

# Synthese bicyclischer Pentaalkylcyclopentadiene und ihrer Metallkomplexe. Kristallstruktur von Bis(1,2,3-trimethylbicyclo[4.3.0]nonadienyl)eisen \*

H. William Bosch<sup>b</sup>, R. Stauber<sup>b</sup> und A. Salzer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, D-52056 Aachen (Deutschland)

<sup>b</sup> Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 27. September 1993)

## Abstract

A new synthetic route to the bicyclic pentaalkylcyclopentadienes 1,2,3-trimethylbicyclo[4.3.0]-nonadiene (NDH) and 1,2,3-trimethylbicyclo[10.3.0]pentadecadiene (PDDH) is reported. These ligands react directly and in good yields with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  and  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  to form dimeric peralkylcyclopentadienyl complexes, but can also, after deprotonation with  $^n\text{BuLi}$  and further treatment with  $\text{TiCl}_3$  or  $\text{FeCl}_2$ , be converted to the complexes  $(\text{ND})_2\text{TiCl}_2$ ,  $(\text{PDD})_2\text{TiCl}_2$  and  $(\text{ND})_2\text{Fe}$ .  $(\text{ND})_2\text{Fe}$  was characterized by a crystal-structure analysis. The complex surprisingly exhibits an ecliptical conformation of the five-membered rings, in which the relative orientation of the anellated six-membered rings deviates by  $72^\circ$  from the ideally eclipsed conformation.

## Zusammenfassung

Es wird über einen neuen Syntheseweg zu den bicyclischen Pentaalkylcyclopentadienen 1,2,3-Trimethylbicyclo[4.3.0]nonadien (NDH) und 1,2,3-Trimethylbicyclo[10.3.0]pentadecadien (PDDH) berichtet. Diese Liganden reagieren direkt und in guten Ausbeuten mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  zu dimeren Peralkylcyclopentadienylverbindungen, können aber auch nach Deprotonierung mit  $^n\text{BuLi}$  und Umsetzung mit  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{FeCl}_2$  in die Komplexe  $(\text{ND})_2\text{TiCl}_2$ ,  $(\text{PDD})_2\text{TiCl}_2$  und  $(\text{ND})_2\text{Fe}$  überführt werden.  $(\text{ND})_2\text{Fe}$  wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung charakterisiert. Der Komplex zeigt überraschenderweise eine ekliptische Konformation der beiden Cyclopentadienylringe, bei der die Anordnung der beiden anellierten Sechsringe zueinander um  $72^\circ$  von der ideal-ekliptischen Konformation abweicht.

*Key words:* Transition metals general; Crystal structure; Cyclopentadienyl; Metallocenes; Bulky ligand

## 1. Einleitung

Das Cyclopentadienylanion und seine Derivate haben sich im Laufe der letzten 40 Jahre zu dem wohl weitverbreitetsten Ligandensystem der metallorganischen Chemie entwickelt. Vor allem die Erkenntnis, daß sich mit Cyclopentadienylkomplexen eine Fülle neuer synthetischer Möglichkeiten sowohl für die stöchiometrische Synthese [1] als auch für die Homogenkatalyse

[2,3] eröffnen, haben dieser Chemie gerade in den letzten Jahren wieder einen explosiven Aufschwung gegeben [4]. Neuere Entwicklungen zielen vor allem auf eine Modifikation des Cyclopentadienyliganden, um sowohl die sterischen als auch elektronischen Eigenschaften gezielt zu verändern. Dies gelingt vor allem durch Einbringen spezifischer Substitutionsmuster, sterisch anspruchsvoller Substituenten oder durch die Einführung von Chiralität [5–8].

Vor allem für die Synthese peralkylierter Cyclopentadienylliganden ist die Zahl der möglichen Synthesestrategien bisher relativ beschränkt, wobei meist zwei Synthesewege beschränkt werden: Der von Campbell

Correspondence to: Prof. Dr. A. Salzer.

\* Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

*et al.* [9] und Threlkel und Bercaw [10] entwickelte Weg, ausgehend von 2-Brom-2-buten und Alkylestern, sowie die Methode von Burger *et al.* [11] und Kohl und Jutzi [12], die Acetaldehyd und Diethylketon als billige Startmaterialien verwendet. Diese Darstellungsmethoden lassen sich nur beschränkt zur Erzeugung neuer Substitutionsmuster heranziehen, vor allem auch die Synthese chiraler Peralkylcyclopentadienyle ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen [13–15]. Gerade Peralkylcyclopentadienylliganden  $C_5R_5$  zeigen jedoch oft ein besonderes Komplexierungsverhalten, verglichen zu  $C_5H_5$ : Stärkerer  $\pi$ -Donator, aber schwächerer  $\pi$ -Akzeptor, Zunahme des kovalenten Bindungsanteils in den Metallkomplexen, Erhöhung der thermischen Komplexstabilität, kinetische Stabilisierung durch sterische Abschirmung des Zentralmetalls und dadurch Schwächung intermolekularer Wechselwirkungen, was sich in der bevorzugten Ausbildung monomerer Strukturen ausdrückt. Peralkylcyclopentadienylliganden erlauben damit die Synthese ungewöhnlicher Komplexen, die bei Verwendung weniger substituierter Cyclopentadienylliganden nicht beständig sind, als Beispiel sei etwa das Decamethylsilicocen genannt [16].

Das Ziel unserer Arbeiten war die Ausarbeitung neuer Synthesestrategien zur Darstellung von Peralkylcyclopentadienylliganden, die eine weitergehende Variation des Substitutionsmusters erlauben und gleichzeitig auch die Möglichkeit etwa zur Synthese chiraler Cyclopentadienylliganden eröffnen.

## 2. Resultate und Diskussion

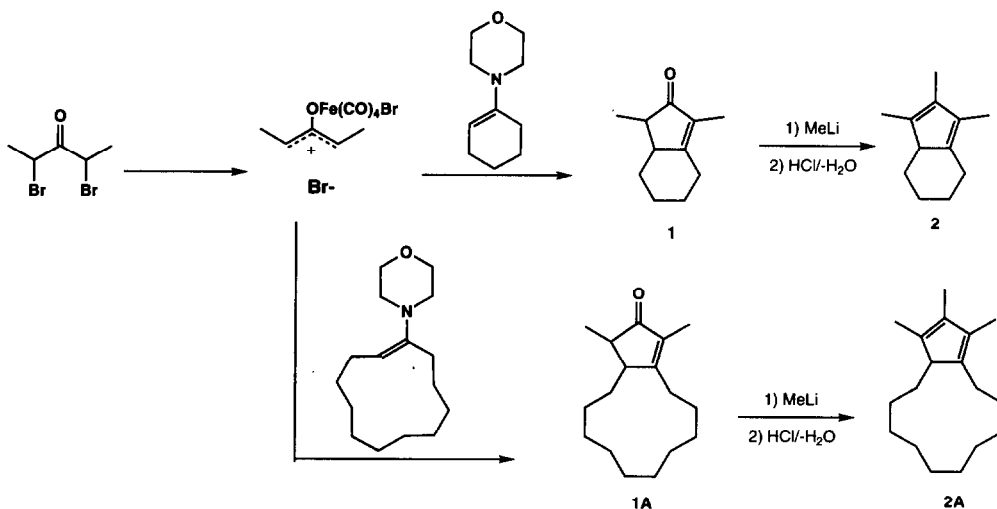
Der bereits erwähnte Syntheseweg von Burger und Jutzi durchläuft als Zwischenstufe das 2,3,4,5-Tetra-

methylcyclopent-2-en-1-on, das dann durch Alkylierung mit Organolithiumverbindungen und anschließende säurekatalysierte Wasserabspaltung die gewünschten Tetramethylalkylcyclopentadiene in sehr guten Ausbeuten liefert [12]. Cyclopentenone sind häufig verwendete Vorläufer für Naturstoffsynthesen, so daß eine Reihe moderner Methoden zur Synthese spezifisch substituierter Cyclopentenone entwickelt wurden. Dazu gehört auch die Eisencarbonyl-vermittelte Ringschlussreaktion zwischen Enaminen und Dibromketonen von Noyori *et al.* [17], die unter anderem auch für die Synthese bicyclischer Tetraalkylcyclopentenone Verwendung findet. Eine andere Variante benutzt Fe-Graphit  $C_{24}Fe$  anstelle von  $Fe_2(CO)_9$  für den Cyclisierungsschritt [18].

Wir fanden nun, daß die auf diesem Wege synthetisierten bicyclischen Cyclopentenone 1,3-Dimethylbicyclo[4.3.0]nona-1-en-2-on (1) resp. 1,3-Dimethylbicyclo[10.3.0]pentadeca-1-en-2-on (1A) mit Methylolithium alkyliert werden können und die so erhaltenen Cyclopentenole mit katalytischen Mengen Säure glatt unter Wasserabspaltung das 1,2,3-Trimethylbicyclo[4.3.0]nonadien (NDH) (2) resp. 1,2,3-Trimethylbicyclo[10.3.0]pentadecadien (PDDH) (2A) liefern (Schema 1), also Pentaalkylcyclopentadienderivate, die neben drei Methylgruppen eine längere Alkylkette als anellierten Substituenten tragen.

NDH (1a) könnte auch als Trimethylderivat des Tetrahydroindens bezeichnet werden.

Pentaalkylcyclopentadiene reagieren normalerweise bereitwillig mit Metallcarbonylen unter Bildung der entsprechenden Peralkylcyclopentadienylmetallcarbonylkomplexe. Dies ist vor allem für Pentamethylcyclopentadien gut untersucht. Um sicherzustellen, daß



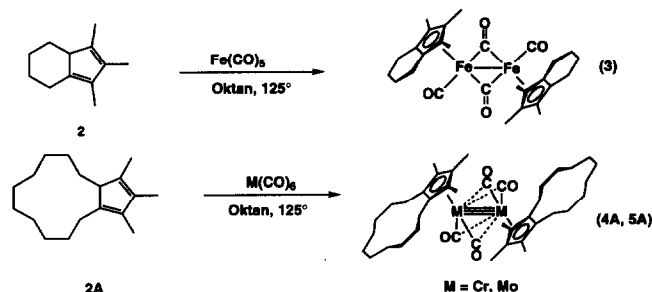
Schema 1.

unsere Liganden NDH und PDDH ähnlich wie  $C_5Me_5H$  reagieren, wurden sie einer thermischen Reaktion mit  $Fe(CO)_5$ ,  $Cr(CO)_6$  und  $Mo(CO)_6$  unterworfen. Dabei bildeten sich bei  $125^\circ$  die Metallkomplexe  $[(ND)Fe(CO)_2]_2$  (3),  $[(PDD)Fe(CO)_2]_2$  (3A),  $[(ND)Cr(CO)_2]_2$  (4),  $[(PDD)Cr(CO)_2]_2$  (4A),  $[(ND)Mo(CO)_2]_2$  (5),  $[(PDD)Mo(CO)_2]_2$  (5A) in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 2). Die Verbindungen wurden durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

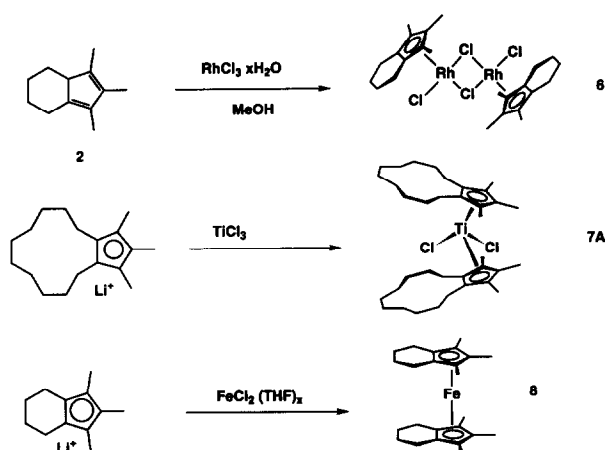
Die Bildung der  $Cr(CO)_2$ - und  $Mo(CO)_2$ -Komplexe mit Metall-Metall-Dreifachbindung belegt die Verwandtschaft von NDH und PDDH mit Pentamethylcyclopentadien, denn nur Peralkylcyclopentadiene liefern mit diesen Metallcarbonylen direkt Komplexe der Zusammensetzung  $[C_5R_5M(CO)_2]_2$  ( $M = Cr, Mo, W$ ), mit  $M \equiv M$ -Dreifachbindung und halbverbrückenden CO-Liganden und nicht, wie Cyclopentadien, im wesentlichen  $[C_5H_5M(CO)_3]_2$  mit  $M-M$  Einfachbindung und terminalen CO-Gruppen.

Das zu anderen Pentaalkylcyclopentadienen analoge Reaktionsverhalten von NDH und PDDH bestätigt sich auch bei der Umsetzung mit  $RhCl_3 \cdot (H_2O)_x$ : Auch hier bilden sich die dimeren Verbindungen  $[(ND)RhCl_2]_2$  (6) und  $[(PDD)RhCl_2]_2$  (6A) als orange Nadeln, während eine analoge Reaktion mit Cyclopentadien lediglich polymere Verbindungen liefert.

In allen bisher berichteten Synthesen musste der Cyclopentadienligand lediglich mit einer Metallverbindung unter thermischen Bedingungen umgesetzt werden, wobei sich die entsprechenden Cyclopentadienylkomplexe spontan unter Wasserstoffeliminierung bildeten. Dieser Syntheseweg ist im allgemeinen nicht für die Synthese von Metallocenen und deren Derivaten möglich. Hier muss zunächst mit einer starken Base aus dem Cyclopentadienderivat ein Cyclopentadienylanion erzeugt werden, das dann in einer Metathese-reaktion mit einem Metallsalz die entsprechende Bis(cyclopentadienyl)verbindung liefert. Dies gilt zum Beispiel auch für die Synthese von Ferrocenderivaten



Schema 2.



Schema 3.

oder Titanocendichlorid-Verbindungen. Diese Substanzen gehören wohl zu den auch technisch wichtigsten metallorganischen Verbindungsklassen.

Analog zu  $C_5Me_5H$  lassen sich auch NDH und PDDH mit  $nBuLi$  in THF deprotonieren, wobei sich die Lithiumverbindungen als weisse Suspension bilden. Umsetzung dieser Anionen mit  $TiCl_3$  resp.  $FeCl_2 \cdot (THF)_x$  liefert in mässigen Ausbeuten die Sandwichkomplexe  $(ND)_2TiCl_2$  (7) und  $(PDD)_2TiCl_2$  (7A), sowie das Ferrocenderivat  $(ND)_2Fe$  (8).  $(PDD)_2Fe$  konnte bisher nicht isoliert werden. Nach neueren Erkenntnissen spielt bei diesen Synthesen die Wahl des Metallsalzes und des Lösungsmittels allerdings eine wesentliche Rolle für die erreichbare Ausbeute, sodaß wir vermuten, daß bei Verwendung von  $TiCl_3 \cdot 3THF$  sowie  $FeBr_2(dme)$  wesentlich bessere Ausbeuten erzielt werden könnten [19].

8 kann aus Hexan als goldgelber Festkörper umkristallisiert werden. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung bis auf  $-30^\circ$  konnten so Einkristalle guter Qualität gezüchtet werden. Diese wurden einer Kristallstrukturbestimmung unterworfen. Die Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst, Bindungslängen in Tabelle 2 und Bindungswinkel in Tabelle 3, Tabelle 4 gibt Kristalldaten sowie Einzelheiten zur Messung wieder.

Die molekulare Festkörperstruktur von 8 ist in Fig. 1 dargestellt. Die Atome C(10) und C(11) bzw. C(22) und C(23) besetzen mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit zwei Lagen. Eine dieser Splitlagen ist in Fig. 1 der Übersichtlichkeit wegen weggelassen worden. Figur 2 zeigt die beiden kristallographischen Lagen dieser vier Atome in schematischer Form. Diese unterschiedlichen Lagen entstehen durch die beiden möglichen sesselähnlichen Konformationen des anelierten Cyclohexenrings. Figur 1 zeigt zusätzlich eine

Projektion von oben auf die Cyclopentadienylebene, die die relative Anordnung der beiden Ringliganden zueinander deutlich macht.

Diese Projektion macht deutlich, daß die beiden Cyclopentadienylringe eine der drei möglichen ekliptischen Konformationen einnehmen, und zwar die, in der die beiden anellierte Sechsringe um  $72^\circ$  von der

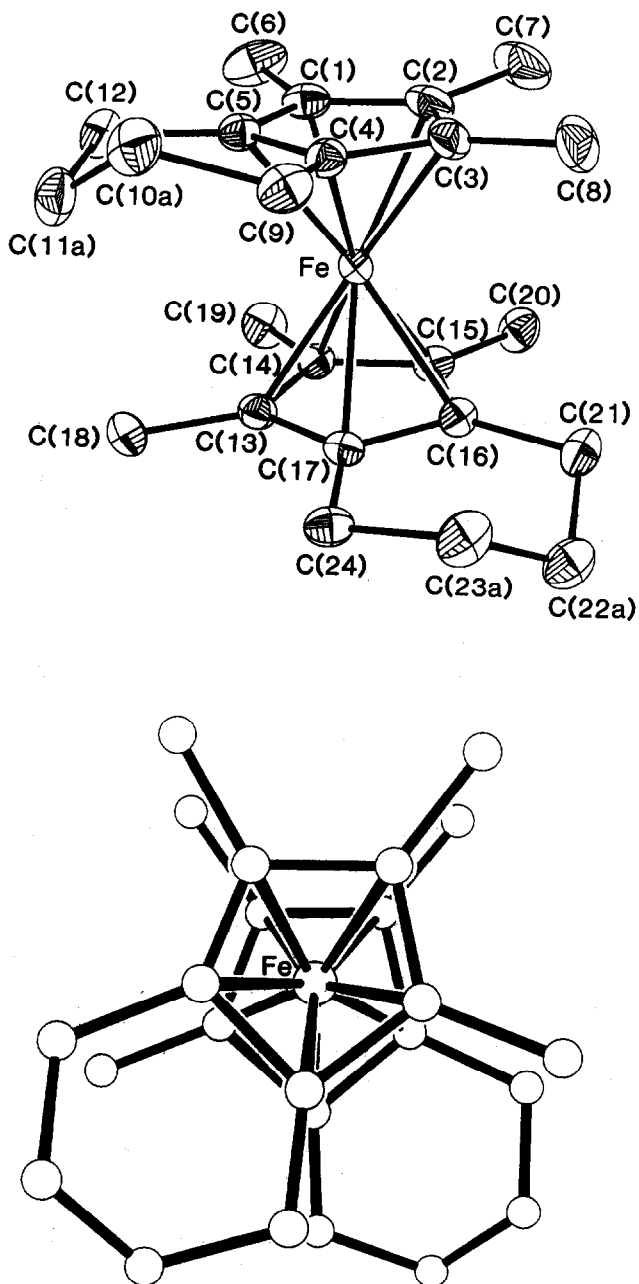


Fig. 1. Molekulare Struktur von  $(ND)_2Fe$  (**8**) von der Seite und von oben. Die kristallographische Numerierung der Atome ist willkürlich und nicht in Übereinstimmung mit der im Text sonst verwendeten Numerierung der Ligandatome.

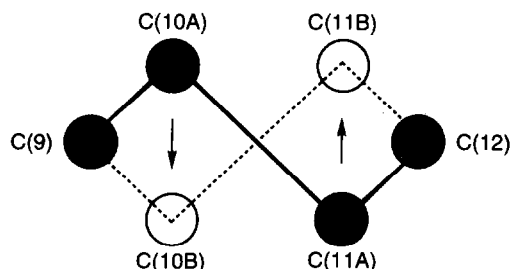


Fig. 2. Kristallographische Lagen von C(10) und C(11) [analog für C(22) und C(23)] (schematisch).

ideal-ekliptischen Konformation abweichen (Symmetrie  $C_2$ ). Dies erstaunt in zweierlei Hinsicht: Einerseits hätte man erwartet, daß eine Minimalisierung der Abstoßung der beiden Sechsringe wesentlich günstiger bei einer Verdrehung um  $144^\circ$  zu erreichen wäre, zum anderen ist überraschend, daß der Ligand überhaupt eine ekliptische Konformation einnimmt. Für Decamethylferrocen wird eine gestaffelte Konformation im Festkörper und in der Gasphase gefunden [20,21], während sowohl Decamethylruthenocen als auch Decamethylosmocen eine ekliptische Konformation aufweisen [22]. Dies wurde dadurch erklärt, daß in symmetrischen Metallocenen aufgrund der Polarisation des Metallions im Feld zweier fünfgliedriger Ringe eine ekliptische ( $D_{5h}$ ) Konformation normalerweise bevorzugt sein sollte [23]. In Decamethylferrocen ist die gestaffelte Konformation ( $D_{5d}$ ) vermutlich durch die ungünstige intramolekulare Abstoßung der Methylgruppen und den im Vergleich zu Ru und Os geringeren Interplanarabstand der beiden Ringe energetisch günstiger, gemäß Rechnungen um  $4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [23]. Damit in Einklang steht die Tatsache, daß sich bei der Oxidation von  $Os(C_5Me_5)_2$  zum Osmiciniumkation  $[Os(C_5Me_5)_2]^+$  der Ring-Ring Abstand verkürzt und auch hier nun die gestaffelte Konformation im Festkörper bevorzugt wird [24]. Ob im Falle von **8** die Symmetrierniedrigung des Ringsystems oder möglicherweise auch die normalerweise nicht in Betracht gezogenen intermolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter die gefundene ekliptische ( $C_2$ ) Konformation bevorzugen, kann nicht endgültig festgelegt werden. Auf Grund der Abwinkelung einer der Methylengruppen des anellierte Sechsrings in Richtung des anderen Rings kann allerdings die Abstoßung der zwei Ringliganden in **8** kaum geringer sein als in Decamethylferrocen. Da **8** eine chirale Konformation besitzt, finden sich in der Elementarzelle gleiche Mengen beider Enantiomeren. Figur 3 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß sich die hier erstmals vorgestellten bicyclischen Pentaalkylcyclopent-

tadienderivate weitgehend analog zu Pentamethylcyclopentadien verhalten und diverse Metallkomplexe in guten Ausbeuten liefern. Da die Synthese der Ausgangsverbindungen relativ unkompliziert ist und eine Reihe von strukturellen Variationen zulässt, eröffnet sich somit der Weg zu weiteren Derivaten. Laufende Arbeiten sollen zeigen, ob sich mit dieser Methode auch optisch-aktive bicyclische Peralkylcyclopentadienyl-derivate synthetisieren lassen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt, in Lösungsmitteln, die nach Standardmethoden getrocknet und unter N<sub>2</sub> aufbewahrt wurden. 1,3-Dimethylbicyclo[4.3.0.]non-1-en-2-on (**1**) und 1,3-Dimethylbicyclo[10.3.0.]pentadeca-1-en-2-on (**1A**) wurden gemäss [17,25] synthetisiert. Die Synthese der Enamine erfolgt am besten gemäss Carlson und Nilsson [26]. NMR Spektren wurden auf einem Varian Gemini 200 Spectrometer (<sup>1</sup>H bei 200 MHz, <sup>13</sup>C bei 50.4 MHz) aufgenommen, IR-Spektren auf einem Bio-

TABELLE 2. Bindungsabstände (pm) in **8**

Fe-C(1)	204.4(5)	C(9)-C(10A)	155.2(16)
Fe-C(2)	204.1(5)	C(10)-C(11)	150.8(14)
Fe-C(3)	206.2(4)	C(10A)-C(11A)	153.6(24)
Fe-C(4)	208.0(4)	C(11)-C(12)	153.7(17)
Fe-C(5)	207.7(4)	C(11A)-C(12)	151.3(21)
Fe-C(13)	207.0(4)	C(13)-C(14)	142.9(7)
Fe-C(14)	205.5(3)	C(13)-C(17)	142.0(5)
Fe-C(15)	205.5(4)	C(13)-C(18)	150.4(6)
Fe-C(16)	206.9(4)	C(14)-C(15)	141.8(5)
Fe-C(17)	207.1(5)	C(14)-C(19)	151.2(6)
C(1)-C(2)	142.6(6)	C(15)-C(16)	143.4(6)
C(1)-C(5)	140.8(7)	C(15)-C(20)	150.1(7)
C(1)-C(6)	150.7(7)	C(16)-C(17)	143.3(6)
C(2)-C(3)	142.8(8)	C(16)-C(21)	150.4(5)
C(2)-C(7)	151.4(8)	C(17)-C(24)	149.5(7)
C(3)-C(4)	142.4(6)	C(21)-C(22)	154.6(12)
C(3)-C(8)	149.8(6)	C(21)-C(22A)	153.5(26)
C(4)-C(5)	143.2(5)	C(22)-C(23)	150.6(13)
C(4)-C(9)	148.9(7)	C(22A)-C(23A)	162.0(33)
C(5)-C(12)	149.9(6)	C(23)-C(24)	157.3(9)
C(9)-C(10)	152.2(12)	C(23A)-C(24)	135.5(31)

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **8**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe	7373(1)	1267(1)	2339(1)	27(1)
C(1)	7903(5)	649(2)	1303(5)	39(2)
C(2)	7025(6)	1048(2)	216(5)	44(2)
C(3)	5440(5)	1122(2)	202(4)	41(2)
C(4)	5345(5)	764(2)	1271(4)	33(2)
C(5)	6873(5)	471(2)	1941(4)	31(2)
C(6)	9563(6)	412(2)	1603(6)	66(3)
C(7)	7592(7)	1311(2)	-855(5)	73(3)
C(8)	4039(6)	1468(2)	-849(5)	65(2)
C(9)	3891(5)	645(2)	1568(5)	42(2)
C(10)	4072(15)	105(5)	2287(12)	50(6)
C(10A)	4450(19)	292(6)	3004(17)	49(7)
C(11)	5797(16)	29(5)	3589(13)	51(6)
C(11A)	5509(22)	-170(6)	2926(19)	53(8)
C(12)	7151(5)	29(2)	3038(5)	43(2)
C(13)	8576(5)	1397(2)	4673(4)	33(2)
C(14)	9628(5)	1537(2)	3990(4)	32(2)
C(15)	8812(5)	1935(2)	2893(4)	33(2)
C(16)	7240(5)	2044(2)	2886(4)	31(2)
C(17)	7100(5)	1706(2)	3988(4)	32(2)
C(18)	9009(5)	1019(2)	5975(4)	47(2)
C(19)	11371(5)	1330(2)	4452(5)	49(2)
C(20)	9498(6)	2225(2)	1968(5)	48(2)
C(21)	5987(5)	2464(2)	2026(5)	44(2)
C(22)	4909(9)	2586(3)	2847(10)	49(4)
C(22A)	4318(27)	2340(10)	2037(20)	64(10)
C(23)	4231(10)	2094(4)	3208(11)	49(4)
C(23A)	4802(28)	2189(14)	3790(26)	93(18)
C(24)	5687(5)	1744(2)	4394(5)	39(2)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Rad FTS 45 Gerät, Massenspektren stammen von einem Finnigan-MAT Modell 8230 Gerät. Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-chemischen Instituts der Universität Zürich durchgeführt. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer Siemens R3m/V mit Graphit-Monochromator und Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Daten wurden bei 200 K aufgenommen. Nach jeweils 97 Reflexen wurden drei Standard-Reflexe gemessen. Zur Lösung und Verfeinerung wurde das Siemens-SHELXTL-PLUS-System (VMS oder Micro VAX II) benutzt.

#### 3.1. Ligandsynthesen

##### 3.1.1. 1,2,3-Trimethylbicyclo[4.3.0]-1,3-nonadien

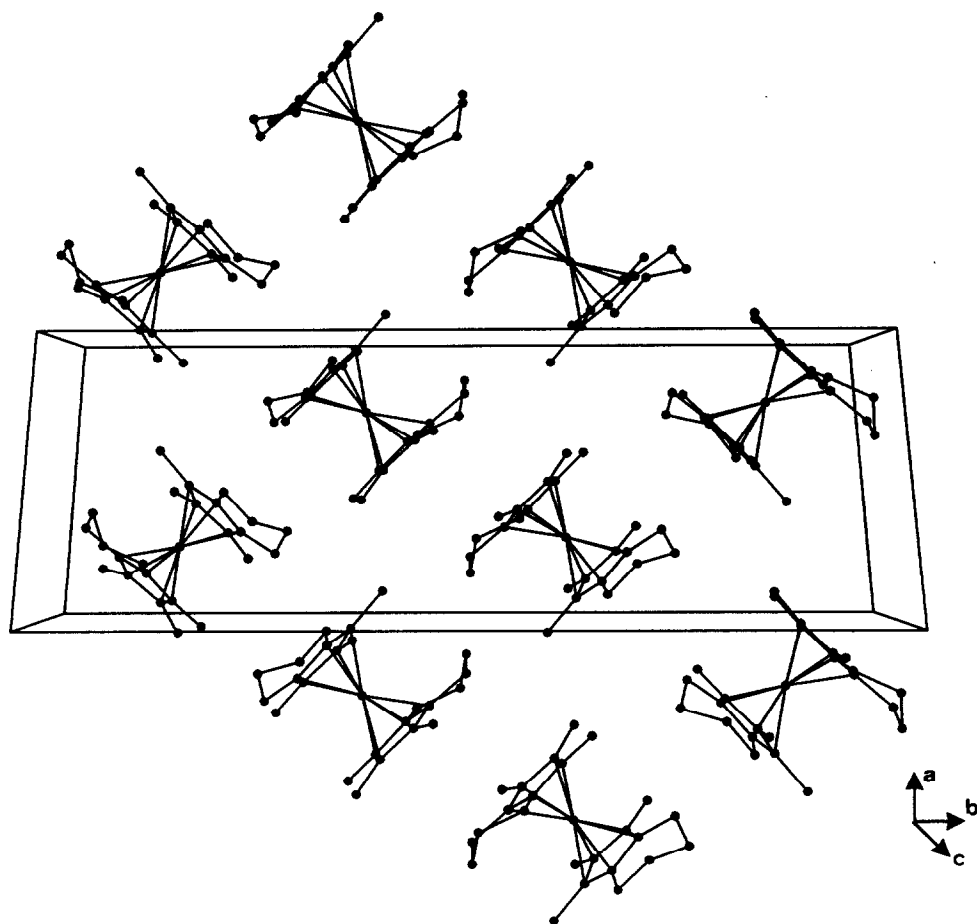
Zu 75 ml einer Methyllithiumlösung (1.6 M in Ether, entsprechend 0.12 mol Methyllithium) wurde bei 0°C eine Lösung von 10.5 g (64 mmol) **1** in 30 ml Ether langsam getropft. Während einer Stunde wurde unter Rückfluss gekocht und anschliessend auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde vorsichtig zunächst 15 ml MeOH, dann 75 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. In einem Scheidetrichter wurden 18 g NH<sub>4</sub>Cl, sowie 90 ml 6 N Salzsäure vorgelegt und das Reaktionsgemisch zugefügt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit ca. 1 ml konz. Salzsäure versetzt, wobei eine spontane Wasserabspaltung eintrat. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wurde am Wasserstrahlvakuum destilliert. NDH wurde als gelbes Öl bei 89–90°C/11

TABELLE 3. Bindungswinkel (°) in **8**

C(1)–Fe–C(2)	40.9(2)	C(15)–Fe–C(16)	40.7(2)
C(1)–Fe–C(3)	68.5(2)	C(1)–Fe–C(17)	160.3(2)
C(2)–Fe–C(3)	40.7(2)	C(2)–Fe–C(17)	158.2(2)
C(1)–Fe–C(4)	67.8(2)	C(3)–Fe–C(17)	123.3(2)
C(2)–Fe–C(4)	67.8(2)	C(4)–Fe–C(17)	109.9(2)
C(3)–Fe–C(4)	40.2(2)	C(5)–Fe–C(17)	125.6(2)
C(1)–Fe–C(5)	39.9(2)	C(13)–Fe–C(17)	40.1(2)
C(2)–Fe–C(5)	67.8(2)	C(14)–Fe–C(17)	68.0(2)
C(3)–Fe–C(5)	67.9(1)	C(15)–Fe–C(17)	68.2(2)
C(4)–Fe–C(5)	40.3(2)	C(16)–Fe–C(17)	40.5(2)
C(1)–Fe–C(13)	123.5(2)	Fe–C(1)–C(2)	69.5(3)
C(3)–Fe–C(13)	158.7(2)	Fe–C(1)–C(5)	71.3(3)
C(2)–Fe–C(13)	159.5(2)	C(2)–C(1)–C(5)	108.3(4)
C(4)–Fe–C(13)	123.7(2)	Fe–C(1)–C(6)	130.1(3)
C(5)–Fe–C(13)	108.9(2)	C(2)–C(1)–C(6)	126.5(5)
C(1)–Fe–C(14)	106.5(2)	C(5)–C(1)–C(6)	124.9(4)
C(2)–Fe–C(14)	122.6(2)	Fe–C(2)–C(1)	69.7(3)
C(3)–Fe–C(14)	159.5(2)	Fe–C(2)–C(3)	70.4(3)
C(4)–Fe–C(14)	158.1(2)	C(1)–C(2)–C(3)	108.1(5)
C(5)–Fe–C(14)	121.8(1)	Fe–C(2)–C(7)	130.2(3)
C(13)–Fe–C(14)	40.5(2)	C(1)–C(2)–C(7)	126.1(5)
C(1)–Fe–C(15)	120.7(2)	C(3)–C(2)–C(7)	125.6(4)
C(2)–Fe–C(15)	106.5(2)	Fe–C(3)–C(2)	68.9(2)
C(3)–Fe–C(15)	123.7(2)	Fe–C(3)–C(4)	70.6(2)
C(4)–Fe–C(15)	160.9(1)	C(2)–C(3)–C(4)	107.5(4)
C(5)–Fe–C(15)	156.3(2)	Fe–C(3)–C(8)	130.7(3)
C(13)–Fe–C(15)	68.0(2)	C(2)–C(3)–C(8)	127.2(5)
C(14)–Fe–C(15)	40.4(1)	C(4)–C(3)–C(8)	125.0(5)
C(1)–Fe–C(16)	156.9(2)	Fe–C(4)–C(3)	69.2(2)
C(2)–Fe–C(16)	121.7(2)	Fe–C(4)–C(5)	69.7(2)
C(3)–Fe–C(16)	108.3(1)	C(3)–C(4)–C(5)	108.0(4)
C(4)–Fe–C(16)	125.5(2)	Fe–C(4)–C(9)	132.0(3)
C(5)–Fe–C(16)	162.0(2)	C(3)–C(4)–C(9)	128.6(3)
C(13)–Fe–C(16)	67.8(1)	C(5)–C(4)–C(9)	123.0(4)
C(14)–Fe–C(16)	68.1(1)	Fe–C(5)–C(1)	68.7(2)
Fe–C(5)–C(12)	130.4(3)	Fe–C(5)–C(4)	70.0(2)
C(1)–C(5)–C(12)	129.4(4)	C(1)–C(5)–C(4)	108.1(4)
C(4)–C(5)–C(12)	122.3(4)	C(14)–C(15)–C(16)	108.0(4)
C(4)–C(9)–C(10)	110.8(6)	Fe–C(15)–C(20)	128.9(3)
C(4)–C(9)–C(10A)	110.1(7)	C(14)–C(15)–C(20)	126.8(4)
C(9)–C(10)–C(11)	111.2(9)	C(16)–C(15)–C(20)	125.0(3)
C(9)–C(10A)–C(11A)	110.6(14)	Fe–C(16)–C(15)	69.2(2)
C(10)–C(11)8b1C(12)	111.8(10)	Fe–C(16)–C(17)	69.9(2)
C(10A)–C(11A)–C(12)	110.0(11)	C(15)–C(16)–C(17)	107.7(3)
C(5)–C(12)–C(11)	110.6(5)	Fe–C(16)–C(21)	130.7(2)
C(5)–C(12)–C(11A)	111.1(6)	C(15)–C(16)–C(21)	128.5(4)
Fe–C(13)–C(14)	69.1(2)	C(17)–C(16)–C(21)	123.6(4)
Fe–C(13)–C(17)	70.0(2)	Fe–C(17)–C(13)	69.9(3)
C(14)–C(13)–C(17)	108.1(4)	Fe–C(17)–C(16)	69.6(3)
Fe–C(13)–C(18)	130.0(3)	C(13)–C(17)–C(16)	108.0(4)
C(14)–C(13)–C(18)	126.0(4)	Fe–C(17)–C(24)	131.3(3)
C(17)–C(13)–C(18)	125.7(4)	C(13)–C(17)–C(24)	129.1(4)
Fe–C(14)–C(13)	70.3(2)	C(16)–C(17)–C(24)	122.5(3)
Fe–C(14)–C(15)	69.8(2)	C(16)–C(21)–C(22)	109.6(4)
C(13)–C(14)–C(15)	108.2(4)	C(16)–C(21)–C(22A)	109.4(9)
Fe–C(14)–C(19)	129.4(3)	C(21)–C(22)–C(23)	111.7(7)
C(13)–C(14)–C(19)	125.8(4)	C(21)–C(22A)–C(23A)	105.3(13)
C(15)–C(14)–C(19)	125.8(4)	C(22)–C(23)–C(24)	111.0(6)
Fe–C(15)–C(14)	69.8(2)	C(22A)–C(23A)–C(24)	119.1(23)
Fe–C(15)–C(16)	70.1(2)	C(17)–C(24)–C(23)	111.1(6)
		C(17)–C(24)–C(23A)	109.7(13)

TABELLE 4. Kristallaten von **8**, Messung, Lösung und Verfeinerung

Summenformel, Formelmasse	$C_{24}H_{34}Fe$ , 378.4 AME
Kristallfarbe, Habitus	gelb, hexagonal
Kristallgröße	$0.20 \times 0.18 \times 0.13$ (mm <sup>3</sup> )
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Zellparameter	$a = 8.968(a) \text{ \AA}$ $b = 25.482(9) \text{ \AA}$ $c = 9.821(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta = 116.94(2)^\circ$
Zellvolumen	$2000.8(10) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1.256 \text{ Mg m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.755 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	816 e
Messbereich	$4.0 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , wobei $0 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 32$ , $-12 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	5003 (inkl. Standards)
Unabhängige Reflexe	4597 ( $R_{\text{int}} = 3.47\%$ )
Reflexe mit $F \geq 6.0\sigma(F)$	3251 (die Reflexe $(-1\ 0\ 1)$ , $(0\ 2\ 1)$ und $(1\ 2\ 0)$ sind extinktionsgeschädigt und wurden deshalb nicht berücksichtigt.)
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0000F^2$
Lösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix Least Squares
H Atome	Riding-Modell, verfeinerte $U_{\text{iso}}$
R-Werte	$R = 6.06\%$ , $R_w = 5.10\%$
Restelektronendichte	Max.: $0.49 \text{ e \AA}^{-3}$ , Min.: $-0.58 \text{ e \AA}^{-3}$

Fig. 3. Elementarzelle von **8**.

Torr (8.78 g, 85%) als Isomerengemisch erhalten. Eine zusätzliche Reinigung kann durch Deprotonieren mit 1 eq Butyllithium (1.6 N in Hexan) in THF, anschliessendes Abfiltrieren des Lithiumsalzes und Protonieren dieses Salzes mit MeOH und H<sub>2</sub>O in 77% Ausbeute erreicht werden. Auch hier liegen zwei Isomere vor (Verhältnis ca. 80:20).

**2:** <sup>13</sup>C-NMR: 140.8, 140.1, 137.8, 137.7, 136.6, 134.9, 133.3, 131.3, 54.8, 50.7, 32.1, 29.5, 26.7, 24.6, 24.1, 24.0, 23.5, 14.3, 11.7, 11.5, 11.3, 11.0, 10.7 ppm (CDCl<sub>3</sub>).

### 3.1.2. 1,2,3-Trimethylbicyclo[10.3.0]1,3-pentadecadien

Aus 7.82 g (31.5 mmol) **1A** konnten durch analoges Vorgehen 6.02 g (78%) eines gelben Öls (ein Isomeres) bei 67–70°C (5 × 10<sup>-3</sup> Torr) erhalten werden. Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid reduzierte sich die Ausbeute auf 5.28 g (68%) farbloser Kristalle.

**2A:** <sup>13</sup>C-NMR: 143.8, 138.5, 138.4, 133.6, 48.6, 28.0, 27.3, 25.5, 25.4, 24.9, 23.8, 23.2, 22.9, 22.8, 22.2, 14.2, 11.7, 11.3 ppm (CDCl<sub>3</sub>).

## 3.2. Umsetzungen mit Metallcarbonylen

### 3.2.1. [(ND)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) und [(PDD)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3A**)

1.00 g (6.2 mmol bzw. 4.06 mmol) des Liganden NDH bzw. PDDH wurden mit 2.0 ml (2.9 g, 14.8 mmol) bzw. 1.3 ml (1.89 g, 9.62 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> während drei Tagen in Toluol/Xylol (1 : 1) unter Rückfluss gekocht, wobei sich gegen Ende der Reaktionszeit ein Metallspiegel an der Kolbenwand bildete. Die Lösungen wurden heiss über eine G3 Fritte, die mit Watte bedeckt war, filtriert und der Rückstand mit heissem Toluol bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Nach Abkühlen auf -30°C wurde die überstehende Lösung abdekantiert, dann wurden die dunkelvioletten Kristalle mit Hexan gewaschen. Ausbeute: 1.10 g (65%) **3** bzw. 1.42 g (98%) **3A**.

**3:** IR: 1928, 1762 cm<sup>-1</sup> (Hexan). <sup>13</sup>C-NMR: 100.5, 100.0, 95.0, 22.7, 10.5, 7.9 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 61.52; H, 6.31. C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 61.56; H, 6.27%.

**3A:** IR: 1917, 1773 cm<sup>-1</sup> (Hexan). <sup>13</sup>C-NMR: 213.4, 99.1, 98.8, 96.7, 27.3, 26.8, 26.1, 22.0, 10.0, 9.5 ppm (CDCl<sub>3</sub>). MS (EI): 714.3 {M<sup>+</sup>}, 686.4 {M<sup>+</sup>-CO}, 658.1 {M<sup>+</sup>-2CO} 600.3 {M<sup>+</sup>-4CO}, 357.1 {(PDD)Fe(CO)<sub>2</sub>}<sup>+</sup>, 329.2 {(PDD)Fe(CO)<sup>+</sup>}, 301.1 {(PDD)Fe<sup>+</sup>}. Gef.: C, 67.95; H, 8.86. C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 67.23; H, 8.18%.

### 3.2.2. [(ND)Cr(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4**) und [(PDD)Cr(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4A**)

2.00 g (12.4 mmol bzw. 8.12 mmol) des Liganden NDH bzw. PDDH wurde mit 1.36 g (6.2 mmol) bzw. 0.89 g (4.94 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> während drei Tagen in

Oktan unter Rückfluss gekocht, wobei das in den Kühler sublimierte Hexacarbonylchrom gelegentlich abgekratzt und hinuntergespült wurde. Nach Abkühlen der Lösung auf -30°C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und die dunkelgrünen Kristalle mit kaltem Hexan gewaschen. Die Ausbeute betrug 1.4 g (85%) für **4** und 1.29 g (90%) für **4A**.

**4:** IR: 1875, 1854 cm<sup>-1</sup> (Hexan). <sup>13</sup>C-NMR: 250.5, 102.0, 101.3, 98.1, 22.5, 21.0, 9.1 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C: 60.86; H, 5.86. C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 62.44; H, 6.36%

**4A:** IR: 1876, 1856 cm<sup>-1</sup> (Hexan). <sup>13</sup>C-NMR: 250.7, 104.1, 101.0, 99.7, 28.3, 27.2, 26.6, 22.4, 22.2, 10.0, 9.6 (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 67.23; H, 8.59. C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 67.97; H, 8.27%.

### 3.2.3. [(ND)Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**) und [(PDD)Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5A**)

2.00 g (12.4 mmol bzw. 8.12 mmol) des Liganden NDH bzw. PDDH wurde mit 1.63 g (6.2 mmol) bzw. 1.02 g (4.06 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> während drei Tagen in Oktan unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde langsam bis auf -30°C abgekühlt. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels konnte **5** in Form dunkelroter Kristalle in einer Ausbeute von 1.58 g (82%) und **5A** als rote Kristalle in einer Ausbeute von 1.43 g (89%) isoliert werden.

**5:** IR: 1869, 1844 cm<sup>-1</sup> (Hexan). <sup>13</sup>C-NMR: 239.1, 106.2, 103.4, 100.6, 22.9, 21.5, 9.6, 9.5 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 53.26; H, 5.71. C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 53.68; H, 5.47%.

**5A:** IR: 1867, 1844 cm<sup>-1</sup> (Hexan). <sup>13</sup>C-NMR: 238.7, 107.3, 104.4, 103.0, 28.7, 27.0, 26.5, 22.7, 22.2, 10.2, 9.8 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 60.65; H, 7.43. C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 60.44; H, 7.35%.

## 3.3. Umsetzungen mit Metallchloriden

### 3.3.1. [(ND)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**6**) und [(PDD)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**6A**)

1.0 g bzw. 0.5 g RhCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, entsprechend 400 mg (3.89 mmol) bzw. 200 mg (1.94 mmol) Rhodium, wurden mit 1.30 g (8.01 mmol) des Liganden NDH bzw. 1.0 g (4.06 mmol) des Liganden PDDH während 24 Stn in Methanol unter Rückfluss gekocht. Die nach Abkühlung erhaltenen orangen Substanzen konnten durch Umkristallisation aus Chloroform bzw. Methylenchlorid gereinigt werden. Es wurden 0.89 g (69%) von **6** sowie 0.60g (74%) von **6A** als orange Nadeln erhalten.

**6:** <sup>13</sup>C-NMR: 97.24 (9.3 Hz), 96.78 (9.3 Hz), 89.53 (9.4 Hz), 21.0, 20.2, 9.5 8.9 ppm (CDCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sup>103</sup>Rh, <sup>13</sup>C in Klammern). Gef.: C, 42.60; H, 5.14. C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> ber.: C, 43.01; H, 5.11%

**6A:** <sup>13</sup>C-NMR: 97.07 (9.4 Hz), 96.39 (9.0 Hz), 93.49 (9.4 Hz), 26.8, 25.9, 25.3, 22.2, 21.9, 9.9, 9.5 ppm



(CDCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sup>103</sup>Rh, <sup>13</sup>C in Klammern). Gef.: C, 52.13; H, 6.96. C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> ber.: C, 51.57; H, 6.97%.

### 3.3.2. (ND)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (7) und (PDD)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (7A)

Zu einer Suspension von 0.50 g (3.24 mmol) bzw. 0.31 g (2.01 mmol) TiCl<sub>3</sub> in THF wurde bei Raumtemperatur eine Suspension des Lithiumsalzes von NDH (1.0 g, 6.2 mmol bzw. 1.0 g, 4.06 mmol) zugefügt. Anschliessend wurde während 24 Stn unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf 0°C wurden 18 ml bzw. 7 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt, das Gemisch mit 50 ml bzw. 20 ml Chloroform extrahiert und die Wasserphase mit weiteren 50 ml bzw. 20 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte der dunkelviolette Rückstand von 7 aus Chloroform/Hexan umkristallisiert werden, Ausbeute 0.83 g (61%). 7A wurde nach Ausfällen mit Hexan als rotbraunes Pulver isoliert, 0.43 g (35%).

7: <sup>13</sup>C-NMR: 133.2, 127.7, 125., 24.9, 22.4, 13.1, 12.2 (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 65.12; H, 7.52. C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>Ti ber.: C, 65.31; H, 7.76%.

7A: <sup>13</sup>C-NMR: 132.0, 128.5, 128.2, 26.8, 25.9, 25.3, 22.2, 21.9, 13.7, 12.9 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 70.65; H, 9.36. C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>2</sub>Ti ber.: C, 70.92; H, 9.58%.

### 3.3.3. (ND)<sub>2</sub>Fe (8)

0.68 g (4.2 mmol) FeCl<sub>3</sub> wurden mit einem Überschuss Eisenpulver 20 Stn in absolutem THF am Rückfluss gekocht, wobei 6.0 mmol FeCl<sub>2</sub>(THF)<sub>x</sub> als grauweisser Niederschlag entstand. Überschüssiges Eisen wurde mit einem Magneten entfernt. Die Suspension wurde auf -70°C gekühlt und mit einer Suspension des Lithiumsalzes versetzt, welche aus 1.94 g (12.0 mmol) des Liganden NDH mit <sup>n</sup>BuLi hergestellt wurde. Im Kühlbad wurde die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschliessend über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration über Kieselgel mit Hexan und Abziehen des Lösungsmittels wurden 0.86 g (38%) gelber Kristalle erhalten.

8: <sup>13</sup>C-NMR: 80.9, 77.9, 76.4, 23.3, 20.8, 9.4, 9.2 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Gef.: C, 76.31; H, 9.2. C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>Fe ber.: C, 76.18; H, 9.06%.

## Dank

Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte diese Untersuchungen (Projekt Nr. 20.29821-90).

## Literatur

- 1 R.O. Duthaler und A. Hafner, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 807.
- 2 W. Kaminsky und H. Sinn (Hrsg), *Transition Metals and Organometallics for Olefin Polymerization*, Springer, Berlin, 1988.
- 3 T. Hayashi, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 7.
- 4 J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 8.
- 5 N.E. Coville, K.E. du Plooy und W. Pickel, *Coord. Chem. Rev.*, 116 (1992) 1.
- 6 J. Okuda, *Top. Curr. Chem.*, 160 (1991) 97.
- 7 C. Janiak und H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.*, 33 (1991) 291.
- 8 R.L. Haltermann, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 965.
- 9 P.H. Campbell, N.W.K. Chiu, K. Deugau, I.J. Miller und T.S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6404.
- 10 R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 1.
- 11 U. Burger, A. Delay und F. Mazonod. *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 2106.
- 12 F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 13 A. Dormond, A. El. Bouadili und C. Moise, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3087.
- 14 P. Schofield, H. Adams, N.E. Bailey, E. Cesarotti und C. White, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 273.
- 15 S.L. Colleti und R.L. Haltermann, unveröffentlicht, zitiert als Ref. 45 in [8].
- 16 P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Kriüger, R. Blom, R. Gleiter und I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1629.
- 17 R. Noyori, K. Yokoyama und Y. Hayakawa, *Org. Synth.*, 58 (1978) 57.
- 18 D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini und A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 876.
- 19 A. Salzer, unveröffentliche Ergebnisse.
- 20 D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 892.
- 21 A. Almenningen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, J.L. Robbins und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 293.
- 22 M.O. Albers, D.C. Liles, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M.B. Wiege, J.C.A. Boeyens und D.C. Levendis, *Organometallics*, 5 (1986) 2321.
- 23 S. Carter und N. Murrel, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 399.
- 24 D. O'Hare, J.C. Green, T.P. Chadwick und J.S. Miller, *Organometallics*, 7 (1988) 1335.
- 25 Y. Hayakawa, K. Yokoyama und R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1799.
- 26 R. Carlson und A. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, B 38 (1984) 49.