

*Journal of Organometallic Chemistry*, 427 (1992) 77–90  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22399

## *ansa*-Carben-Komplexe durch Insertion/Cyclisierung aus kationischen Carbin-Komplexen und Cyanamiden

Helmut Fischer und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1 (Deutschland)  
 (Eingegangen den 18. September 1991)

### Abstract

The dicarbonyl(cyclopentadienyl)(phenylcarbyne)manganese cation,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$  (**1**), reacts with dimethyl cyanamide,  $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$  (**2**), to give the *ansa*-carbene complex (**3**) containing a chelating  $\eta^1, \eta^5$ -(dimethylamino)(cyclopentadienyl)(phenyl)methyleneamino]carbene ligand. The reaction proceeds most likely by the sequence nucleophilic addition of **2** to the carbyne carbon of **1**/1,3-migration of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ /electrophilic attack at the cyclopentadienyl ligand accompanied by C–C coupling and proton elimination. In the reaction of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{XCO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$  with **2**  $\text{Me}^+$  is formally eliminated from the  $\text{Cp}^+$  ligand to form the *ansa*-carbene complex (**6**).  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{MeXCO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$  reacts with **2** to give two isomeric *ansa*-carbene complexes (**8a** and **8b**) in a ratio of 1/5. Both compounds are derived from proton abstraction from the ring.  $\text{Me}^+$  elimination (to give **3**) is not observed. The structures of the complexes **3** and **8b** have been established by X-ray analyses.

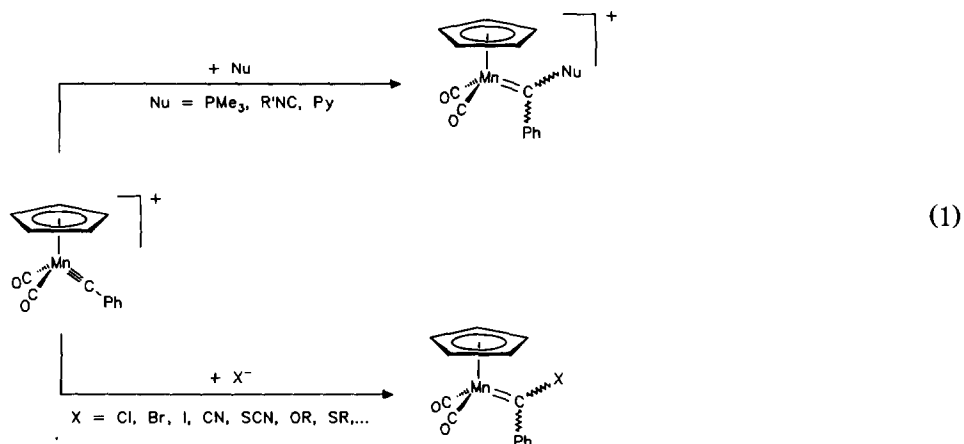
### Zusammenfassung

Das Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(phenylcarbin)mangan-Kation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{XCO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$  (**1**) reagiert mit Dimethylcyanamid,  $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$  (**2**), zum *ansa*-Carben-Komplex (**3**), in dem ein chelatisierender  $\eta^1, \eta^5$ -(Dimethylamino)(cyclopentadienyl)(phenyl)methylenamino]carben-Ligand vorliegt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Folge nukleophile Addition von **2** an das Carbinkohlenstoffatom von **1**/1,3-Wanderung von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ /elektrophiler Angriff am Cyclopentadienyl-Liganden unter C–C-Verknüpfung und Protonenabspaltung. Bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{XCO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$  mit **2** wird formal eine  $\text{Me}^+$ -Gruppe des  $\text{Cp}^+$ -Liganden unter Bildung des *ansa*-Carben-Komplexes (**6**) eliminiert.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{MeXCO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$  reagiert mit **2** zu zwei isomeren *ansa*-Carben-Komplexen (**8a** und **8b**) im Verhältnis 1/5. Beide Verbindungen entstehen durch Protonenabspaltung aus dem Ring, eine  $\text{Me}^+$ -Eliminierung (Bildung von **3**) wird nicht beobachtet. Die Strukturen der Komplexe **3** und **8b** wurden durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

Kationische Carbin-Komplexe reagieren mit Nucleophilen Nu unter Addition des Nucleophils an das Carbin-Kohlenstoffatom [1]. Auf diesem Weg lassen sich

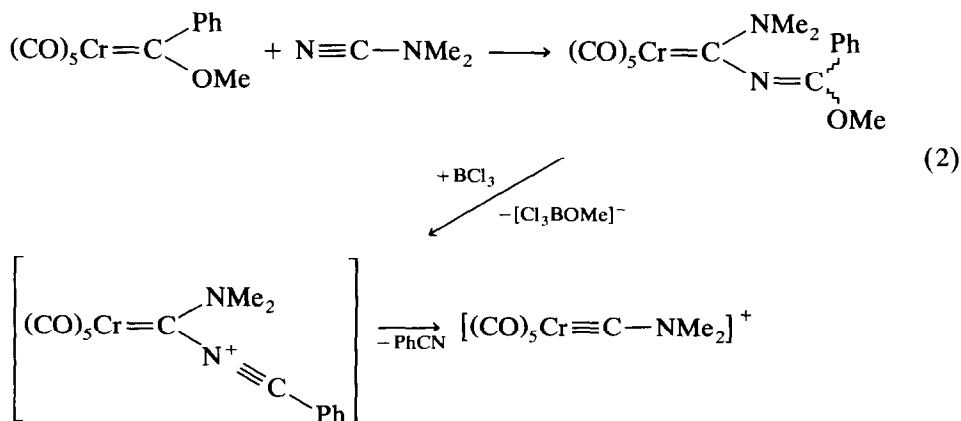
Correspondence to: Dr. H. Fischer, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1, Deutschland.

viele unterschiedliche, anders nicht zugängliche Carben-Komplexe herstellen, z.B. (Nu =  $\text{PMe}_3$  [2],  $\text{R}'\text{NC}$  [3], py [4],  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  [5],  $\text{OCN}^-$  [6],  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  [7],  $\text{OR}^-$  [8],  $\text{SR}^-$ ,  $\text{SeR}^-$  [9],...) (Gl. 1):



C-Nukleophile wie  $\text{Me}^-$  oder  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  [6,10], Acylmetallate [11] und  $\text{H}^-$  [12] lassen sich ebenfalls an das Carbin-Kohlenstoffatom addieren. Auch für die Umsetzungen mit  $[\text{C}(\text{S})\text{NMe}_2]^-$  [13] bzw. Iminen [14] wird ein einleitender nukleophiler Angriff am Carbin-C-Atom postuliert. Im Gegensatz zum Reaktionsverhalten gegenüber einfachen Nukleophilen ist dasjenige gegenüber Mehrfachbindungs substraten mit wenigen Ausnahmen (wie Iminen und Organylisocyaniden) noch ungenügend untersucht.

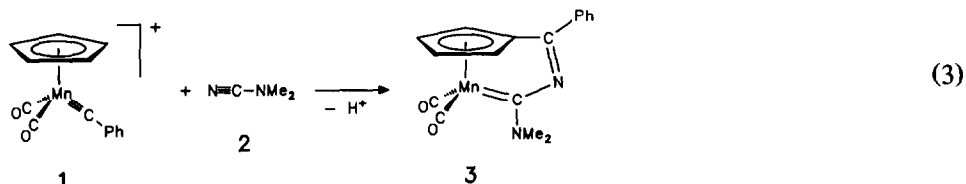
Elektrophile Carbenkomplexe reagieren mit Cyanamiden,  $\text{R}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ , unter Einschiebung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung in die Metall-Carbenkohlenstoffbindung [15]. Bei Verwendung von Alkoxy-carben-Komplexen lassen sich die resultierenden Carben-Komplexe mit Lewis-Säuren fragmentieren und in neue Carbin-Komplexe überführen [16] z.B.:



Wir untersuchten nun, ob sich kationische Phenylcarbin-Komplexe in einer verwandten Reaktionsfolge durch  $\text{M}\equiv\text{C}/\text{C}\equiv\text{N}$ -Metathese in Aminocarbin-Komplexe überführen lassen und beobachteten in einer ungewöhnlichen Insertion/Cyclisierung die Bildung von *ansa*-Carben-Komplexen.

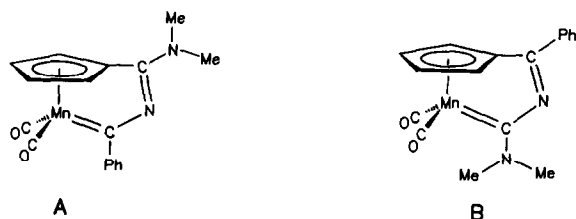
## Ergebnisse und Diskussion

Bereits bei  $-40^{\circ}\text{C}$  reagiert  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]\text{BCl}_4$  (**1-BCl<sub>4</sub>**) in Dichlormethan nahezu augenblicklich mit der äquimolaren Menge an Dimethylcyanamid (Farbumschlag der Lösung von Bernsteinfarben nach Dunkelrot und, nach Zugabe von Pentan, nach Violett). Aus der Lösung läßt sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur der violette Komplex **3** in ca. 30% Ausbeute isolieren (Gl. 3):



Die Verbindung **3** ist ungewöhnlich stabil, sie schmilzt, ohne sich zu zersetzen, erst bei  $202^{\circ}\text{C}$ . Die gute Löslichkeit von **3** in unpolaren Solvenzien deutet auf eine neutrale Verbindung, das Auftreten von zwei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum auf eine Dicarboxyl-Struktur hin. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man in  $\text{CDCl}_3$  zusätzlich zu den Resonanzen für die Phenylprotonen zwei Singulets bei  $\delta = 3.47$  und  $3.52$  sowie zwei Triplets bei  $\delta = 4.61$  und  $5.36$  der relativen Intensität  $3/3/2/2$ . Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist zusätzlich zu Resonanzen für zwei magnetisch nicht-äquivalente N-Methylgruppen und die Phenylkohlenstoffatome noch drei Signale für die Cp-Kohlenstoffatome (!) und drei weitere Tieffeld-Signale [ $\delta = 174.42$ ,  $235.10$  (CO) und  $257.02$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ )] auf.

Diese Daten deuten auf ein 1:1-Produkt aus **1** und **2** mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie hin, aus dem ein Proton des Cyclopentadienylliganden abgespalten wurde. Damit im Einklang sind die beiden *ansa*-Strukturen **A** und **B**.

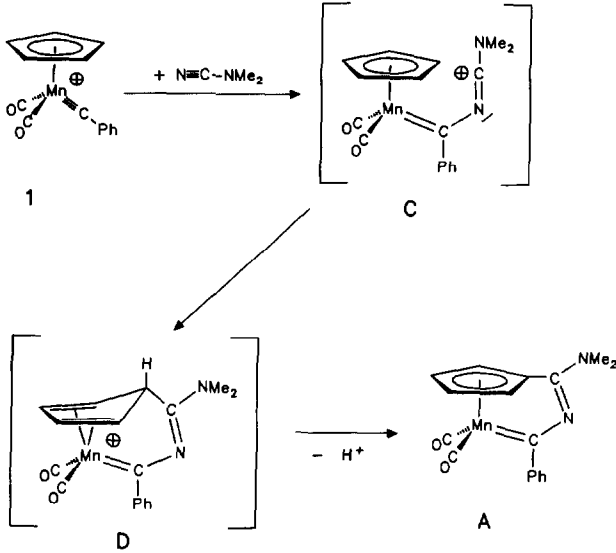


Die Bildung von **A** (Schema 1) liesse sich über die Folge

- nukleophiler Angriff des  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Cyanamid-Stickstoffs am Carbinkohlenstoff (**1**  $\rightarrow$  **C**, nur eine der möglichen Resonanzstrukturen für **C** ist dargestellt),
- elektrophiler Angriff des Nitril-Kohlenstoff am Cyclopentadienyl-Ring unter C-C-Verknüpfung (**C**  $\rightarrow$  **D**) und schließlich
- Deprotonierung des resultierenden Cyclopentadienylliganden verstehen.

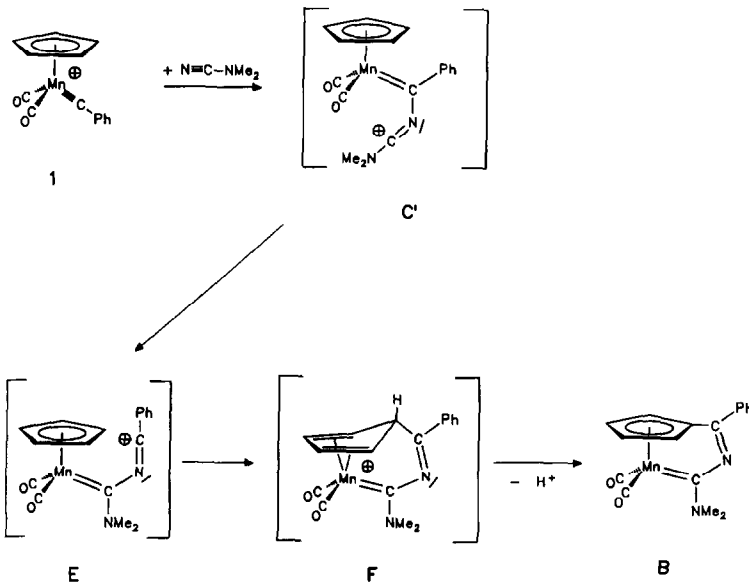
Eine ähnliche Sequenz wurde kürzlich für die Reaktion von **1** mit Iminen und Diiminen postuliert [14]. Komplex **B** konnte über die Folge (Schema 2)

- 1**  $\rightarrow$  **C'**,
- 1,3-Wanderung von " $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ " (**C'**  $\rightarrow$  **E**),
- elektrophiler Angriff am Cyclopentadienylliganden (**E**  $\rightarrow$  **F**) und
- Deprotonierung von **F** zu **B** gebildet werden.



Schema 1.

In den Carben-Komplexen C und C' dürfte die Carbenebene  $[\text{N}/\text{C}/\text{Mn}/\text{C}(\text{Ph})]$  in der Spiegelebene des  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragments liegen. Dies ist die bei  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{carben})$ -Komplexen überwiegend aufgefundene Konformation [17]. Berechnungen zeigen allerdings [18], dass der energetische Unterschied zwischen dieser und der orthogonalen Anordnung beider Ebenen nur gering sein sollte.



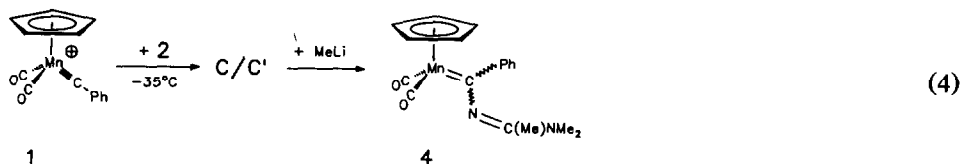
Schema 2.

MO-Betrachtungen legen nahe, dass der Angriff des Cyanamids entweder von "oben" oder von "unten" erfolgt. Die resultierenden Isomere **C** und **C'**, die sich durch die *trans*- bzw. *cis*-Anordnung von Cp und Ph bezüglich der Mn=C-Bindung unterscheiden, sollten sich jedoch leicht durch Rotation um die Mn=C(carben)-Achse ineinander überführen lassen, so dass Reaktionsfolgen wie  $1 + 2 \rightarrow C' \rightarrow C \rightarrow D$  oder  $1 + 2 \rightarrow C \rightarrow C' \rightarrow E$  ebenfalls möglich sind.

Eine eindeutige Entscheidung zugunsten von **A** oder **B** ist auf der Grundlage der IR- und NMR-Spektren nicht möglich, obwohl die im Vergleich mit anderen Cyclopentadienyl(carben)mangan-Komplexen relative Hochfeldlage des C(Carben)-Signals und die starke Solvensabhängigkeit der NMe-Signalaufspaltung in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf **B** hindeuten. Die Verbindung **1** wurde daher röntgenstrukturanalytisch untersucht (siehe unten), im Kristall wurde die Struktur **B** aufgefunden.

Offensichtlich sind der Angriff von "unten" mit nachfolgender 1,3-Wanderung des  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragments ( $1 + 2 \rightarrow C' \rightarrow E \rightarrow F$ ) gegenüber dem Weg  $1 + 2 \rightarrow C \rightarrow D$  und der elektrophile Angriff am Cp-Ring ( $E \rightarrow F$ ) gegenüber der Benzonitril-Eliminierung aus **E** (vergleiche Gl. 2) begünstigt.

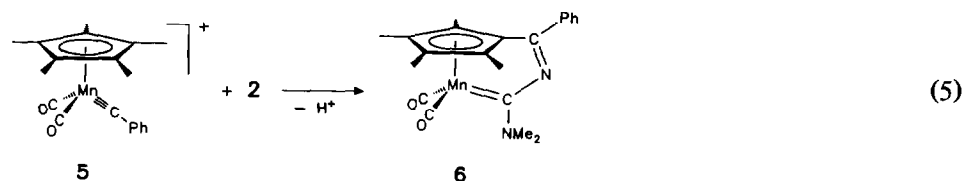
Unmittelbar nach Versetzen der Lösung von **1** mit **2** lässt sich IR-spektroskopisch eine Verbindung nachweisen [ $\nu(\text{CO}) = 1952$  und  $1885\text{ cm}^{-1}$ ], der möglicherweise die Struktur **C** oder **C'** zukommt. Erst beim Erwärmen der Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  entsteht dann **3** während bei Zugabe von LiMe der "offenkettige" Alkyldenamino(phenyl)carben-Komplex **4** gebildet wird (Gl. 4).



Die Struktur von **4** lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ableiten. Sowohl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als auch in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  beobachtet man jeweils nur ein Singulett für die beiden N-Me-Gruppen. Eine alternative Formulierung von **4** als Alkyldenamino(dimethylamino)carben-Komplex, der bei der Methylierung von **E** entstehen würde, kann damit ausgeschlossen werden.

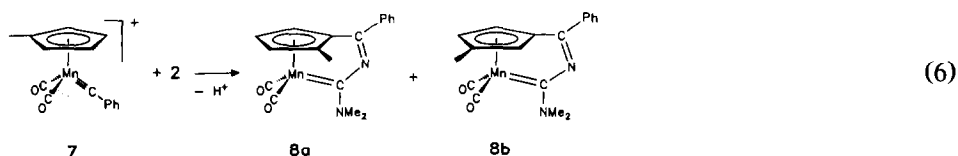
Die 1,3-Wanderung des  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}$ -Fragments verläuft also deutlich langsamer als die Addition von **2** an **1** und sicherlich auch langsamer als der elektrophile Angriff am Cp-Ring ( $E \rightarrow F$ ). Der 1,3-Shift dürfte somit der langsamste Schritt bei der Bildung von **3** sein. Anders als die Addukte aus **1** und **2** liefern die aus **1** und den Isonitrilen  $\text{RNC}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) bei der Thermolyse unter formaler " $\text{R}^+$ "-Eliminierung Cyano(phenyl)carben-Komplexe [19].

Deutlich langsamer als **1** reagiert das Pentamethylcyclopentadienyl(carbin)-Kation **5** mit Dimethylcyanamid. Die Umsetzung ist bei Raumtemperatur erst nach 15 min beendet. Aus der Reaktionslösung kann nach Chromatographie der violette neutrale Komplex **6** (Gl. 5) isoliert werden.



Das IR-Spektrum weist zwei CO-Valenzschwingungen, das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Singulets für insgesamt 6 Methylgruppen sowie Resonanzen für einen Phenylsubstituenten auf. Bei der Bildung von **6** aus **5** wurde offensichtlich eine der fünf Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienylsubstituenten abgespalten. Die beiden N-Methylgruppen sind, wie allgemein bei Aminocarben-Komplexen aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{NR}_2$ -Bindung und wie auch bei **3** beobachtet, magnetisch nicht äquivalent. Die Resonanzen der an den Cyclopentadienylsubstituenten gebundenen vier Methylgruppen fallen hingegen paarweise zusammen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein Signal für die beiden CO-Liganden und jeweils nur zwei Resonanzen für vier der fünf Cyclopentadienylring-Kohlenstoffe und die vier Methylgruppen des Cp-Rings. Diese Befunde lassen darauf schliessen, dass **6**  $\text{C}_s$ -Symmetrie aufweist. Durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten von **3** kann damit **6** die in Gl. 4 gezeigte Struktur zugeordnet werden. **6** ist strukturell mit **3** eng verwandt. Ungewöhnlich ist, dass aus **5** eine Cp-gebundene Methylgruppe abgespalten wird. Der Verbleib von  $\text{Me}^+$  ist im Augenblick noch ungeklärt.

Die Selektivität des Ringschlusses wurde anhand der Reaktion des Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(phenylcarbin)-Kations **7** mit **2** überprüft. **7** reagiert mit Dimethylcyanamid rasch. Die Reaktion verläuft schneller als die von **5** mit **2** aber langsamer als die von **1** mit **2**. Nach Aussage der Spektren werden zwei Isomere mit *ansa*-Carben-Komplex-Struktur (Gl. 6) im Verhältnis von ca. 5/1 gebildet. Die beiden Isomere konnten zwar chromatographisch nicht getrennt werden, nach mehrfachem Umkristallisieren liess sich jedoch das Hauptisomer in reiner Form erhalten. Wie das Ergebnis der daran durchgeführten Röntgenstrukturanalyse zeigt, handelt es sich dabei um das 1,3-Isomer **8b**. Der elektrophile Angriff in 3-Stellung ist also gegenüber dem in 2-Position begünstigt. Für einen elektrophilen Angriff entspricht dies aufgrund der Elektronendichteverteilung in alkylsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden den Erwartungen [20]. Für eine Eliminierung des Methylsubstituenten und damit der Bildung von **3** gibt es keine Hinweise.



### Strukturen von **3** und von **8b**

Die Komplexe **3** und **8b** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht (Fig. 1 und 2; Tab. 1 und 2). Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Wie Fig. 1 zeigt, liegt **3** als Dicarbonyl $\{\eta^1, \eta^5$ -dimethylamino[cyclopentadienyl(phenyl)methylenamino]carben}mangan-Komplex vor. Die Verbindung weist im Kristall nahezu Spiegelsymmetrie auf. Lediglich die Phenylgruppe ist leicht gegen die aus den Atomen Mn, C3, N2, N1, C4 und C14 gebildete Molekül-Ebene verdreht (Torsionswinkel N1-C4-C40-C41  $10.7^\circ$ ). Diese halbiert den C1-Mn-C2-Winkel und den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden. Die Atome C3, N2 und C4 sind trigonal-planar koordiniert. In Lösung dürfte **3** analog vorliegen. Damit

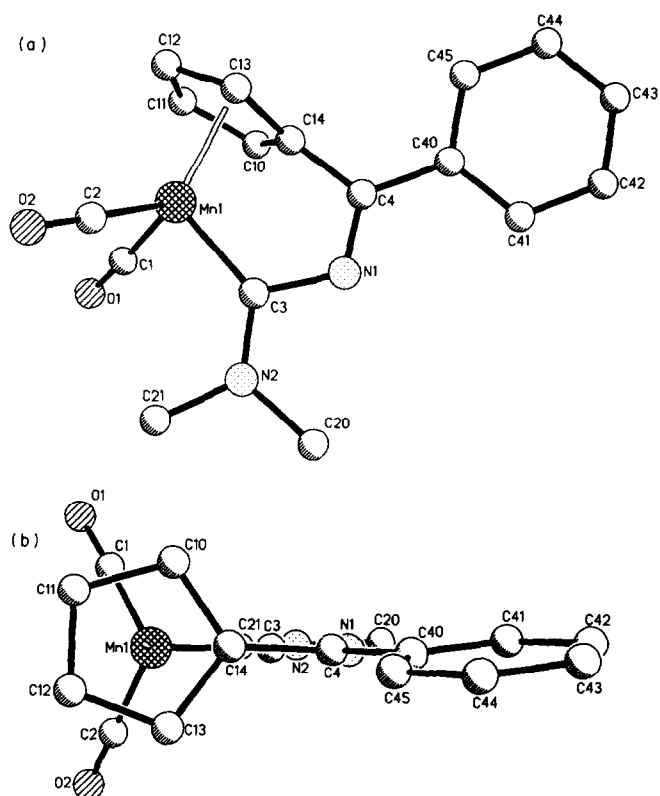


Fig. 1. Struktur des Komplexes **3** im Kristall (ohne H-Atome) von der Seite (a) bzw. von oben (b).

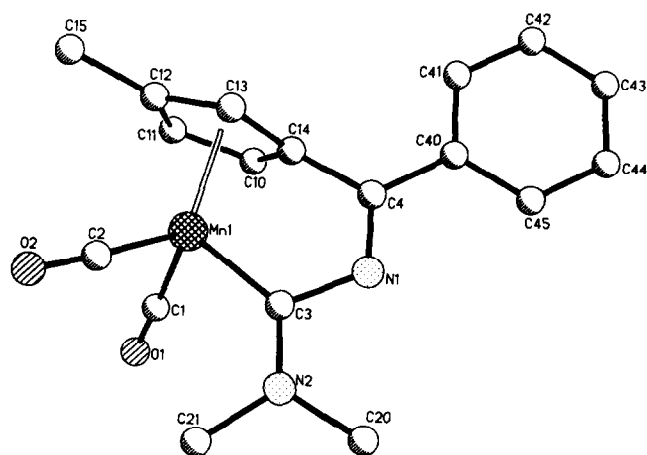


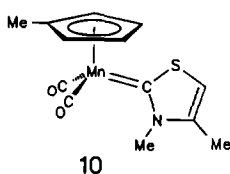
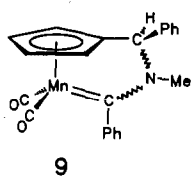
Fig. 2. Struktur von **8b** im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 1

Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **3**;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mn(1)	0.3406(1)	0.1434(1)	0.1565(1)	0.038(1)
C(1)	0.3510(4)	0.0448(6)	0.2688(4)	0.047(2)
O(1)	0.3586(4)	-0.0128(5)	0.3459(3)	0.077(2)
C(2)	0.4810(5)	0.1094(6)	0.1394(4)	0.054(2)
O(2)	0.5731(4)	0.0905(5)	0.1296(4)	0.083(2)
C(3)	0.2774(4)	-0.0067(5)	0.0662(3)	0.038(2)
N(2)	0.3001(3)	-0.1455(5)	0.0597(3)	0.044(1)
C(20)	0.2386(5)	-0.2448(6)	-0.0110(4)	0.056(2)
C(21)	0.3917(5)	-0.2105(6)	0.1225(5)	0.062(2)
N(1)	0.1862(3)	0.0275(4)	-0.0092(3)	0.040(1)
C(4)	0.1546(4)	0.1586(5)	-0.0068(3)	0.039(2)
C(40)	0.0638(4)	0.2143(5)	-0.0780(3)	0.039(2)
C(41)	-0.0046(4)	0.1242(6)	-0.1408(4)	0.049(2)
C(42)	-0.0895(5)	0.1785(7)	-0.2075(4)	0.057(2)
C(43)	-0.1076(5)	0.3228(7)	-0.2128(4)	0.061(2)
C(44)	-0.0413(5)	0.4130(7)	-0.1521(4)	0.057(2)
C(45)	0.0442(4)	0.3597(6)	-0.0847(4)	0.049(2)
C(10)	0.1927(5)	0.2566(5)	0.1726(4)	0.046(2)
C(11)	0.2821(5)	0.3296(5)	0.2279(4)	0.055(2)
C(12)	0.3555(5)	0.3726(5)	0.1617(5)	0.058(2)
C(13)	0.3138(5)	0.3250(5)	0.0630(4)	0.049(2)
C(14)	0.2139(4)	0.2521(5)	0.0717(4)	0.041(2)

erklärt sich auch das paarweise Zusammenfallen der H- und C-Resonanzen von C10-H/C13-H, C11-H/C12-H bzw. C1/C2, C10/C13 und C11/C12. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei **9** [14] für jedes dieser Atome ein separates Signal.



Ähnliche Verhältnisse wie in **3** liegen in **8b** vor. Einander entsprechende Abstände und Winkel sind in **3** und **8b** im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Das Manganatom ist in beiden Verbindungen nicht zentrisch unter dem Cyclopentadienylring angeordnet, sondern seitlich in Richtung des Brücken-Kohlenstoffatoms C4 verschoben. Das Elektronendefizit des Carbenkohlenstoffatoms dürfte im wesentlichen durch  $\pi$ -Wechselwirkung des Carbenkohlenstoffatoms mit dem Aminostickstoff vermindert werden. Entsprechend ist der C3–N2-Abstand gegenüber dem Erwartungswert für eine  $C(sp^2)$ –N-Einfachbindung verkürzt, stimmt jedoch gut mit dem in **10** (1.346(4) Å [21]) überein. Diese starke C3–N2- $\pi$ -Wechselwirkung vermindert die Bedeutung der Mn–C(Carben)-Rückbindung. Infolgedessen ist der Mn–C3-Abstand (1.955(5) Å in **3**, 1.963(3) Å in **8b**) wesentlich länger als in den meisten  $Cp(CO)_2Mn(carben)$ -Komplexen (zum Vergleich: 1.846(8)

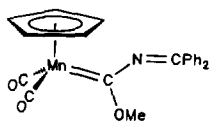


Tabelle 2

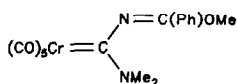
Fractionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **8b**;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mn(1)	0.0875(1)	0.2442(1)	0.2387(1)	0.031(1)
C(1)	-0.1319(5)	0.2403(4)	0.2050(3)	0.042(1)
O(1)	-0.2774(4)	0.2343(4)	0.1824(3)	0.062(1)
C(2)	0.1374(5)	0.3170(5)	0.1062(3)	0.043(1)
O(2)	0.1676(5)	0.3551(4)	0.0162(3)	0.067(1)
C(3)	0.1570(5)	0.4401(4)	0.3505(3)	0.034(1)
N(2)	0.1364(4)	0.5762(3)	0.3399(3)	0.040(1)
C(20)	0.1867(6)	0.7088(4)	0.4391(4)	0.051(2)
C(21)	0.0569(6)	0.6070(5)	0.2282(4)	0.049(2)
N(1)	0.2395(4)	0.4444(3)	0.4701(3)	0.037(1)
C(4)	0.2680(4)	0.3177(4)	0.4875(3)	0.032(1)
C(40)	0.3438(4)	0.3007(4)	0.6068(3)	0.034(1)
C(41)	0.3800(5)	0.1651(5)	0.6253(3)	0.041(1)
C(42)	0.4470(6)	0.1481(5)	0.7386(4)	0.052(2)
C(43)	0.4786(6)	0.2679(6)	0.8341(4)	0.057(2)
C(44)	0.4434(6)	0.4023(6)	0.8170(4)	0.054(2)
C(45)	0.3763(5)	0.4195(5)	0.7040(3)	0.043(1)
C(12)	0.1960(5)	0.0563(4)	0.1957(3)	0.040(1)
C(11)	0.0379(5)	-0.0013(4)	0.2347(3)	0.039(1)
C(10)	0.0478(5)	0.0770(4)	0.3531(3)	0.037(1)
C(14)	0.2158(5)	0.1856(4)	0.3856(3)	0.032(1)
C(13)	0.3093(5)	0.1731(4)	0.2889(3)	0.036(1)
C(15)	0.2447(6)	0.0040(5)	0.0779(4)	0.055(2)

Å in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$  [22], 1.865(14) Å in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$  [23] bzw. 1.885(2) Å in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})_2$  [17]). Er ist auch länger als in **11** (1.901(3) Å [24]) oder in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2$  (1.941(3) Å [21]). Beträchtlich länger als der C3–N2 ist der C3–N1-Abstand (1.440(6) Å in **3**, 1.439(5) Å in **8b**). Er entspricht einer "reinen"  $\text{C}(sp^2)\text{--N}(sp^2)$ -Einfachbindung, da das freie Elektronenpaar an N1 wegen des starren Molekülgerüsts in der Molekülebene fixiert und somit nicht mehr zu einer  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Carbenkohlenstoff in der Lage ist. Normalerweise findet man einen signifikant kürzeren  $\text{C}(\text{Carben})\text{--N}(\text{Imin})$ -Abstand bei Alkylidenaminocarben-Komplexen wie **11** (1.362(3) Å [24]) oder **12** (1.342(3) Å [25]), in denen eine Überlappung des einsamen Elektronenpaares an N1 mit dem  $p$ -Orbital am Carbenkohlenstoff infolge der gegenseitigen Verdrehung von Carben- und Iminebene (106.9° in **11** [24], 100.6° in **12** [25]) möglich ist. Die  $\text{N}=\text{C}$ -Bindungslänge (z.B. in **10**: 1.284(3) Å) wird hingegen von der Konformationsänderung nicht beeinflusst.



11



12

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet ( $Na$ ,  $CaH_2$ ,  $P_4O_{10}$ ) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Kieselgel für die Flash-Chromatographie, Fa. Baker, Nr. 70241) mit Stickstoff gesättigt. Der Ausgangskomplex **1** [8] wurde nach Literaturangaben, die Verbindungen **5** und **7** wie in [8] für **1** beschrieben hergestellt. Die NMR-Resonanzen sind, wenn nicht anders angegeben, auf TMS bezogen, zur Atomnumerierung bei der Zuordnung der Resonanzen vergleiche Fig. 1 und 2.

### 1. Reaktion von $[Cp(CO)_2Mn\equiv CPh]BCl_4$ (**1**) mit $N\equiv CNMe_2$ (**2**)

Eine Lösung von 0.50 g (1.2 mmol)  $[Cp(CO)_2Mn\equiv CPh]BCl_4$  (**1**) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  von  $-40^\circ C$  wird mit  $95 \mu l$  (1.2 mmol)  $N\equiv CNMe_2$  (**2**) versetzt. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag von Bernsteinfarben nach Dunkelrot. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung braunrot. Nach Zugabe von 10 ml Pentan erhält man eine tiefviolette Lösung. Diese wird vom rotbraunen unlöslichen Rückstand abgetrennt, und im Hochvak. zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man **3** in Form violetter Kristalle. Ausb.: 120

Tabelle 3

Ausgewählte Abstände ( $\text{\AA}$ ) in **3** bzw. **8b** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1 und 2)

	<b>3</b>	<b>8b</b>
Mn(1)–C(1)	1.759(6)	1.772(4)
Mn(1)–C(2)	1.776(6)	1.777(4)
Mn(1)–C(3)	1.955(5)	1.963(3)
Mn(1)–C(10)	2.123(6)	2.120(4)
Mn(1)–C(11)	2.161(6)	2.168(4)
Mn(1)–C(12)	2.168(5)	2.188(5)
Mn(1)–C(13)	2.123(5)	2.132(4)
Mn(1)–C(14)	2.068(5)	2.079(4)
C(1)–O(1)	1.162(7)	1.166(5)
C(2)–O(2)	1.156(8)	1.159(5)
C(3)–N(2)	1.342(7)	1.327(5)
C(3)–N(1)	1.440(6)	1.439(5)
N(2)–C(20)	1.468(7)	1.479(5)
N(2)–C(21)	1.444(7)	1.457(6)
N(1)–C(4)	1.295(6)	1.286(5)
C(4)–C(40)	1.464(6)	1.472(5)
C(4)–C(14)	1.487(7)	1.495(4)
C(40)–C(41)	1.394(7)	1.396(6)
C(40)–C(45)	1.392(7)	1.397(5)
C(41)–C(42)	1.377(7)	1.388(6)
C(42)–C(43)	1.379(9)	1.391(6)
C(43)–C(44)	1.366(8)	1.378(8)
C(44)–C(45)	1.383(7)	1.385(6)
C(10)–C(11)	1.414(8)	1.432(5)
C(10)–C(14)	1.407(7)	1.415(5)
C(11)–C(12)	1.393(9)	1.395(6)
C(12)–C(13)	1.427(8)	1.428(4)
C(13)–C(14)	1.411(8)	1.428(5)

Tabelle 4

Ausgewählte Winkel (°) in **3** bzw. **8b** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1 und 2)

	<b>3</b>	<b>8b</b>
C(1)–Mn(1)–C(2)	92.7(3)	91.9(2)
C(1)–Mn(1)–C(3)	97.3(2)	93.8(2)
C(2)–Mn(1)–C(3)	95.7(2)	98.9(2)
C(1)–Mn(1)–C(10)	98.7(2)	97.1(2)
Mn(1)–C(3)–N(2)	132.6(3)	132.2(3)
Mn(1)–C(3)–N(1)	118.7(3)	118.0(3)
N(2)–C(3)–N(1)	108.7(4)	109.8(3)
C(3)–N(2)–C(20)	124.8(4)	124.1(3)
C(3)–N(2)–C(21)	121.8(4)	122.3(3)
C(20)–N(2)–C(21)	113.4(4)	113.6(3)
C(3)–N(1)–C(4)	113.6(4)	113.9(3)
N(1)–C(4)–C(40)	121.8(4)	120.6(3)
N(1)–C(4)–C(14)	117.7(4)	118.8(3)
C(40)–C(4)–C(14)	120.5(4)	120.6(3)
C(4)–C(40)–C(41)	121.3(5)	120.8(3)
C(4)–C(40)–C(45)	120.3(4)	120.1(4)
C(11)–C(10)–C(14)	107.4(5)	106.9(3)
C(10)–C(11)–C(12)	108.5(5)	109.2(3)
C(11)–C(12)–C(13)	108.5(5)	107.9(3)
C(12)–C(13)–C(14)	106.6(5)	107.5(3)
C(4)–C(14)–C(10)	124.5(5)	124.8(3)
C(10)–C(14)–C(13)	109.0(4)	108.4(3)
C(4)–C(14)–C(13)	125.2(5)	124.9(3)

mg (30% bez. auf **1**). Schmp.: 202–204°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  1940s, 1884s  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.47$  [s, *E*- $\text{CH}_3$ ], 3.52 [s, *Z*- $\text{CH}_3$ ], 4.61 [t, *J* 2.2 Hz, C(11)H und C(12)H], 5.36 [t, *J* 2.1 Hz, C(10)H und C(13)H], 7.2–7.9 [m, Ph].  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.16$  [*E*- $\text{NCH}_3$ ], 46.95 [*Z*- $\text{NCH}_3$ ], 82.77 [C(11), C(12)], 87.93 [C(10), C(13)], 127.32, 128.66, 129.85, 134.13 [Ph], 132.47 [C(14)], 174.42 [C(4)], 235.10 [CO], 257.02 [C(3)]. Analyse: Gef.: C, 61.06; H, 4.56; N, 8.34;  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MnN}_2\text{O}_2$  ber.: C, 61.08; H, 4.52; N, 8.38%; Mol.-Gew. 334.2.

## 2. Methylierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})(\text{NCNMe}_2)]\text{BCl}_4$ mit LiMe

Eine Lösung von 1.0 g  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}]\text{BCl}_4$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 0.2 ml (2.5 mmol) **2** versetzt und unter langsamen Erwärmen auf  $-35^\circ\text{C}$  30 min gerührt, wobei sie sich rot färbt. Nach Zugabe von 5 ml einer 1.6 M MeLi-Lösung in Diethylether bei  $-50^\circ\text{C}$  wird auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösung wird anschliessend mit 15 ml Pentan versetzt und dann bei  $10^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (3/1) an Kieselgel chromatographiert. Die zweite, orangefarbene Zone enthält **4**. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Orange Kristalle. Ausb.: 130 mg **4** (15% bez. auf **1**). Schmp.:  $110^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  1947m, 1928s, 1890m, 1863s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 2.32$  (s, 3H, Me), 3.09 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.38 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.2 (m, 5H, Ph); ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.78$  (s, 3H, Me), 2.23 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.36 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.2 (m, 5H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 19.89$  (CMe), 38.74 (NMe), 85.37 (Cp), 125.08, 127.68, 127.94, 150.21 (Ph), 155.20 (N=C), 235.44 (CO),

274.55 [C(Carben)]. MS:  $m/z = 350 [M]^+$ , 294 [ $M - 2CO$ ] $^+$ , 223 [CpMnNCPh] $^+$ , 191 [Cp(CO) $_2$ MnMe] $^+$ , 120 [CpMn] $^+$ . Analyse: Gef.: C, 62.02; H, 5.53; N, 7.68; C $_{18}$ H $_{19}$ MnN $_2$ O $_2$  ber.: C, 61.72; H, 5.47; N, 8.00%; Mol.-Gew. 350.3.

### 3. Reaktion von $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mn\equiv CPh]BCl_4$ (**5**) mit $N\equiv CNMe_2$

1.6 g (3.3 mmol) **5** in 10 ml CH $_2$ Cl $_2$  werden bei Raumtemp. mit 0.52 ml (6.6 mmol) **2** versetzt und die Lösung 15 min gerührt. Nach Zugabe von 60 ml Pentan wird die tiefblaue Lösung dekantiert und bei 12°C mit Pentan/Diethylether (10/1) an Kieselgel chromatographiert. Violette Kristalle. Ausb. 100 mg (8% bez. auf **5**). Schmp.: 193°C. IR (Pentan):  $\nu(CO)$  1923s, 1867s cm $^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta = 1.84$  [s, C(11)H $_3$  und C(12)H $_3$ ], 1.88 [s, C(10)H $_3$  und C(13)H $_3$ ], 3.42 [s, *E*-NCH $_3$ ], 3.46 [s, *Z*-NCH $_3$ ], 7.5 [m, 3H, Ph], 8.0 [m, 2H, Ph].  $^{13}C$ -NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta = 10.5$  und 10.7 [C $_5$ (CH $_3$ ) $_4$ ], 39.6 [*E*-NCH $_3$ ], 47.0 [*Z*-NCH $_3$ ], 95.5 [C(11), C(12)], 101.4 [C(10), C(13)], 125.2 [C(14)], 128.8, 129.6, 132.0, 139.2 [Ph], 174.3 [C(4)], 236.2 [CO], 258.8 [C(3)]; Analyse: Gef.: C, 64.06; H, 6.12; N, 6.78; C $_{21}$ H $_{23}$ MnN $_2$ O $_2$  ber.: C, 64.61; H, 5.94; N, 7.18%; Mol.-Gew. 390.3.

### 4. Reaktion von $[(\eta^5-C_5H_4Me)(CO)_2Mn\equiv CPh]BCl_4$ (**7**) mit $N\equiv C-NMe_2$

Wie in 1. beschrieben werden 0.70 g (1.6 mmol) **7** mit 0.25 ml (3.2 mmol) **2** bei -30°C umgesetzt. Reaktionszeit: ca. 10 min. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird die Lösung mit 50 ml Pentan versetzt, wobei sie sich tiefviolett färbt. Die Lösung wird dekantiert und mit Pentan/Diethylether (10/1) bei 12°C über Kieselgel chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man ein Isomerengemisch aus **8a** und **8b** im Verhältnis ca. 1/5. Ausb. 110 mg (20% bez. auf **7**). Das Hauptisomer **8b** kann durch viermaliges Umkristallisieren aus Pentan/Diethylether (10/1) in reiner Form erhalten werden. **8a** konnte dagegen bisher nicht isomerenrein isoliert werden.

**8b**: Schmp.: 193°C. IR (Pentan):  $\nu(CO)$  1935s, 1879s cm $^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta = 1.90$  [s, C(15)H $_3$ ], 3.46 [s, *E*-NCH $_3$ ], 3.53 [s, *Z*-NCH $_3$ ], 4.46 [s, C(11)H], 5.23 [s, C(13)H], 5.28 [s, C(10)H], 7.5 [m, 3H, Ph], 8.06 [dd, *J* 7.0, 1.7 Hz, 2H, Ph]; (C $_6$ D $_6$ ):  $\delta = 1.70$  [s, C(15)H $_3$ ], 2.90 [s, *E*-NCH $_3$ ], 3.25 [s, *Z*-NCH $_3$ ], 4.21 [s, C(11)H], 4.92 [s, C(13)H], 4.95 [s, C(10)H], 7.15 [m, 3H, Ph], 8.0 [m, 2H, Ph].  $^{13}C$ -NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta = 13.70$  [C(15)], 40.08 [*E*-NCH $_3$ ], 46.95 [*Z*-NCH $_3$ ], 82.59 [C(11)], 86.54 [C(10)], 89.90 [C(13)], 99.54 [C(12)], 126.29 [C(14)], 128.57, 129.76, 132.20, 134.36 [Ph], 174.39 [C(4)], 235.25 [CO], 258.06 [Mn=CN]; Analyse: Gef.: C, 62.07; H, 5.08; N, 8.03; C $_{18}$ H $_{17}$ MnN $_2$ O $_2$  ber.: C, 62.07; H, 4.92; N, 8.04%; Mol.-Gew. 348.3.

**8a** [Me an C(13)]: IR (Pentan):  $\nu(CO)$  1935s, 1879s cm $^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta = 2.00$  [s, C(15)H $_3$ ], 3.50 [s, *E*-NCH $_3$ ], 3.51 [s, *Z*-NCH $_3$ ], 4.49 [s, C(12)H], 4.50 [s, C(11)H], 5.24 [s, C(10)H], 7.5 [m, 3H, Ph], 8.06 [dd, *J* 7.0 Hz, 2H, Ph]; (C $_6$ D $_6$ ):  $\delta = 1.81$  [s, C(15)H $_3$ ], 2.93 [s, *E*-NCH $_3$ ], 3.23 [s, *Z*-NCH $_3$ ], 4.24 [s, C(12)H], 4.24 [s, C(11)H], 4.92 [s, C(10)H], 7.15 [m, 3H, Ph], 8.0 [m, 2H, Ph].  $^{13}C$ -NMR (CDCl $_3$ ):  $\delta = 12.08$  [C(15)], 39.97 [*E*-NCH $_3$ ], 46.95 [*Z*-NCH $_3$ ], 81.61 [C(11)], 83.56 [C(12)], 87.19 [C(10)], 104.30 [C(13)], 126.3 [C(14)], 128.57, 129.76, 132.20, 134.36 [Ph], 174.39 [C(4)], 235.25 [CO], 258.06 [Mn=CN].

### 5. Röntgenstrukturanalyse von **3** (vgl. Tabl. 1)

Kristalldaten. C $_{17}$ H $_{15}$ MnN $_2$ O $_2$ ,  $M_r = 334.3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a$  12.139(4),  $b$  9.426(3),  $c$  13.398(5) Å,  $\beta$  97.13(3)°,  $V$  1521 Å $^3$ ,  $D_{\text{ber.}}$  1.459

$\text{g cm}^{-3}$ ,  $F(000)$  688, Temp. 23°C. Ein geeigneter Kristall von **3** (Kristallgröße:  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Der Kristall wurde im  $\omega$ -Scan-Typ vermessen [ $\Delta\omega$  1.2°, Scan-Geschwindigkeit variabel 1.2 bis 29.3°/min,  $2\theta$ -Scan-Bereich: 4.0–54.0°]. Es wurden 3300 unabhängige Reflexe gesammelt [2129 mit  $F_o > 3.0 \sigma(F_o)$ ]. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programmpaket SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung führte zu  $R = 0.068$  und  $R_w = 0.062$  [26\*].

#### 6. Röntgenstrukturanalyse von **8b** (vgl. Tab. 2)

**Kristalldaten.**  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{MnN}_2\text{O}_2$ ,  $M_r = 348.3$ , triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 2$ ,  $a$  8.151(3),  $b$  9.194(4),  $c$  11.427(4) Å,  $\alpha$  97.20(3),  $\beta$  97.04(3),  $\gamma$  106.80(3)°,  $V$  801.8 Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}}$  1.442  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $F(000)$  360, Temp. –45°C, Kristallgröße:  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ . Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten wie in 4. beschrieben. Der Kristall wurde im Wyckoff-Scan-Typ vermessen [ $\Delta\omega$  0.8°, Scan-Geschwindigkeit variabel 2.0 bis 29.3°/min,  $2\theta$ -Scan-Bereich: 4.0–54.0°]. Es wurden 3502 unabhängige Reflexe gesammelt [2729 mit  $F_o > 3.0 \sigma(F_o)$ ]. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpaket SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung von 208 Parametern führte zu  $R = 0.048$  und  $R_w = 0.050$  [26\*].

#### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1 Vergleiche hierzu (a) H. Fischer in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 1; (b) F.R. Kreissl in H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988, S. 99.
- 2 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 3 E.O. Fischer und W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 311.
- 4 E.W. Meineke, Dissertation, Technische Universität München, 1975.
- 5 E.O. Fischer, P. Stückler und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 197.
- 6 E.O. Fischer und G. Besl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1186.
- 7 E.O. Fischer, J. Chen und K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 231.
- 8 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140.
- 9 E.O. Fischer und J.K.R. Wanner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2489.
- 10 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Besl und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 584; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 543.
- 11 E.O. Fischer, J. Chen und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 1284.
- 12 H. Fischer, C. Troll, unveröffentlichte Ergebnisse.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 13 H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger, A. van A. Lombard, L. Linford und J.C. Viljoen, *Organometallics*, 4 (1985) 275.
- 14 (a) B.M. Handwerker, K.E. Garrett, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 369; (b) B.M. Handwerker, K.E. Garrett, K.L. Nagle und G.L. Geoffroy, *Organometallics*, 9 (1990) 1562.
- 15 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (b) H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3683.
- 16 R. Märkl und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 277.
- 17 Vergleiche hierzu (a) U. Schubert, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73; (b) U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261.
- 18 (a) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585; (b) N.M. Kostic und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3879.
- 19 (a) E.O. Fischer, W. Schambeck und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) C27; (b) E.O. Fischer und W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 311.
- 20 Vergleiche hierzu auch die Untersuchungen an substituierten Ferrocenen. z.B. (a) A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, E.I. Fedin und A.I. Mokhov, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C13; (b) A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, A.I. Mokhov und A.I. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 57.
- 21 U. Kirchgässner, H. Piana und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2228.
- 22 H. Fischer, C. Troll und J. Hofmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 23 U. Schubert, *Organometallics*, 1 (1982) 1085.
- 24 H. Fischer, D. Reindl und C. Troll, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 25 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (b) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 26 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55740, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.