Die Tieftemperaturaminolyse führt ausschließlich zu Tetracarbonyl-Aminocarben-Komplexen. In Abhängigkeit von der Basizität des eingesetzten Amins bleibt der im Edukt bereits vorgebildete Chelatring in den Produkten erhalten oder es entstehen Ringöffnungsprodukte, in denen die Koordinationslücke am Metall durch überschüssiges Amin besetzt ist.

So reagiert 2 mit Ammoniak ausschließlich zum Chelat-Komplex 3; mit der stärkeren Base Dimethylamin wird dagegen allein das Ringöffnungsprodukt 6 erhalten. Monomethylamin, das eine Mittelstellung einnimmt, reagiert mit 2 sowohl unter Erhaltung des Chelatrings zu 4 als auch unter Ringöffnung zu 5. Das Verhältnis von 4 : 5 beträgt 4 : 3, wobei 5 aus *E*- und *Z*-Isomeren—bedingt durch den π -Bindungsanteil der Carbenkohlenstoff-Stickstoffbindung—besteht (Iso-



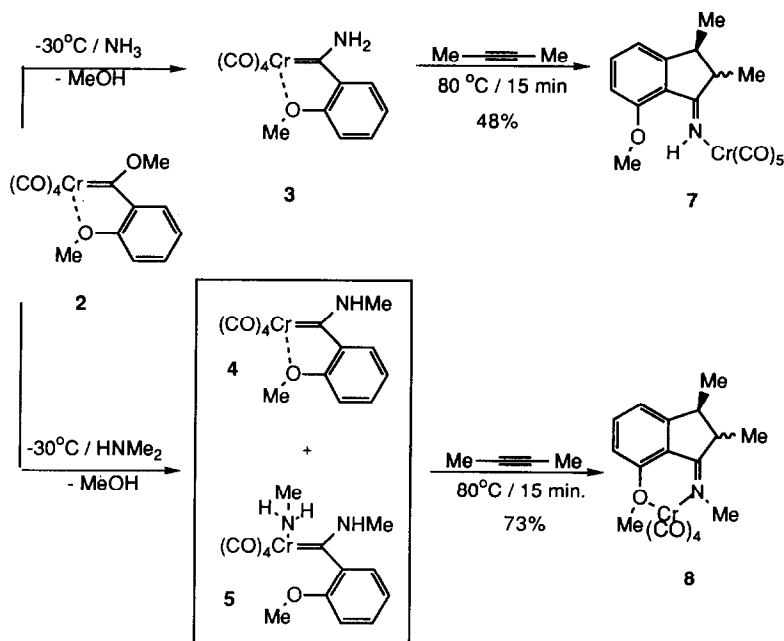
merenverhältnis 3 : 1). Die zwischen -78 und -30°C durchgeführten Reaktionen benötigen einen mindestens dreifachen Überschuß des eingesetztenamins, wobei kein Zusammenhang zwischen dem verwendeten Überschuß (3–10 Molequivalente) und der gefundenen Produktzusammensetzung erkennbar ist. Die in Lösung sehr thermolabilen Komplexe erlauben nur im Falle des NH_2 -Komplexes **3**, der nach Kristallisation in Form orangener Nadeln anfällt und im festen Zustand über längere Zeit gelagert werden kann, eine vollständige analytische Charakterisierung. Die Komplexe **4–6** konnten dagegen nur spektroskopisch charakterisiert werden.

Anellierung der Tetracarbonyl-Aminocarben-Komplexe

Die Carbenanellierung der Tetracarbonyl-Aminocarben-Komplexe kann durch Erwärmen der *in situ* dargestellten Verbindungen in Gegenwart eines Alkins induziert werden.

Dazu werden die durch Aminolyse von **2** bei -30°C in Acetonitril dargestellten Komplexe **3** bzw. das Gemisch **4/5** im Hochvakuum bei dieser Temperatur von überschüssigem Amin befreit und sofort nach Zugabe von Butin-2 10 min auf 85°C erhitzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man die komplexierten Iminoindane **7** und **8**. Beide Verbindungen fallen als *cis/trans*-Isomere bezüglich der Methylsubstituenten des Indanrings an (Isomerenverhältnis *cis/trans* = 1/10).

Bisher wurden bei der *intermolekularen* Anellierung von Aminocarben-Komplexen mit Alkinen stets Ketone [6], Allylamine [7,8] oder Enamine [7] isoliert. Nachdem bereits die *intramolekulare* Variante dieser Reaktion zu cyclischen Iminen führte [9], wird nun auch die Bildung von Ketonen über eine während der chromatographischen Aufarbeitung erfolgende Hydrolyse von Imin-Zwischenstufen durch die Isolierung der Komplexe **7** und **8** verständlich, in denen die hydrolyseempfindliche und zur spontanen Polymerisation [10] neigende Iminfunktion



durch Koordination an ein Übergangsmetall stabilisiert ist [11,12]. Da zudem die Elektrophilie des Iminkohlenstoffatoms dadurch noch verstärkt wird [13], eröffnen sich Perspektiven zur weiteren Funktionalisierung der Anellierungsprodukte.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe 3–6 zeigen die für *cis*-Tetracarbonyl-Komplexe der Symmetriegruppe C_{2v} zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. Dabei unterscheiden sich die Absorptionsfrequenzen der Chelatkomplexe 3 und 4 nur geringfügig von denen der Ringöffnungsprodukte 5 und 6. Im Vergleich zu den Absorptionen des Alkoxy-carben-Komplexes 2 sind erwartungsgemäß alle CO-Banden bathochrom verschoben. Die größte Verschiebung zeigt die B_2 -Bande, welche am aussagekräftigsten die Natur des koordinierten Liganden beschreibt, da sie Schwingungen der *trans*-ständigen Liganden repräsentiert. Entsprechend sind die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenzen der in Lösung nebeneinander vorliegenden Komplexe 4 und 5 nur in der B_2 -Bande zu unterscheiden. Die IR-Daten der Komplexe 2–6 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Mit Ausnahme der B_1 -Bande, die bisher nicht beobachtet werden konnte [11,12,14], entsprechen Anzahl und Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden der Verbindung 7 denen der bisher bekannten Pentacarbonylchrom-Imin-Komplexe. Der Ketimin-Komplex 8 zeigt die für Verbindungen des Typs $\text{cis-[Cr(CO)}_4\text{N N]}$ charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen [15–17]. Dabei entsprechen die beobachteten Absorptionsfrequenzen denen anderer Chelatkomplexe des gleichen Typs [13–15]. Die Komplexierung der Iminstickstoffatome hat eine Erniedrigung der C–N-Bindungs-

Tabelle 1

 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen von 2–6 (in CH_2Cl_2 , cm^{-1})

Komplex	A_1^1	A_1^2/B_1^a	B_2
2	2015m	1930vs/br	1870s
3	2011m	1906vs/br	1829s
4/5	2011m	1921vs/br	1849/1835s
6	2010m	1907vs/br	1854s

^a Infolge der linienverbreiternden Wirkung des polaren Lösungsmittels nicht aufgelöst.

ordnung zur Folge. Entsprechend sind die C=N-Valenzfrequenzen bathochrom gegenüber denen der freien Liganden verschoben. Gleichzeitig geht die Intensität dieser Banden infolge der Komplexierung deutlich zurück [17]. Die IR-Spektren von 7 und 8 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

NMR-Spektren

Aufgrund der Thermolabilität der Verbindungen 4–6 wurden diese in deuterierten Lösungsmitteln dargestellt; überschüssiges Amin und bei der Aminolyse entstehendes Methanol wurden im Hochvakuum weitgehend entfernt und die Proben bei -50°C frisch vermessen. Bei dieser Temperatur ist die Rotation der Metallgebundenen Amine um die Chrom-Stickstoff-Bindungsachse eingeschränkt, wodurch die *cis*-ständigen CO-Liganden und die Methylgruppen des Dimethylamins magnetisch anisochron werden. Infolge der Koordination am Metall zeigen die Methoxygruppen in den Chelatkomplexen 3 und 4 eine ausgeprägte Entschirmung. Die NMR-spektroskopischen Daten von 3–6 sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Die relative Konfiguration der beiden Methylgruppen in den Komplexen 7 und 8 konnte mit Hilfe der ^{13}C -spektroskopischen Daten aufgrund des γ -Effekts [18,19] eindeutig bestimmt werden. Daraus ergab sich, daß in beiden Verbindungen das *trans*-Isomer im Überschuß vorliegt (10:1). Durch mehrere Spin-Entkopplungsexperimente konnte zudem die 4J -Kopplungskonstante H_5/NH in 7 zu 1.4 Hz ermittelt werden. Diese Kopplung beweist die *E*-Konfiguration der C=N-Doppelbindung [11], die auch aus sterischen Gründen bevorzugt scheint. Desweiteren wurde auf diese Weise die Kopplung zwischen den cycloaliphatischen Protonen H_4/H_5 in 7 bestimmt, die sich zu 1 Hz für das *cis*-Isomer und zu 6.5 Hz für das *trans*-Isomer ergibt. Durch die Koordination des Metalls am Iminstickstoff

Tabelle 2

 $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Absorptionsfrequenzen von 7 und 8 (in cm^{-1})

Komplex	A_1^1	B_1	E	A_1^2	C=N
7 ^a	2065m	1977w	1929vs	1890s	
7 ^b	2062m		1913vs/br	1879s	1597w
Komplex	A_1^1	B_1	A_1^2	B_2	C=N
8 ^a	2018m	1900vs	1873s	1823s	
8 ^b	2012m	1890sh	1862s	1816s	1611w

^a In CH_2Cl_2 . ^b KBr-Preßling.

Tabelle 3

¹H-NMR-Spektren der Komplexe 3–6 (in Aceton-*d*₆, rel. i. TMS in δ ppm, *J* in Hz)

Komplex	NH	OMe	NMe (Carben)	Cr-NMe	Cr-NH	H _{Aryl}
3	9.95 (br, 1H) <i>a</i>	4.33 (s, 3H)				7.98 (d, 1H, 7.4) 7.30 (d, 1H, 8.5) 7.62 (t, 1H, 7.8) 7.24 (t, 1H, 7.4)
4 ^b	10.52 (br, 1H)	4.24 (s, 3H)	2.91 (s, 3H)			7.7–6.8 (m, 8H) ^d
5 ^{b,c}	10.3 (br, 1H)	3.80 (s, 3H)	3.71 (s, 3H)	1.89 (s, 3H)	3.35 (br, 2H)	7.7–6.8 (m, 8H) ^d
	11.0 (br, 1H)	3.75 (s, 3H)	2.15 (s, 3H)	^e	3.26 (br, 2H)	^d
6 ^b		4.05 (s, 3H)	3.77 (s, 3H)	3.19 (s, 3H) 3.11 (s, 3H)	^e	7.21 (td, 1H, 7.0/1.2) 6.86 (dd, 1H, 7.0/1.2) 7.06 (m, 2H)

^a Zweites NH nicht beobachtet. ^b Bei –50 °C gemessen. ^c *E*- und *Z*-Isomere. ^d Arylsignale von 4 und 5 überlagert. ^e Vom Lösungsmittelsignal überlagert.

erscheinen die Signale der Iminkohlenstoffatome gegenüber denen unkomplexierter Imine zu tiefem Feld verschoben [19]. Entsprechend wird auch bei der Methoxygruppe von 8 eine Entschirmung beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten von 7 und 8 sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutzgas mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) verwendet. IR-Spektren: Nicolet 510. NMR-Spektren: Bruker AC-300, Bruker WH-400. Massenspektren (EI): Varian MAT CH 7A. Massenspektren (FD): Varian MAT 711.

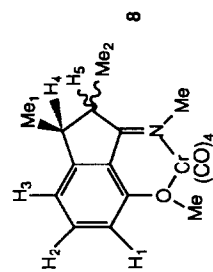
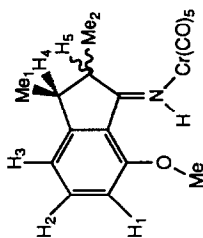
Darstellung von 2

Die Darstellung von 2 erfolgte in Abwandlung der bisher bekannten Methode [3] nicht in Lösung, sondern in einer Feststoffreaktion; dazu werden 6.2 g (18.1 mmol) 1 in einem Schlenkgefäß mit spitz zulaufendem Boden unter Rühren im Hochvakuum mit einem Ölbad auf 75 °C erhitzt. Nach 5 min verfärbt sich die vorher rote Substanz dunkel und verflüssigt sich allmählich. Das so entstehende schwarze Öl sprudelt heftig, bis nach 2 h wieder eine Verfestigung der Substanz einsetzt. Jetzt wird das Gefäß noch tiefer in das Ölbad eingetaucht, um an der Glaswand hochsublimierte Ausgangsverbindung umzusetzen. Anschließend wird das Rohprodukt bei Raumtemperatur chromatographiert. Dabei werden die Ausgangsverbindung mit Petrolether und 2 mit Diethylether/Petrolether (1:1) eluiert. Nach Umkristallisation aus Diethylether erhält man 5.2 g 2 (16.56 mmol, 92%).

Darstellung von 3

In eine Lösung von 1.5 g (4.7 mmol) 2 in 20 ml Diethylether wird bei –78 °C gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis sich die ursprünglich schwarze Lösung rot verfärbt. Anschließend wird bei –50 °C am Hochvakuum überschüssiges Ammoniak entfernt. Der Rückstand wird bei –10 °C mit Dichlormethan versetzt, bis

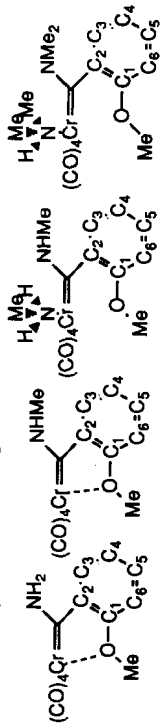
Tabelle 4

¹H-NMR-Spektren der Komplexe 7 und 8 (δ-Werte, int. TMS, Benzol-d₆)

Komplex	NH	OMe/NMe	H(4)/H(3)	H(2)	H(4) ^a	H(5) ^a	Me(1)	Me(2)
<i>trans</i> -7	9.71 (br, 1H)	2.91 (s, 3H)	6.46 (d, 1H, ³ J = 7.5 Hz)	6.90 (t, 1H, ³ J = 8.1 Hz)	2.35 (qd, 1H, ³ J(H ₄ /Me) = 7.1, ³ J(H ₅ /Me) = 7.1, 2.66 (qt, 1H, ³ J(H ₅ /Me) = 7.1, ³ J = 7.0 Hz)	0.83 (d, 3H, ³ J = 7.0 Hz)	1.10 (d, 3H, ³ J = 7.1 Hz)	
			6.00 (d, 1H, ³ J = 8.3 Hz)		³ J(H ₄ /H ₅) = 1.0 Hz)	⁴ J(H ₅ /NH) = 1.4 Hz)		
<i>cis</i> -7	9.62 (br, 1H)	2.92 (s, 3H) ^b		6.92 (t, 1H, ³ J = 7.3 Hz)	2.68 (t, 1H, ³ J(H ₄ /Me) = 7.4, ³ J(H ₄ /H ₅) = 6.5 Hz)	3.03 (m, 1H, ³ J(H ₅ /Me) = 7.4, ³ J = 7.2 Hz)	0.93 (d, 3H, ³ J = 7.3 Hz)	
						³ J(H ₅ /H ₄) = 6.5, ⁴ J(H ₅ /NH) = 1.4 Hz)		
<i>trans</i> -8		3.34 (s, 3H)	5.88 (d, 1H, ³ J = 8.3 Hz)	6.78 (t, 1H, ³ J = 8.0 Hz)	2.28 (q, 1H, ³ J = 7.1 Hz)		0.49 (d, 3H, ³ J = 7.1 Hz)	
		3.28 (s, 3H)	6.49 (d, 1H, ³ J = 7.5 Hz)		2.21 (q, 1H, ³ J = 7.1 Hz)		0.82 (d, 3H, ³ J = 7.1 Hz)	
<i>cis</i> -8		3.37 (s, 3H) ^b			2.61 (m, 2H)		0.73 (d, 3H, ³ J = 6.8 Hz)	
		3.30 (s, 3H)					0.28 (d, 3H, ³ J = 6.7 Hz)	

^a Kopplungskonstanten und Zuordnung mit Spin-Entkopplungsexperimenten bestimmt. ^b Von den Signalen des *trans*-Isomeren verdeckt.

Tabelle 5

¹³C-NMR-Spektren der Komplexe 3–6 (δ-Werte, int. TMS, Aceton-d₆)

Komplex	C _{Carben}	CO _{trans}	CO _{cis}	C ₂	C ₁	C ₆	C ₃ /C ₄ /C ₅	OMe	NMe(Carben)/Cr-NMe
3	277.24	231.78 228.70	217.20	134.52	165.39	112.98	128.42 117.40	66.29	
4 ^a	270.16	232.81 229.37	216.25	133.88	163.69	112.84	128.24 118.04	65.82	40.53
5 ^{a,b}	284.00 ^c	230.09 227.70 ^c	219.68 219.57 ^c	136.44 ^c	149.85 ^c	111.36 ^c	130.08 121.44	55.54 55.46	37.07 38.36
6 ^a	276.66	229.04 228.69	217.52	136.62	147.92	109.97	127.30 122.27	54.80	45.17 49.16
							121.11		47.57 47.37

^a Bei -50 °C gemessen. ^b E- und Z-Isomere. ^c Wegen zu geringer Signalintensität nicht beobachtet.

das ausgefallene Produkt vollständig in Lösung geht. Anschließend läßt man auf Trockeneis auskristallisieren. Man erhält 1.3 g **3** (4.3 mmol, 92%) in Form orange-roter Nadeln.

Gef.: C, 47.47; H, 3.04; N, 4.59; Mol.-Masse massenspektrometrisch (EI) 299. $C_{12}H_9CrNO_5$ ber.: C, 48.17; H, 3.03; N, 4.68%; Mol.-Masse 299.21.

Darstellung und Charakterisierung von 4–6

Zu einer Lösung von 18 mg (0.06 mmol) **2** in 0.5 ml Aceton- d_6 wird bei $-78^\circ C$ eine Lösung von 0.03 ml (0.6 mmol) Methylamin bzw. 0.05 ml (0.7 mmol) Dimethylamin in 0.5 ml Aceton- d_6 gegeben. Nach etwa 15 min färbt sich die ursprünglich schwarze Lösung rot. Anschließend werden bei $-20^\circ C$ am Hochvakuum überschüssiges Amin, entstandenes Methanol und ein Teil des deuterierten Lösungsmittels entfernt. Zur NMR-spektroskopischen Vermessung der Produkte wird der Rückstand mit Aceton- d_6 auf ein Volumen von etwa 0.6 ml aufgefüllt, die Lösung mit einer Umdrücknadel in ein vorgekühltes NMR-Rohr befördert und bei $-50^\circ C$ frisch vermessen.

Darstellung von 6 und 7

In eine Lösung von 1.5 g (4.77 mmol) **2** in 20 ml Acetonitril wird bei $-30^\circ C$ langsam Methylamin bzw. Dimethylamin einkondensiert, bis sich die ursprünglich schwarze Lösung rot verfärbt. Anschließend wird bei tiefen Temperaturen überschüssiges Amin am Hochvakuum entfernt. Die Lösung wird mit 0.25 ml (6.19 mmol) Butin-2 versetzt und unter einem Druck von 5 bar Argon 15 min auf $85^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Überdruck entspannt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgeschlämmt und an Kieselgel bei $-30^\circ C$ mit Diethylether/Petrolether (1 : 1) chromatographiert. In einer vorauslaufenden gelben Fraktion befindet sich das Pentacarbonylanaloge von **3** bzw. **4**. Anschließend wird eine orange Fraktion eluiert, aus der nach nochmaliger Chromatographie **7** bzw. **8** isoliert werden kann. Nach Umkristallisation aus Petrolether erhält man 880 mg **7** (2.30 mmol, 48%) in Form gelber Nadeln bzw. 1.28 g **8** (3.48 mmol, 73%) nach Umkristallisation aus Diethylether/Petrolether (1 : 1) in Form roter Nadeln.

7: Gef.: C, 54.05; H, 4.14; N, 3.65%; Mol.-Masse massenspektrometrisch (FD) 382. $C_{17}H_{15}CrNO_6$ ber.: C, 53.55; H, 3.96; N 3.67%; Mol.-Masse 381.31. **8**: Gef.: C, 55.10; H, 5.14; N, 3.75%; Mol.-Masse massenspektrometrisch (FD) 367. $C_{17}H_{17}CrNO_5$ ber.: C, 55.59; H, 4.67; N 3.81%; Mol.-Masse 367.33.

Dank

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

Literatur

- 1 K.H. Dötz und R. Weber, Chem. Ber., 124 (1991) 1635.
- 2 Neuere Übersichten: (a) K.H. Dötz, Angew. Chem., 96 (1984) 573; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in L. Liebeskind (Hrsg.), Advances in Metal-Organic Chemistry, Vol. 1, JAI Press, Greenwich, 1989; (c) K.H. Dötz, New J. Chem., 14 (1990) 433.

- 3 H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1355.
- 4 K.H. Dötz, W. Sturm, M. Popall und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 267.
- 5 (a) K.H. Dötz, M. Popall und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 57; (b) K.H. Dötz und M. Popall, *Chem. Ber.*, 124 (1988) 665.
- 6 K.H. Dötz, H.G. Erben und K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 692.
- 7 K.H. Dötz, D. Grotjahn und K. Harms, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1384.
- 8 A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5915.
- 9 K.H. Dötz, T.O. Schäfer und K. Harms, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 188; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 176.
- 10 S. Patai, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- 11 E.O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1262.
- 12 D. Sellmann und E. Thalmer, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 337.
- 13 G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 454.
- 14 D. Czarkie und Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 123.
- 15 J.A. Connor und J.P. Loyd, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3239.
- 16 S.C. Tripathi, S.C. Srivastava, A.K. Shrimal und O.P. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, 98 (1985) 19.
- 17 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 770.
- 18 J.R. Lambert und A.R. Vagenas, *Org. Magn. Reson.*, 17 (1981) 265.
- 19 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.