

Chem. Ber. 118, 3915–3931 (1985)

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLV¹⁾**Gezielte Darstellung von Ferracyclopropanen und -pentanen als reaktive Zwischenstufen in der organischen Synthese***Ekkehard Lindner*, Eckard Schauß, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 16. November 1984

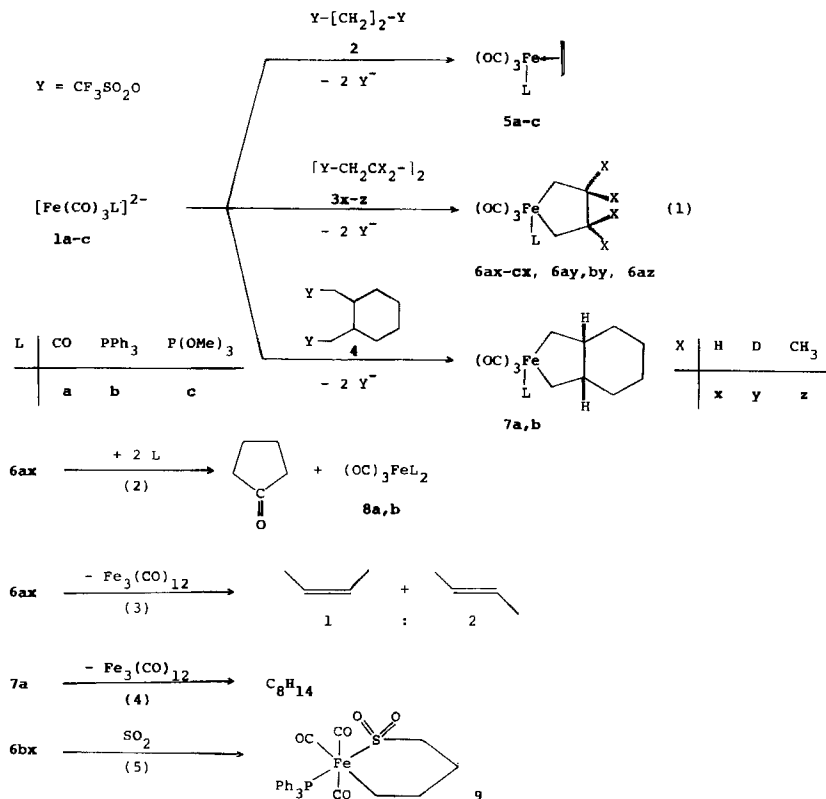
Durch nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an den Bis(triflaten) $Y-[CH_2]_2-Y$ (2), $[Y-CH_2-CX_2]_2$ ($3x-z$) [$Y = CF_3SO_2O$; $X = H$ (x), D (y), CH_3 (z)] und cyclo- $C_6H_{10}-(CH_2-Y)_2$ (4) mit den bifunktionellen Anionen $[Fe(CO)_3L]^{2-}$ (1a-c) [$L = CO$ (a), PPh_3 (b), $P(OMe)_3$ (c)] erhält man in Dimethylether bzw. Ether die Komplexe $(OC)_3LFe(\eta^2-C_2H_4)$ (5a-c) und Ferracyclopentane $(OC)_3LFeCH_2CX_2CX_2CH_2$ (6ax-cx, 6ay, by, 6az) bzw. Ferrahydrindane $(OC)_3LFeCH_2CH[CH_2]_4CHCH_2$ (7a, b). Bei 5a und 6ax handelt es sich um bei der $Fe(CO)_5$ -katalysierten Olefin-Carbonylierung auftretende reaktive Zwischenstufen. 6bx und 5b kristallisieren aus *n*-Butan bzw. *n*-Pentan in der triklinen bzw. monoklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ bzw. $C2/c$ mit $Z = 2$ bzw. 8. In 5b ist Ethen äquatorial angeordnet, 6bx weist Twist-Konformation auf. Der thermische Abbau von 6ax und 7a bei An- und Abwesenheit von CO wird untersucht. Während sich 6ax gegenüber flüssigem SO_2 indifferent verhält, läßt sich in die zum PPh_3 -Liganden *trans*-ständige Fe-C- σ -Bindung SO_2 einschleiben unter Bildung des cyclischen Sulfinato-S-Komplexes 9.

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XLV¹⁾**Directed Preparation of Ferracyclopropanes and -pentanes as Reactive Intermediates in the Organic Synthesis**

The complexes $(OC)_3LFe(\eta^2-C_2H_4)$ (5a-c) and ferracyclopentanes $(OC)_3LFeCH_2CX_2CX_2CH_2$ (6ax-cx, 6ay, by, 6az) and ferrahydrindanes $(OC)_3LFeCH_2CH[CH_2]_4CHCH_2$ (7a, b), respectively, are obtained by nucleophilic elimination-cycloaddition on the bis(triflates) $Y-[CH_2]_2-Y$ (2), $[Y-CH_2-CX_2]_2$ ($3x-z$) [$Y = CF_3SO_2O$; $X = H$ (x), D (y), CH_3 (z)] and cyclo- $C_6H_{10}-(CH_2-Y)_2$ (4) with the bifunctional anions $[Fe(CO)_3L]^{2-}$ (1a-c) [$L = CO$ (a), PPh_3 (b), $P(OMe)_3$ (c)] in dimethylether and ether, respectively. 5a and 6ax are reactive intermediates in the $Fe(CO)_5$ -catalysed olefin carbonylation. 6bx and 5b crystallize from *n*-butane and *n*-pentane in the triclinic and monoclinic space group $P\bar{1}$ and $C2/c$ with $Z = 2$ and 8, respectively. In 5b ethene is located equatorially, 6bx has twist-conformation. The thermal decomposition of 6ax and 7a is investigated in the presence and absence of CO. While 6ax behaves indifferent towards liquid SO_2 , into the Fe-C σ bond, which is in *trans*-position to the PPh_3 ligand, SO_2 can be inserted under formation of the cyclic sulfinato-S complex 9.

Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß Pentacarbonylisen bei der zu Derivaten des Cyclopentanons führenden Olefin-Carbonylierung eine wichtige Rolle spielt²⁾.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion hat *Weissberger*³⁾ erstmals Tetracarbonylferracyclopropan (**5a**) und -pentan (**6ax**) als reaktive Zwischenstufen vorgeschlagen. *Koerner von Gustorf*⁴⁾ und *Grevels*⁵⁾ gelang es, solche Intermediate in substituierter Form abzufangen und nachzuweisen. Die Stammverbindung ($\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**5a**) wurde allerdings schon vor mehr als 20 Jahren von *Murdoch* und *Weiss*⁶⁾ beschrieben. Titan⁷⁾, Molybda⁸⁾, Nickela⁹⁾ und Palladacyclopentane¹⁰⁾ setzen sich mit Kohlenoxid ebenfalls zu Cyclopentanon um. Metallacyclopentane¹¹⁾ treten auch bei der katalytischen Dimerisierung von Olefinen zu Cyclobutanen¹²⁾ und Butenen¹³⁾ auf. Obwohl *Stone*¹⁴⁾ und *Wilkinson*¹⁵⁾ schon 1961 das perfluorierte Ferracyclopentan ($(\text{OC})_4\text{FeCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$) beschrieben haben, stellte die Synthese der seit dieser Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen gesuchten Stammverbindung $(\text{OC})_4\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**6ax**) ein bis vor kurzem¹⁶⁾ ungelöstes Problem dar. In einer theoretischen Analyse befaßte sich *Hoffmann*¹⁷⁾ mit der Ringschlußreaktion von $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁸⁾ zu **6ax**. Ziel dieser Arbeit war es, einen einfachen Zugang zu den beiden oben genannten reaktiven Spezies zu finden und vor allem das chemische und spektroskopische Verhalten von **6ax** zu studieren.



Resultate und Diskussion

Bei der Hochdrucksynthese von **5a** aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit C_2H_4 bildet sich auch $\text{Fe}(\text{CO})_5$, das sich nur in langwierigen und mühevollen Operationen abtrennen läßt. Hierauf wird vor allem in neueren Arbeiten, die sich mit dem Photoelektronenspektrum von **5a** befassen, immer wieder hingewiesen¹⁹⁾. Eine wesentliche Erleichterung bringt die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition²⁰⁾ von α,ω -Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten)²¹⁾ mit Carbonylferraten. Bei der Einwirkung von $[-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3]_2$ (**2**) auf $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (**1a**) bei -50°C in Dimethylether gelingt die Gewinnung von farblosem **5a**¹⁶⁾ in reiner Form und sehr guten Ausbeuten. Spektroskopische Untersuchungen liefern völlige Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten²²⁾. Die hellgelben, thermisch stabileren und weniger luftempfindlichen Verbindungen **5b**¹⁶⁾, **c** erhält man aus **2** und **1b**, **c** bereits bei -30°C in Ether. Der P-Ligand in der Koordinationssphäre des Eisens bewirkt eine nur mäßige Löslichkeit in unpolaren Solventien. Beim Erwärmen des labilen dimeren Eisenkomplexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2$ ¹⁸⁾ mit PPh_3 konnte **5b** kürzlich IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. In den Massenspektren von **5b**, **c** erfolgt der Abbau, ausgehend vom Molekülpeak, in vier Schritten zu je 28 Masseneinheiten. In welcher Reihenfolge allerdings Ethen und CO eliminiert werden, läßt sich wegen ihrer gleichen Formelmasse nicht entscheiden. In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von **5b** zeigen die IR-Spektren von **5b**, **c** die typische Topologie einer facialen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Anordnung (vgl. Tab. 1). Die längstwellige CO-Absorption entspricht jeweils der zum P-Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe.

Tab. 1. $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **5a**–**c**, **6ax**–**cx**, **6ay**, **by**, **6az**, **7a**, **b** und **9** (Lsg. in *n*-Hexan)

5a	5b	5c	6ax	6bx	6cx
2090 s-m	2024 sst	2034 st	2096 m-st	2042 s	2053 s
2025 sch	1965 st	1974 st	2032 st	1977 sst	1988 sst
2010 sst	1935 sst	1941 sst	2021 sst	1972 sch	1983 sch
1992 st			2010 st-sst		
6ay	6by	6az	7a	7b	9^{a)}
2096 m	2042 s	2096 m-st	2095 st	2043 s	2084 s-m ^{b)}
2032 m-st	1976 sst	2031 m-st	2031 st-sst	1974 sst	2032 st-sst ^{b)}
2021 sst	1972 sch	2018 sst	2019 sst	1968 sch	2012 sst ^{b)}
2010 st		2007 st	2009 st-sst		

a) $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1185 \text{ m}$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1046 \text{ m}$ (KBr). – b) In CCl_4 .

Die Röntgenstrukturanalyse von **5b** (vgl. Abb. 1) bestätigt die auch vorhergesagte²³⁾ äquatoriale Anordnung von Ethen, das von den aus den Atomen Fe, C(5), C(6) und Fe, C(2), C(3), gebildeten Ebenen mit einem Interplanarwinkel von 7.5° abweicht. Sieht man von Verzerrungen der äquatorialen Winkel ab, entspricht die

Struktur weitgehend einer trigonalen Bipyramide (vgl. Tab. 2). In Übereinstimmung mit der Formulierung der Ethen-Einheit als η^2 -gebundene Gruppe beträgt der C—C-Abstand $140 \text{ pm}^{24)}$. Die Fe—P- und Fe—C-Bindungslängen befinden sich im Erwartungsbereich. Für die vier, vom Koordinationszentrum weggerichteten Ethen-H-Atome ergibt sich ein Interplanarwinkel zwischen den Ausgleichsebenen C(5), C(6), H(52), H(62) und C(5), C(6), H(51), H(61) von 164° .

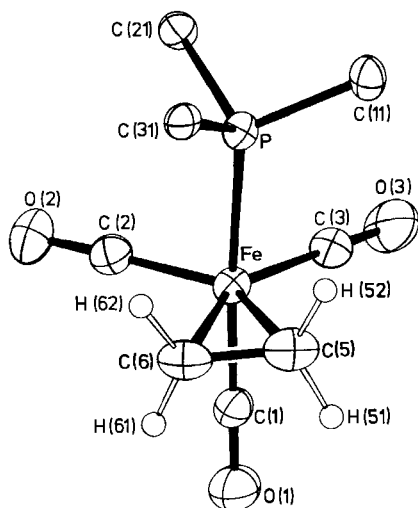


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **5b** im Kristall. Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **5b** und **6bx** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	5b	6bx		5b	6bx
Fe-P	226.5(1)	224.4(1)	C(3)-O(3)	116.5(7)	
Fe-C(1)	175.9(3)	180.4(3)	C(4)-O(4)		114.9(4)
Fe-C(2)	175.9(6)	178.6(4)	C(5)-C(6)	139.8(8)	153.9(11)
Fe-C(3)	176.3(6)		C(5)-C(6')		154(2)
Fe-C(4)		181.5(4)	C(6)-C(7)		151(2)
Fe-C(5)	209.5(7)	214.1(4)	C(6')-C(7')		153(3)
Fe-C(6)	210.2(7)		C(7)-C(8)		149.5(10)
Fe-C(8)		210.7(4)	C(7')-C(8)		157(2)
P-C(11)	182.4(4)	182.6(3)	C(5)-H(51)	109(4)	
P-C(21)	183.5(7)	184.5(3)	C(5)-H(52)	85(3)	
P-C(31)	183.9(5)	186.5(3)	C(6)-H(61)	99(3)	
C(1)-O(1)	116.4(4)	114.5(4)	C(6)-H(62)	108(3)	
C(2)-O(2)	117.7(8)	114.5(4)			

Tab. 2 (Fortsetzung)

Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	5b	6bx		5b	6bx
P-Fe-C(1)	176.4(2)	92.2(1)	C(11)-P-C(21)	102.0(3)	104.3(1)
P-Fe-C(2)	89.2(1)	97.6(1)	C(11)-P-C(31)	102.9(2)	101.7(1)
P-Fe-C(3)	87.8(1)		C(21)-P-C(31)	104.9(2)	100.4(1)
P-Fe-C(4)		95.6(1)	Fe-C(1)-O(1)	178.8(6)	176.9(3)
P-Fe-C(5)	89.5(1)	94.1(1)	Fe-C(2)-O(2)	176.1(3)	174.3(3)
P-Fe-C(6)	94.8(1)		Fe-C(3)-O(3)	174.2(4)	
P-Fe-C(8)		175.5(1)	Fe-C(4)-O(4)		177.2(3)
C(1)-Fe-C(2)	94.1(2)	98.8(2)	Fe-C(5)-C(6)	70.8(4)	106.9(4)
C(1)-Fe-C(3)	89.6(2)		Fe-C(5)-C(6')		107.8(5)
C(1)-Fe-C(4)		162.0(2)	Fe-C(6)-C(5)	70.3(4)	
C(1)-Fe-C(5)	89.1(2)	82.4(2)	Fe-C(8)-C(7)		109.4(4)
C(1)-Fe-C(6)	86.1(2)		Fe-C(8)-C(7')		107.2(8)
C(1)-Fe-C(8)		84.5(2)	C(5)-C(6)-C(7)		108(1)
C(2)-Fe-C(3)	112.2(3)		C(5)-C(6')-C(7')		105(2)
C(2)-Fe-C(4)		96.2(2)	C(6)-C(7)-C(8)		109(1)
C(2)-Fe-C(5)	137.0(3)	168.1(2)	C(6')-C(7')-C(8)		105(2)
C(2)-Fe-C(6)	98.5(3)		Fe-C(5)-H(51)	102(3)	
C(2)-Fe-C(8)		85.9(2)	Fe-C(5)-H(52)	111(5)	
C(3)-Fe-C(5)	110.7(3)		Fe-C(6)-H(61)	103(3)	
C(3)-Fe-C(6)	149.3(3)		Fe-C(6)-H(62)	108(3)	
C(4)-Fe-C(5)		80.9(2)	C(6)-C(5)-H(51)	114(2)	
C(4)-Fe-C(8)		86.7(2)	C(6)-C(5)-H(52)	122(3)	
C(5)-Fe-C(6)	38.9(2)		C(5)-C(6)-H(61)	119(3)	
C(5)-Fe-C(8)		82.5(2)	C(5)-C(6)-H(62)	118(2)	
Fe-P-C(11)	116.8(1)	114.6(1)	H(51)-C(5)-H(52)	122(4)	
Fe-P-C(21)	113.8(1)	117.0(1)	H(61)-C(6)-H(62)	121(3)	
Fe-P-C(31)	114.9(2)	116.6(1)			

Auf ebenso bequeme Weise wie **5a** läßt sich farbloses, in unpolaren Solventien äußerst leicht lösliches Ferracyclopentan **6ax**, das wegen seiner hohen Flüchtigkeit die Verwendung von Dimethylether als Reaktionsmedium erfordert, durch Umsetzung von **1a** mit **3x** abfangen. Seine Thermolabilität verhindert die Anfertigung eines Massenspektrums, da sich bei der Aufnahme infolge von Zersetzung stets auch $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bildet. Die *cis*-ständigen, terminalen CO-Gruppen verursachen im IR-Spektrum vier gut aufgelöste, scharfe Absorptionen (vgl. Tab. 1), welche durch das Fehlen elektronenziehender, stabilisierender Substituenten in α -Position des Rings gegenüber den CO-Valenzschwingungen bereits beschriebener Systeme⁴⁾ langwellig verschoben sind.

Eine erhebliche Stabilisierung des Ferracyclopentanringes bewirkt der Einbau eines Phosphan-Liganden in *trans*-Stellung zu einem Ring-C-Atom. Dies zeigt sich

vor allem bei den hellgelben bzw. farblosen, in unpolaren Mitteln nicht mehr so leicht löslichen Verbindungen **6bx**, **cx**, die man ähnlich wie **5b**, **c** aus **1b**, **c** und **3x** erhält. **1c** zeigt eine geringere Nucleophilie als **1b**, so daß **6cx** in merklich geringerer Ausbeute als **6bx** anfällt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu keiner Verbesserung. Die Zusammensetzung von **6cx** ergibt sich eindeutig aus dem Massenspektrum. Ausgehend vom intensitätsschwachen Molekülpeak erfolgt der Abbau in fünf Schritten zu je 28 Masseneinheiten. Da das organische Ringgerüst offensichtlich in zwei Ethen-Einheiten fragmentiert, läßt sich die Reihenfolge der Eliminierung aufgrund gleicher Formelmassen nicht angeben. Wegen der gegenüber **6cx** verminderten Flüchtigkeit von **6bx** tritt nur im Felddesorptions-Massenspektrum ein Molekülpeak auf. Aus dem Muster der IR-Spektren läßt sich im 5- μm -Bereich eine, für **6bx** auch kristallographisch bestätigte, meridionale Anordnung der CO-Liganden entnehmen.

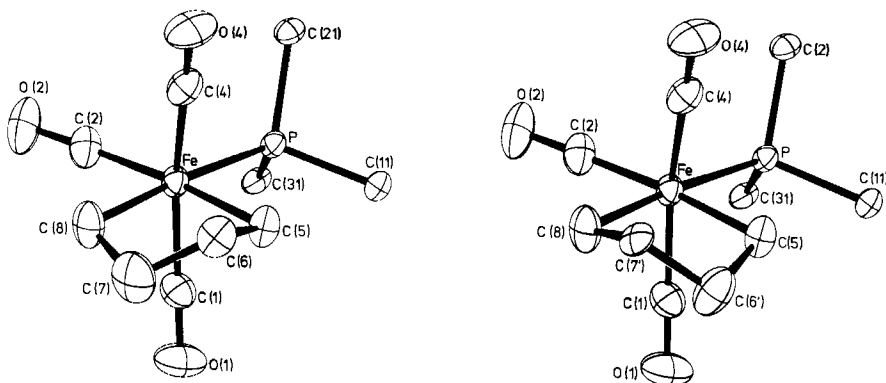


Abb. 2. ORTEP-Darstellungen der in statistischer Verteilung auftretenden Enantiomeren im Kristall von **6bx**. Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen

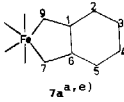
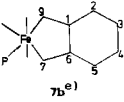
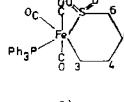
Das Fe-Atom in **6bx** besitzt eine verzerrt oktaedrische Umgebung, die axialen CO-Liganden sind mit einem Winkel von 162° zum Fünfring hin abgelenkt (vgl. Tab. 2). Obwohl der Abstand Fe–C(8) wegen des *trans*-ständigen Phosphan-Liganden geringfügig verkürzt ist, befindet er sich zusammen mit Fe–C(5) noch im Einfachbindungsbereich²⁵. In der Literatur sind mehrere fünfgliedrige Metallocyclen des allgemeinen Typs $\overline{\text{M}}-\text{E}-\text{C}-\text{C}-\text{E}$ (M = Übergangsmetall E = P, As, C) beschrieben, deren β -Kohlenstoff-Atome wegen Konformations-Chiralität Fehlordnung aufweisen^{8,26}. Ohne ihre Berücksichtigung werden zu kurze C–C-Distanzen erhalten. Versuche einer Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ führten zu keiner Verbesserung des Strukturmodells. Die Fehlordnung ließ sich durch Einführung von Split-Positionen bestätigen, welche zu einer Einfachbindung zwischen den Atomen C(6), C(7) bzw. C(6'), C(7') führen. **6bx** besitzt Twist-Konformation, in der die fehlgeordneten Atome C(6), C(7), C(6') und C(7') von der Ebene Fe–C(5)–C(8) 42, 30, 39 bzw. 45 pm entfernt sind (vgl. Abb. 2). Die enantiomeren Molekülformen von **6bx** treten in statistischer Verteilung im Kristall auf.

Für die Koordination von Olefinen an Übergangsmetalle gibt es allgemein anerkannte Bindungsmodelle, die durch theoretische Berechnungen²⁷⁾ gestützt sind. Untersuchungen über den Einfluß zusätzlicher Liganden im Komplex auf die Lage der ¹H- und ¹³C-Signale des Olefins haben gezeigt, daß diese mit zunehmender Basizität eine größere π -Rückbindung zwischen Metall und Alken bedingen, womit eine stärkere Abschirmung der genannten Kerne verbunden ist²⁸⁾. P(OMe)₃ ist nicht nur ein besserer σ -Donator als PPh₃, sondern besitzt auch stärker ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaften²⁹⁾. Vergleicht man die NMR-Spektren von **5b, c**, so findet man beim Austausch von PPh₃ gegen P(OMe)₃ eine geringfügige Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung der ¹³C- bzw. ¹H-Signale (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (in CDCl₃, T = 243 K) von **5b, c**, **6ax–cx**, **6ay, by**, **7a, b** und **9** (Chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz])

¹ H-NMR			¹³ C{ ¹ H}-NMR		
5a ²²⁾	2.48 (s)	FeC ₂ H ₄	35.30 (s) 212.10 (s)	FeC ₂ H ₄ Fe(CO) ₄	
5b	1.88 (d) 7.4–7.5 (m)	³ J _{HP} = 6.5 FeC ₂ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₃	37.42 (s) 216.29 (s) 216.64 (s)	FeC ₂ H ₄ Fe(CO) ₂ (cis) PFeCO (trans)	
5c	2.21 (d) 3.64 (d)	³ J _{HP} = 6.2 ³ J _{HP} = 11.6 FeC ₂ H ₄ P(OCH ₃) ₃	34.42 (d) 51.82 (d) 214.88 (s) 215.29 (s)	² J _{CP} = 4.7 ² J _{CP} = 4.8 FeC ₂ H ₄ P(OCH ₃) ₃ Fe(CO) ₂ (cis) PFeCO (trans)	
6ax ^{a)}	1.4–2.1 (m) ^{b)} 1.66 (m) ^{c)} 1.85 (m) ^{c)}	FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	22.10 (s) 36.56 (s) 205.06 (s) 212.18 (s)	FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Fe(CO) ₂ (cis) Fe(CO) ₂ (trans)	
6bx ^{d)}	0.8–2.2 (m) 7.3–7.5 (m)	FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃	20.97 (d) 26.78 (d) 34.96 (d) 37.27 (s) 212.11 (d) 217.98 (d)	² J _{CP} = 10.2 ² J _{CP} = 5.1 ³ J _{CP} = 8.9 ² J _{CP} = 10.0 ² J _{CP} = 14.0 C(8) C(5) C(7) C(6) C(2) C(1), C(4)	
6cx ^{d)}	1.4–1.8 (m) 3.62 (d)	FeCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ³ J _{HP} = 11.3	19.71 (d) 20.86 (d) 35.72 (d) 36.48 (d) 51.64 (d) 216.31 (s) 217.43 (s)	² J _{CP} = 21.7 ² J _{CP} = 12.2 ³ J _{CP} = 12.2 ² J _{CP} = 2.0 ² J _{CP} = 4.1 C(8) C(5) C(7) C(6) C(2) C(1), C(4)	
6ay ^{a)}	1.89 (s)	FeCH ₂ CD ₂ CD ₂ CH ₂	20.57 (s) 206.81 (s) 214.02 (s)	FeCH ₂ CD ₂ CD ₂ CH ₂ Fe(CO) ₂ (cis) Fe(CO) ₂ (trans)	
6by ^{d)}	1.05 (d) 1.87 (s) 7.4–7.8 (m)	³ J _{HP} = 3.5 PFeCH ₂ (trans) PFeCH ₂ (cis) P(C ₆ H ₅) ₃	20.57 (d) 26.49 (d) 212.65 (d) 218.36 (d)	² J _{CP} = 10.2 ² J _{CP} = 5.5 ² J _{CP} = 10.0 ² J _{CP} = 14.0 C(8) C(5) C(2) C(1), C(4)	

Tab. 3 (Fortsetzung)

$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	
 7a,e)	1.0–2.4 (m)	23.0 (m)	C-3,4,7,9
		29.1 (s)	C-2,5
		46.2 (s)	C-1,6
		204.83 (s)	$\text{Fe}(\text{CO})_2$ (cis)
		212.02 (s)	$\text{Fe}(\text{CO})_2$ (trans)
		212.84 (s)	
 7b)	0.6–2.2 (m)	20.4–24.7 (m)	C-3,4,9
	7.3–7.8 (m)	26.5–30.6 (m)	C-2,5,7
		45.11 (d)	$^3J_{\text{CP}} = 8.0$ C-1
		48.16 (s)	C-6
		212.52 (d)	$^2J_{\text{CP}} = 9.0$ $\text{PFe}(\text{CO})$ (vic)
 9e)	1.4–1.7 (m)	13.12 (d)	$^2J_{\text{CP}} = 6.1$ C-3
	1.8–2.1 (m)	25.34 (s)	C-4
	2.7–3.0 (m)	27.93 (d)	$^4J_{\text{CP}} = 2.2$ C-5
		63.99 (d)	$^3J_{\text{CP}} = 7.5$ C-6
		204.07 (d)	$^2J_{\text{CP}} = 18.4$ PFeCO (cis)
		209.29 (d)	$^2J_{\text{CP}} = 20.4$ $\text{Fe}(\text{CO})_2$ (trans)

a) $T = 223 \text{ K}$. - b) Meßfrequenz 80 MHz. - c) Meßfrequenz 400 MHz. - d) Numerierung nach Röntgenstruktur von 6bx. -

e) Numerierung nach IUPAC-Regeln.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Signalen der $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ - und Ethen- ^{13}C -Kerne ermöglicht das ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 5c. Man erhält ein gut aufgelöstes Quartett ($^1J_{\text{CH}} = 147.8 \text{ Hz}$ für OCH_3) und Triplet ($^1J_{\text{CH}} = 160.0 \text{ Hz}$ für C_2H_4), die durch ^{31}P -Kopplung noch jeweils in Dubletts aufgespalten sind. Das zur CH_2 -Gruppe isolobale $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Fragment übt auf die Methylen-Protonen nur einen geringen elektronischen Einfluß aus, so daß in den ^1H -NMR-Spektren von 6ax–cx (80 MHz) nur Multipllettstrukturen auftreten (vgl. Tab. 3). Von 6ax wurde ein Hochfeld- ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) aufgenommen, das eine Auswertung nach Regeln 1. Ordnung gestattet. Geringfügige paramagnetische Verunreinigungen verhindern eine Feinstruktur. Aus dem Vergleich mit der in β -Position deuterierten Verbindung 6ay, die gemäß Gl. (1) aus 1a und 3y gewonnen wird, läßt sich für die α -ständigen H-Atome das Signal bei tieferem Feld zuordnen, für die jeweils magnetisch äquivalenten α - bzw. β -C-Atome in 6ax ergibt sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine umgekehrte Reihenfolge. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6cx erscheinen infolge des P-Liganden vier, in demjenigen von 6bx dagegen nur drei $[\text{C}(5), \text{C}(7), \text{C}(8)]$ in Dubletts aufgesplante Signale. Die größere Kopplungskonstante wird der Wechselwirkung der trans-ständigen $\text{C}(8)\text{FeP}$ -Anordnung zugeschrieben. Hieran schließen sich die geringeren Kopplungen der $\text{PC}(7)$ - und $\text{PC}(5)$ -Atome. Alle Zuordnungen sind durch Synthese von 6by (aus 1b und 3y gemäß Gl. (1) dargestellt) gesichert.

Um weitere, das Ferracyclopentangerüst enthaltende Beispiele, die vor allem auch für das Studium von Abbaureaktionen geeignet sind, zugänglich zu machen, wurden die Ferrahydrindane 7a,b durch Umsetzung von 1a,b und 4 erzeugt. Wegen ihrer leichten Löslichkeit in unpolaren Solventien wurde die in Dimethylether gewonnene farblose, thermolabile Verbindung 7a aus *n*-Butan bei -78°C

umkristallisiert. Im Vergleich zu **6ax** ergibt sich im IR-Spektrum im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Veränderung der Lage der CO-Absorptionen (vgl. Tab. 1).

Die Verwendung von *cis*-1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan zur Synthese von **4** hat die Bildung des *cis*-Ferrahydrindans **7a** zur Folge. Da diese Art der Verknüpfung nicht starr ist, sind zwei sich wie Bild und Spiegelbild verhaltende Konformationsisomere zu erwarten. Bezüglich seiner thermischen Stabilität und der Löslichkeit verhält sich farbloses **7a** ähnlich wie **6ax**. Im Fall der phosphansubstituierten Verbindung **7b** ergeben sich durch Anellierung eines Cyclohexanrings unterschiedliche Eigenschaften gegenüber der Stammverbindung **6bx**. Aus dem Konformationswechsel des *cis*-Hydrindansystems entstehen Diastereomerenpaare, was sich unter anderem in der geringen Kristallisationstendenz von **7b** äußert. Im IR-Spektrum von **7b** beobachtet man im Vergleich zu **6bx** eine Verschiebung der CO-Banden um ca. 10 Wellenzahlen nach kleinen Wellenzahlen. Außerdem ist **7b** instabiler als **6bx**.

In den ^1H -NMR-Spektren von **7a, b** erscheinen die erwarteten Multiplettsstrukturen (vgl. Tab. 3). Die Zuordnung der Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergab sich aus einem Vergleich von **6ax, bx** mit *cis*-Hydrindan³⁰⁾. Für die Atome C-3, C-4, C-9 und C-2, C-5, C-7 findet man im Spektrum von **7b** Signalgruppen, die wegen des Vorliegens von Diastereomeren keine eindeutige Zuordnung zu dem jeweiligen ^{13}C -Kern erlauben³⁰⁾.

Geht man davon aus, daß die Methylengruppen im Ringgerüst der Verbindungen **5** und **6** auf die zum Ring *trans*-ständigen CO-Gruppen einen +I-Effekt ausüben, so liegt es nahe, den genannten Carbonyl-C-Atomen das bei höherem Feld auftretende Signal zuzuschreiben. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7a, b** stützen diese Zuordnung indirekt, da die axialen CO-Gruppen durch den gegen den Fünfring stark abgewinkelten anellierten Cyclohexanring eine unterschiedliche magnetische Umgebung erhalten, womit nunmehr zwei Signale bei tieferem Feld gefunden werden.

Um das bei der Olefin-Carbonylierung als Zwischenstufe vorgeschlagene Tetracarbonylferracyclopentan (**6ax**) auf seine diesbezügliche Funktion zu prüfen, wurde **6ax** in *n*-Pentan mit Kohlenmonoxid behandelt. Dabei fällt auf, daß **6ax** in einer CO-Atmosphäre merklich stabiler ist. Erst bei 20°C tritt die erwartete Bildung von Cyclopentanon und **8a** ein [Gl. (2)]. Die Umsetzung von **6ax** mit PPh_3 führt in die gleiche Richtung. Diese Beobachtung ist ein indirekter Hinweis für das vorübergehende Auftreten eines sechsgliedrigen CO-Insertionsprodukts^{3,5)}. Entsprechende Ergebnisse werden von Koerner von Gustorf an stabilen substituierten Systemen berichtet⁴⁾. Bei Abwesenheit von CO erfolgt der Abbau von **6ax** und **7** bereits > -30°C. Aufgrund der erhöhten Stabilität in Gegenwart von CO kann für den thermischen Zerfall von **6ax** als einleitender Schritt β -H-Eliminierung angenommen werden, da diese eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom fordert³¹⁾. Um diesen Schritt auszuschließen, wurde versucht, den in β -Stellung permethylierten Heterocyclus **6az** zugänglich zu machen. Das entsprechende Bis(triflat) **3z** erweist sich jedoch wegen des starken +I-Effekts der Methylgruppen gegenüber **1a** als zu wenig reaktiv, da dieser die elektronenziehende Wirkung der O_3SCF_3 -Gruppen soweit kompensiert, daß sie ihre Funktion als gute

Abgangsgruppe einbüßen. **6ax** konnte deshalb nur in Spuren isoliert und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (vgl. Tab. 1). Der weitere Abbau von **6ax** läßt sich entweder über eine Ringverengungsreaktion³²⁾ oder als allylische Zwischenstufe³³⁾ formulieren. Bei der abschließenden reduktiven Eliminierung³⁴⁾ des organischen Substrats bilden sich neben $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ *cis*- und *trans*-Buten im Verhältnis 1:2 [Gl. (3)], welche durch GC-MS-gekoppelte Messungen gefunden werden. Beim Abbau von **7a** entstehen fünf Fragmente mit $m/e = 110$, von denen eines mit Hilfe einer Computer-Bibliothek³⁵⁾ als 1,2-Dimethylcyclohexen identifiziert werden konnte [Gl. (4)]. Beim thermischen Zerfall von Nickela-⁹⁾ und Titanahydrindanen³⁶⁾ wird als Hauptprodukt 2-Methylenmethylcyclohexan infolge von β -H-Eliminierung beobachtet. Da sich beim thermischen Zerfall von **6ax** und **7** in den GC-MS-Experimenten weder Butadien noch 1,2-Dimethylcyclohexan finden lassen, ist eine zweifache β -H-Eliminierung im Abbaumechanismus auszuschließen.

Schließlich wurde auch das Verhalten von **6ax**, **bx** gegenüber Schwefeldioxid untersucht. Während **6ax** selbst beim Siedepunkt von SO_2 nicht reagiert, bildet sich im Fall von **6bx** schon bei -40°C der ringerweiterte, nur in polaren Solventien lösliche, wenig luft- und wärmeempfindliche, gelbe, cyclische Sulfinato-S-Komplex **9** [Gl. (5)]. Die Einschiebung von SO_2 erfolgt nur in eine Fe—C- σ -Bindung. Wegen des $-I$ -Effekts der SO_2 -Gruppe erfahren die CO-Banden im IR-Spektrum von **9** gegenüber **6bx** eine Verschiebung zu höheren Frequenzen.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **9** (vgl. Tab. 3) beobachtet man für die ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen ein tieffeldverschobenes Multiplett. Wenn auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** (vgl. Tab. 3) keine endgültige Auskunft über die Position des PPh_3 -Liganden zuläßt, so sprechen doch folgende Argumente eher für eine *trans*-Stellung zum eingeschobenen Schwefeldioxid. Aus einem Vergleich mit cyclischen Sulfinato-Komplexen des Mangans, in denen eine *cis*-P—Mn—S—C-Gruppierung vorliegt, geht hervor, daß das S-benachbarte C-Atom allgemein bei tiefstem Feld stets als Singulett erscheint³⁷⁾. Die C-6,P-Kopplung von 7.5 Hz in **9** läßt sich plausibel nur mit einer *trans*-P—Fe—S—C-6-Anordnung erklären. Erwartungsgemäß absorbiert bei höchstem Feld das mit Eisen verknüpfte Atom C-3. Formuliert man den Phosphor *cis* zum Ringschwefel, so wäre nach obiger Zuordnung die *trans*- $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung (6.1 Hz) kleiner als die *cis*- $^3J_{\text{CP}}$ -Wechselwirkung (7.5 Hz), was im Gegensatz zu den üblichen Erfahrungen steht³⁸⁾. Auch das chemische Verhalten von **6ax**, **bx** stützt das angenommene Strukturmodell von **9**. Offensichtlich erleichtert der Phosphor ganz wesentlich die Insertion von SO_2 in die *trans*-ständige Fe—C-Bindung. In Analogie zu **6bx** wird auch in **9** dem β -ständigen C-4-Atom das Singulett bei 25.34 ppm zugeschrieben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, sowie der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl. Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse und Herrn Dipl.-Chem. H. A. Mayer für die Aufnahme zahlreicher Tieftemperatur-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Zur Reinigung und Trocknung von Schwefeldioxid diente P_4O_{10} , H_2SO_4 und Molekularsieb. Kohlenmonoxid wurde zur Absorption von CO_2 und O_2 durch eine alkalische Pyrogallol-Lösung³⁹⁾, zur Trocknung über P_4O_{10} und Molekularsieb geleitet. Alle Umsetzungen erfolgten unter sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel⁴⁰⁾ gereinigtem Argon. Dimethylether und *n*-Butan wurden jeweils frisch über Natrium, Diethylether über $LiAlH_4$ destilliert (Dimethylether bildet bei tiefen Temperaturen stabile Addukte mit $LiAlH_4$, die sich oberhalb von $0^\circ C$ explosionsartig zersetzen). Zur Trocknung von *n*-Pentan genügt Natrium.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. — 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenzen: 80, 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 1proz. Phosphorsäure/Aceton). — 1H -NMR-Spektrum von **6ax** bezogen auf Chloroform ($\delta = 7.240$ ppm): Bruker Cryospec WM 400. — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und Atomabsorptionsspektrometer Beckman, Modell 1248, bzw. Perkin Elmer 4000. — GC-Untersuchungen: Carlo Erba, Modell Fractovap 2400, mit FID. — GC-MS-Untersuchungen: Carlo Erba, Modell Fractovap 2900, kombiniert mit Massenspektrometer Varian MAT 112 S.

I. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 5a, 6ax–az, 7a*: Zu einer Suspension von 10.0 mmol $[Fe(CO)_4]^{2-}$ (**1a**)⁴¹⁾ in 100 ml Dimethylether wird bei $-50^\circ C$ innerhalb von 3 h eine Lösung von 10.0 mmol **2**²¹⁾, **3x**⁴²⁾–**z**, **4**⁴³⁾ in 200 ml Dimethylether getropft. Man rührt noch 12 h bei $-78^\circ C$, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und digeriert den Rückstand mit 300 ml *n*-Butan. Nach Abdekantieren und Einengen der Lösung fallen die Produkte in Form farbloser Pulver an, die man aus *n*-Butan bei $-78^\circ C$ umkristallisiert.

1. *Tetracarbonyl(η^2 -ethen)eisen (5a)*: Einwaage 2.0 g (9.4 mmol) **1a** und 3.1 g (9.4 mmol) **2**. Ausb. 1.4 g (78%). Schmp. $-25^\circ C$.

$C_8H_4FeO_4$ (195.9) Ber. Fe 28.50 Gef. Fe 28.14

2. *Tetracarbonylferracyclopentan (6ax)*: Einwaage 2.5 g (11.7 mmol) **1a** und 4.1 g (11.7 mmol) **3x**. Ausb. 1.5 g (58%). Schmp. $-35^\circ C$ (Zers.).

$C_8H_8FeO_4$ (224.0) Ber. Fe 24.93 Gef. Fe 24.56

3. *1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3,4,4-tetradeterioferracyclopentan (6ay)*: Einwaage 1.0 g (4.7 mmol) **1a** und 1.7 g (4.7 mmol) **3y**. Ausb. 0.7 g (64%). Schmp. $-30^\circ C$ (Zers.).

$C_8H_4D_4FeO_4$ (228.0) Ber. Fe 24.49 Gef. Fe 23.88

4. *1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3,4,4-tetramethylferracyclopentan (6az)*: Einwaage 3.0 g (14.0 mmol) **1a** und 5.8 g (14.0 mmol) **3z**. Ausb. <1%. Zers. $> -35^\circ C$.

$C_{12}H_{16}FeO_4$ (280.1)

5. *8,8,8,8-Tetracarbonyl-8-ferrabicyclo[4.3.0]nonan (7a)*: Einwaage 2.0 g (9.4 mmol) **1a** und 3.8 g (9.4 mmol) **4**. Ausb. 1.7 g (66%). Schmp. $-28^\circ C$ (Zers.).

$C_{12}H_{14}FeO_4$ (278.1) Ber. Fe 20.08 Gef. Fe 19.77

II. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 5b, c, 6bx, cx, 6by, 7b*: Zu einer Suspension von 5.0 mmol **1b, c**⁴⁴⁾ in 150 ml Diethylether wird bei $-30^\circ C$ eine Lösung von 5.0 mmol **2**, **3x, y**, **4** in 150 ml Diethylether getropft. Nach 12 h wird das Lösungsmittel

i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 300 ml *n*-Pentan digeriert. Nach Abdekantieren und Einengen der Lösung fallen die Produkte in Form hellgelber (**5b**, **6bx**, **6by**, **7b**) bzw. farbloser (**5c**, **6cx**) Pulver an, die man aus *n*-Pentan bei -25°C umkristallisiert.

1. *fac*-Tricarbonyl(η^2 -ethen)(triphenylphosphan)eisen (**5b**): Einwaage 2.4 g (5.0 mmol) **1b** und 1.6 g (5.0 mmol) **2**. Ausb. 1.6 g (74%). Schmp. 120°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 73.1$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 430$ (4%, M^+), 402 (6), 374 (11), 346 (20), 318 (100, $\text{M} - 3\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_4$), 262 (47, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{FeO}_3\text{P}$ (430.2) Ber. C 64.21 H 4.45 Fe 12.98 Gef. C 64.38 H 4.27 Fe 13.10

2. *fac*-Tricarbonyl(η^2 -ethen)(trimethylphosphit)eisen (**5c**): Einwaage 2.0 g (5.8 mmol) **1c** und 1.9 g (5.8 mmol) **2**. Ausb. 1.1 g (67%). Schmp. 20°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 180.6$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 292$ (5%, M^+), 264 (34), 236 (20), 208 (90), 180 (100, $\text{M} - 3\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_4$).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{FeO}_6\text{P}$ (292.0) Ber. C 32.91 H 4.49 Fe 19.13 Gef. C 33.14 H 4.55 Fe 19.44

3. *mer*-Tricarbonyl(triphenylphosphan)ferracyclopentan (**6bx**): Einwaage 2.4 g (5.0 mmol) **1b** und 1.8 g (5.0 mmol) **3x**. Ausb. 1.7 g (74%). Zers. 79°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 59.7$ (s). — MS (FD, 8 kV): $m/e = 458$ (M^+).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FeO}_3\text{P}$ (458.3) Ber. C 65.52 H 5.06 Fe 12.19 Gef. C 65.63 H 5.21 Fe 12.10

4. *mer*-Tricarbonyl(trimethylphosphit)ferracyclopentan (**6cx**): Einwaage 1.7 g (5.0 mmol) **1c** und 1.8 g (5.0 mmol) **3x**. Ausb. 0.48 g (30%). Schmp. 12°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 175.7$ (s). — MS (FD, 8 kV): $m/e = 320$ (M^+); (70 eV): $m/e = 320$ (3%, M^+), 292 (17), 264 (94), 236 (59), 208 (100), 180 (100, $\text{M} - 3\text{CO} - 2\text{C}_2\text{H}_4$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{FeO}_6\text{P}$ (320.1) Ber. C 37.53 H 5.35 Fe 17.45 Gef. C 37.31 H 5.47 Fe 17.24

5. *mer*-1,1,1-Tricarbonyl-3,3,4,4-tetradeuterio-1-(triphenylphosphan)ferracyclopentan (**6by**): Einwaage 1.5 g (3.1 mmol) **1b** und 1.1 g (3.1 mmol) **3y**. Ausb. 0.9 g (62%). Zers. 83°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 50.4$ (s). — MS (FD, 8 kV): $m/e = 462$ (M^+).

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{D}_4\text{FeO}_3\text{P}$ (462.3) Ber. C 64.95 H + D 4.14 Fe 12.08

Gef. C 64.82 H + D 4.01 Fe 12.18

6. *mer*-8,8,8-Tricarbonyl-8-(triphenylphosphan)-8-ferrabicyclo[4.3.0]-nonan (**7b**): Einwaage 2.4 g (5.0 mmol) **1b** und 2.0 g (5.0 mmol) **4**. Ausb. 1.3 g (50%). Zers. 43°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 57.6$ (s). — MS (FD, 8 kV): $m/e = 512$ (M^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{FeO}_3\text{P}$ (512.4) Ber. C 67.98 H 5.70 Fe 10.90 Gef. C 67.81 H 5.53 Fe 10.96

III. Umsetzung von **6ax** mit CO

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von ca. 250 mg (1.1 mmol) **6ax** in 150 ml *n*-Pentan wird mit CO (30 min) gesättigt. Anschließend erwärmt man langsam auf Raumtemp. ohne die CO-Einleitung (1 Blase/sec) zu unterbrechen. Nach 80 h kann **6ax** IR-spektroskopisch nicht mehr beobachtet werden. Die Proben zur Charakterisierung der Produkte werden der Reaktionslösung direkt entnommen. Cyclopentanon läßt sich gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen. GC-Untersuchung: Gepackte Säule 1.5 ml, Edelstahl (1/8") mit 10% OV 17; Trägergas He (25 ml/min).

1. *Nachweis von Cyclopentanon*: Retentionszeit 6.1 min; Temperaturen: Injektor 150°C , Säule 150°C . — IR (*n*-Pentan): 1739 cm^{-1} (CO) [Lit.⁴⁵⁾ (CCl_4) 1754 cm^{-1}].

2. *Nachweis von 8a*: IR (*n*-Pentan): $2027, 2004\text{ cm}^{-1}$ (CO) [Lit.¹⁸⁾ (3-Methylpentan) $2023, 2001\text{ cm}^{-1}$].

IV. Umsetzung von **6ax** mit PPh_3

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von ca. 250 mg (1.1 mmol) **6ax** in 150 ml *n*-Pentan gibt man 577 mg (2.2 mmol) PPh_3 . Nach 45 h Rühren bei Raumtemp. läßt sich **6ax** nicht mehr nachweisen. **8b** fällt aus der Reaktionslösung in kristalliner Form an. Ausb. 220 mg (30%).

1. Nachweis von Cyclopentanon: IR (*n*-Pentan): 1752 cm^{-1} (CO) [Lit.⁴⁵⁾ (CCl_4) 1754].

2. Nachweis von **8b**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 82.2$ (s) [Lit.⁴⁶⁾ (CH_2Cl_2) 81.9]. – IR (CH_2Cl_2): 1878 cm^{-1} (CO) [Lit.¹⁸⁾ (Methylcyclohexan) 1895].

V. Nachweis der Zersetzungsprodukte von **6ax**, **7a**

Zum gaschromatographischen Nachweis der Zerfallsprodukte wurden **6ax**, **7a** bei -78°C in ein Schlenkrohr mit Ansatz zur Probenahme (Quick-Fit mit Septum) übergeführt und i. Vak. auf Raumtemp. erwärmt. *cis*- und *trans*-Buten konnten durch GC- (Vergleich mit authentischen Proben) und kombinierte GC/MS-Analyse identifiziert werden. GC-Untersuchung: Glaskapillarsäule 20 m mit Carbowax 20 M; Trägergas H_2 (1.5 ml/min). – GC/MS-Untersuchung: Gepackte Säule 1.8 m, Edelstahl (2 mm) mit Porapak Q (80/100 mesh); Trägergas He (22 ml/min).

1. Nachweis von *cis*- und *trans*-Buten aus **6ax**: GC: Retentionszeit 1.26 min (*trans*-Buten), 1.31 min (*cis*-Buten); Temperaturen: Injektor 80°C , Säule 0°C . – GC/MS: Retentionszeit 6.75 min [$m/e = 56$ (31%, M^+), 41 (100%, $M - CH_3$)], 7.40 m [$m/e = 56$ (43%, M^+), 41 (100%, $M - CH_3$)]; Temperaturen: Injektor 80°C , Säule 0°C .

2. Nachweis von C_8H_{14} aus **7a**: GC/MS: Retentionszeit 9.68 min [$m/e = 110$ (22%, M^+), 95 (36), 81 (16), 67 (38), 44 (100)], 10.23 min [$m/e = 110$ (32%, M^+), 95 (85), 81 (71), 67 (69), 41 (100)], 10.41 min [$m/e = 110$ (27%, M^+), 95 (24), 81 (39), 54 (40), 41 (100)], 11.19 min [$m/e = 110$ (40%, M^+), 95 (100), 81 (88), 67 (73), 41 (90)], 12.33 min (1,2-Dimethylcyclohexen³⁵⁾) [$m/e = 110$ (50%, M^+), 95 (100), 81 (60), 67 (87), 41 (65)]; Temperaturen: Injektor 150°C , Säule 180°C .

VI. Verhalten von **6bx** gegenüber SO_2

mer-2,2,2-Tricarbonyl- (*trans*-S)-2-(triphenylphosphan)-1-thia-2-ferracyclohexan-S,S-dioxid (**9**): Auf 0.7 g (1.53 mmol) **6bx** werden bei -40°C 50 ml SO_2 kondensiert. Nach 3 h Rühren und Verdampfen von SO_2 erhält man einen braunen Rückstand, den man mit 100 ml CCl_4 kalt extrahiert. Aus der i. Vak. auf 20 ml eingeeengten Lösung kristallisiert **9** bei -25°C analysenrein. Ausb. 0.3 g (37%). Zers. 110°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 51.48$ (s).

$C_{25}H_{23}FeO_5PS$ Ber. C 57.49 H 4.44 Fe 10.69 S 6.14

Gef. C 57.30 H 4.43 Fe 10.31 S 6.31

VII. Röntgenstrukturanalysen von **5b** und **6bx***)

Aus *n*-Pentan ($T = 248\text{ K}$) bzw. *n*-Butan ($T = 195\text{ K}$) gewonnene Einkristalle von **5b** bzw. **6bx** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer der Fa. ENRAF NONIUS (CAD 4) mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) unter Kühlung vermessen. Die wichtigsten Kristalldaten, Meß- und Auswertbedingungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die Auswertung der systematischen Auslöschungen von **5b** und die nachfolgenden Rechnungen⁴⁷⁾ führten auf die Raumgruppe $C2/c$. Die Lösung gelang mit MULTAN⁴⁸⁾. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome (außer H) mit anisotropen Temperaturfak-

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Kristall- und Meßdaten von **5b** und **6bx**

	5b	6bx
Formel	$C_{23}H_{19}FeO_3P$	$C_{25}H_{23}FeO_3P$
Molmasse	430.23	458.28
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 2350.4(3) \text{ pm}$ $b = 1425.4(3) \text{ pm}$ $c = 1917.1(5) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 140.99(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 969.4(4) \text{ pm}$ $b = 976.4(6) \text{ pm}$ $c = 1348.9(5) \text{ pm}$ $\alpha = 103.75(5)^\circ$ $\beta = 108.77(3)^\circ$ $\gamma = 70.16(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 4042.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 1125.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formaleinheiten	$Z = 8$	2
Dichte	$d_{\text{ber.}} = 1.414 \text{ g/cm}^3$	1.352 g/cm^3
Gesamtzahl der Reflexe	2523	4580
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2096	4384
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe		
mit $I \geq 3\sigma(I)$	1639	3833
Verfeinerte Parameter	269	309
Meßtemperatur [K]	193	183
Meßbereich θ_{max}	24	26
Scan	ω/θ	ω/θ
Absorptionskorrektur	empirisch	keine
R	0.039	0.039
R_w	0.042	0.048

toren ergab einen R -Wert von 0.056. In diesem Stadium wurden die H-Atome der Phenylgruppen berechnet und in die Verfeinerung mit einbezogen. Die nachfolgende Differenz-Fourier-Synthese zeigte dann die Positionen der noch fehlenden Ethen-H-Atome, deren Berücksichtigung bei der Verfeinerung den endgültigen R -Wert 0.039 ergab.

Für die Strukturbestimmung von **6bx** wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen bestätigte. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN⁴⁸). Bei der Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Temperaturfaktoren wiesen die Atome C(6) und C(7) eine ungewöhnlich hohe thermische Vibration senkrecht zum Fünfring auf. In diesem Stadium ($R = 0.061$) ergab sich ein chemisch nicht sinnvoller C(6)–C(7)-Abstand von 134 pm. Diese kurze Bindungslänge wurde auch von anderen Autoren^{8,26} beobachtet. Eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ führte zum gleichen Ergebnis. Somit läßt sich annehmen, daß C(6) und C(7) wegen Konformations-Chiralität fehlgeordnet sind. Daher wurden für diese Atome Split-Positionen eingeführt und deren Multiplizität bei der Verfeinerung berücksichtigt. Bei der endgültigen Verfeinerung konvergierte der R -Wert zu 0.039. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in **5b** und **6bx** finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren der Atome in **5b** und **6bx** (Standardabweichungen in Klammern). Temperaturfaktoren B_{ij} sind als 10^4 -fache Werte in pm^2 angegeben und beziehen sich auf den Ansatz $T = \exp[-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

Atome von 5b	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe	0.88107(3)	0.01356(5)	0.53300(5)	1.902(9)	2.12(3)	1.73(2)	0.20(2)	1.375(7)	0.08(2)
P	0.72828(5)	0.01995(9)	0.39300(8)	2.00(2)	1.99(5)	1.56(3)	0.06(3)	1.41(1)	-0.02(3)
O(1)	1.0772(2)	-0.0074(3)	0.7106(2)	2.71(6)	4.3(2)	3.5(1)	0.11(9)	2.19(4)	-0.4(1)
O(2)	0.8947(2)	0.1599(3)	0.6531(2)	4.68(7)	3.3(2)	4.3(1)	0.23(9)	3.62(5)	-0.5(1)
O(3)	0.8756(2)	-0.1705(3)	0.5948(3)	5.15(7)	2.9(2)	7.2(1)	1.38(9)	5.04(5)	1.9(1)
C(1)	0.9991(2)	0.0013(4)	0.6391(3)	2.31(7)	2.7(2)	2.6(1)	-0.0(1)	1.90(5)	-0.5(1)
C(2)	0.8668(2)	0.1029(4)	0.6016(3)	2.29(8)	2.6(2)	2.6(1)	0.2(1)	1.82(5)	0.1(1)
C(3)	0.8745(2)	-0.0989(4)	0.5647(3)	1.58(8)	2.6(2)	1.1(1)	0.3(1)	0.74(5)	0.3(1)
C(5)	0.8728(2)	0.0048(4)	0.4162(3)	2.35(7)	4.8(3)	1.2(1)	-0.1(1)	1.42(5)	-0.0(1)
C(6)	0.8908(2)	0.0976(4)	0.4525(3)	2.35(7)	3.8(3)	2.3(1)	0.3(1)	1.86(5)	0.9(1)
C(11)	0.6671(2)	-0.0874(3)	0.3133(3)	3.40(8)	1.8(2)	3.0(1)	-0.1(1)	2.75(5)	0.0(1)
C(12)	0.7063(2)	-0.1600(4)	0.3137(4)	3.10(9)	2.8(2)	2.2(1)	0.2(1)	1.91(7)	0.1(1)
C(13)	0.6570(3)	-0.2397(4)	0.2494(4)	4.4(1)	2.4(2)	2.8(2)	0.1(1)	2.45(8)	-0.3(1)
C(14)	0.5683(3)	-0.2477(4)	0.1846(4)	5.0(1)	2.4(2)	3.5(2)	-1.2(1)	3.21(8)	-0.9(1)
C(15)	0.5272(2)	-0.1754(4)	0.1804(4)	2.4(1)	3.9(3)	0.9(2)	-1.2(1)	0.86(7)	-0.4(1)
C(16)	0.5752(2)	-0.0957(4)	0.2432(3)	2.57(8)	3.0(2)	1.9(1)	-0.3(1)	1.61(6)	0.0(1)
C(21)	0.6846(2)	0.0471(3)	0.4386(3)	2.43(7)	2.4(2)	2.2(1)	-0.4(1)	2.01(5)	-0.3(1)
C(22)	0.7176(2)	-0.0026(4)	0.5256(3)	2.53(7)	4.1(3)	2.0(1)	0.7(1)	1.83(5)	0.7(1)
C(23)	0.6899(2)	0.0148(5)	0.5671(3)	2.70(8)	6.2(3)	1.3(1)	0.9(1)	1.68(5)	1.3(2)
C(24)	0.6259(2)	0.0846(4)	0.5180(3)	3.44(8)	5.2(3)	3.5(1)	-0.6(1)	3.08(5)	-0.9(2)
C(25)	0.5929(2)	0.1346(4)	0.4323(3)	4.05(8)	4.1(3)	3.7(1)	0.4(1)	3.45(6)	-0.2(1)
C(26)	0.6205(2)	0.1169(4)	0.3899(3)	3.13(8)	2.9(2)	2.0(1)	0.3(1)	2.14(6)	0.2(1)
C(31)	0.6758(2)	0.1074(3)	0.2853(3)	1.83(7)	2.4(2)	1.7(1)	-0.1(1)	1.38(5)	-0.4(1)
C(32)	0.6924(2)	0.2032(4)	0.3118(3)	2.46(8)	2.7(2)	2.3(1)	0.2(1)	1.75(6)	0.1(1)
C(33)	0.6585(2)	0.2690(4)	0.2339(3)	2.27(8)	2.9(3)	2.5(2)	0.4(1)	1.75(6)	0.7(1)
C(34)	0.6079(2)	0.2427(4)	0.1292(3)	2.14(9)	3.6(2)	1.3(1)	1.4(1)	1.14(6)	2.0(1)
C(35)	0.5909(2)	0.1473(4)	0.1001(4)	3.46(9)	3.8(3)	2.3(1)	0.3(1)	2.36(6)	0.3(1)
C(36)	0.6267(2)	0.0815(4)	0.1824(3)	3.86(8)	2.4(2)	4.1(1)	0.1(1)	3.42(5)	0.4(1)
H(51)	0.933(2)	-0.036(3)	0.461(3)	2(1) ^{a)}					
H(52)	0.820(2)	-0.013(3)	0.353(3)	4(1) ^{a)}					
H(61)	0.954(2)	0.120(3)	0.514(3)	3(1) ^{a)}					
H(62)	0.835(2)	0.146(3)	0.400(3)	2(1) ^{a)}					

Atome von 6bx	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe	0.55402(4)	0.19938(5)	0.27931(3)	1.71(1)	2.04(1)	1.93(1)	-0.30(1)	0.78(1)	0.33(1)
P	0.78317(8)	0.20447(8)	0.27814(5)	1.67(2)	1.67(2)	1.38(2)	-0.29(2)	0.63(2)	0.12(2)
O(1)	0.4407(3)	0.1746(3)	0.0470(2)	5.3(1)	4.7(1)	2.35(9)	-1.89(9)	-0.25(9)	1.12(8)
O(2)	0.4159(3)	0.5135(3)	0.3380(3)	4.8(1)	2.7(1)	6.6(1)	0.8(1)	2.8(1)	0.4(1)
O(4)	0.6476(3)	0.1224(3)	0.4957(2)	6.4(1)	4.9(1)	2.19(8)	-1.85(9)	1.46(7)	0.88(7)
C(1)	0.4859(4)	0.1876(4)	0.1372(3)	2.5(1)	2.7(1)	2.7(1)	-0.62(9)	0.48(9)	0.90(9)
C(2)	0.4753(4)	0.3925(4)	0.3137(3)	2.7(1)	2.9(1)	3.5(1)	-0.23(9)	1.40(9)	0.7(1)
C(4)	0.6134(4)	0.1548(4)	0.4127(3)	3.1(1)	2.8(1)	2.8(1)	-1.05(9)	1.51(8)	-0.05(9)
C(5)	0.6065(4)	-0.0352(4)	0.2431(3)	2.6(1)	2.2(1)	3.6(1)	-0.51(8)	1.48(9)	0.1(1)
C(6)	0.4819(6)	-0.0789(6)	0.2651(5)	3.5(2)	3.0(2)	3.5(2)	-1.3(2)	1.4(2)	0.3(2)
C(6')	0.4558(9)	-0.0753(9)	0.2021(7)	4.4(3)	3.5(3)	5.0(3)	-1.7(2)	2.8(2)	-0.7(3)
C(7)	0.3318(6)	0.0288(6)	0.2222(5)	3.0(2)	4.8(2)	6.2(3)	-1.9(1)	1.4(2)	0.4(2)
C(7')	0.362(1)	0.018(1)	0.2793(8)	2.5(3)	3.1(4)	1.9(3)	-1.0(3)	1.3(2)	0.1(3)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Atome von 6bx	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(8)	0.3394(4)	0.1816(4)	0.2701(3)	2.0(1)	3.4(1)	4.7(1)	-0.64(9)	1.58(9)	0.5(1)
C(11)	0.8979(3)	0.0318(3)	0.2209(2)	1.82(8)	1.73(9)	1.76(9)	-0.41(7)	0.85(7)	0.03(8)
C(12)	0.8837(4)	0.0068(3)	0.1110(2)	3.0(1)	2.2(1)	1.7(1)	-0.70(8)	0.93(8)	0.05(8)
C(13)	0.9657(4)	-0.1257(4)	0.0653(2)	4.2(1)	2.5(1)	2.3(1)	-1.12(9)	1.83(8)	-0.44(9)
C(14)	1.0634(4)	-0.2342(4)	0.1276(3)	3.7(1)	1.9(1)	3.6(1)	-0.54(9)	2.28(9)	-0.3(1)
C(15)	1.0746(4)	-0.2117(4)	0.2359(3)	2.9(1)	2.0(1)	3.3(1)	-0.24(9)	1.44(9)	0.47(9)
C(16)	0.9905(3)	-0.0809(3)	0.2816(2)	2.5(1)	2.0(1)	2.2(1)	-0.45(8)	0.98(8)	0.37(8)
C(21)	0.9110(3)	0.2539(3)	0.4068(2)	2.19(9)	1.87(9)	1.33(9)	-0.59(7)	0.56(7)	0.23(7)
C(22)	0.8466(3)	0.3571(3)	0.4830(2)	2.7(1)	2.0(1)	2.0(1)	-0.54(8)	0.99(8)	0.09(8)
C(23)	0.9394(4)	0.4071(4)	0.5780(2)	3.9(1)	2.3(1)	1.7(1)	-1.03(9)	1.13(8)	-0.17(8)
C(24)	1.0954(4)	0.3542(3)	0.5989(2)	3.7(1)	2.5(1)	1.5(1)	-1.32(9)	0.27(9)	0.30(8)
C(25)	1.1606(4)	0.2518(4)	0.5238(3)	2.5(1)	2.7(1)	2.2(1)	-0.77(9)	0.20(9)	0.61(9)
C(26)	1.0694(3)	0.2017(3)	0.4287(2)	2.3(1)	2.4(1)	1.7(1)	-0.59(8)	0.71(7)	0.16(8)
C(31)	0.7850(3)	0.3382(3)	0.2005(2)	2.29(9)	1.63(9)	1.33(9)	-0.54(7)	0.63(7)	-0.05(7)
C(32)	0.6527(3)	0.4423(3)	0.1555(2)	2.3(1)	2.4(1)	2.2(1)	-0.63(8)	0.56(8)	0.34(9)
C(33)	0.6600(4)	0.5474(4)	0.1030(3)	3.0(1)	2.3(1)	2.4(1)	-0.53(9)	0.34(9)	0.69(9)
C(34)	0.7973(4)	0.5492(3)	0.0957(2)	3.7(1)	2.4(1)	1.9(1)	-1.08(9)	0.75(8)	0.40(8)
C(35)	0.9299(3)	0.4441(3)	0.1390(2)	2.8(1)	2.6(1)	2.2(1)	-1.08(8)	1.14(8)	0.03(9)
C(36)	0.9232(3)	0.3392(3)	0.1910(2)	2.3(1)	2.0(1)	1.64(9)	-0.53(8)	0.69(7)	0.08(8)

^a wurden isotrop verfeinert, wobei B als $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ definiert ist.

- ¹⁾ XLIV. Mittell.: E. Lindner und A. Brösamle, Chem. Ber. **118**, 2134 (1985)
- ²⁾ J. Mantzaris und E. Weissberger, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1873 (1974); J. Mantzaris und E. Weissberger, Tetrahedron Lett. **1972**, 2815; A. Speert, J. Gelan, M. Anteunis, A. P. Marchand und P. Laszlo, ebenda **1973**, 2271; J. Grandjean, P. Laszlo und A. Stockis, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1622 (1974); H. Schmid, P. Naab und K. Hayakawa, Helv. Chim. Acta **61**, 1427 (1978).
- ³⁾ E. Weissberger und P. Laszlo, Acc. Chem. Res. **9**, 209 (1976); E. Weissberger und G. Page, J. Am. Chem. Soc. **99**, 147 (1977).
- ⁴⁾ F.-W. Grevels, D. Schulz und E. A. Koerner von Gustorf, Angew. Chem. **86**, 558 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 534 (1974).
- ⁵⁾ F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **118**, 79 (1976); B. E. Foulger, F.-W. Grevels, D. Hess, E. A. Koerner von Gustorf und J. Leitich, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1451.
- ⁶⁾ H. D. Murdoch und E. Weiss, Helv. Chim. Acta **46**, 1588 (1963).
- ⁷⁾ J. X. McDermott, M. E. Wilson und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6529 (1976).
- ⁸⁾ P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, W. Porzio und M. Zocchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 967.
- ⁹⁾ R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu und P. Burk, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2416 (1978); R. H. Grubbs und A. Miyashita, J. Organomet. Chem. **161**, 371 (1978).
- ¹⁰⁾ P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini und S. Murtas, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1633.
- ¹¹⁾ R. J. Puddephatt, Comments Inorg. Chem. **2**, 69 (1982).
- ¹²⁾ G. B. Young und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5808 (1978).
- ¹³⁾ S. J. McLain, J. Sancho und R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5610 (1980).
- ¹⁴⁾ T. A. Manuel, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **83**, 249 (1961).
- ¹⁵⁾ H. H. Hoehn, L. Pratt, K. J. Waterson und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 2738.
- ¹⁶⁾ E. Lindner, E. Schauf, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **96**, 727 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 711 (1984).
- ¹⁷⁾ A. Stockis und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2952 (1980).
- ¹⁸⁾ J. C. Mütchener und M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1065 (1983).

- ¹⁹⁾ D. D. Beach und W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **22**, 2137 (1983); S. F. Xiang, H. W. Chen, C. J. Eyermann, W. L. Jolly, S. P. Smit, K. H. Theopold, R. T. Bergman, W. A. Herrmann und R. Pettit, *Organometallics* **1**, 1200 (1982).
- ²⁰⁾ E. Lindner und H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* **92**, 70 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 73 (1980).
- ²¹⁾ E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Chem. Ber.* **114**, 810 (1981).
- ²²⁾ W. E. Hill, C. H. Ward, T. R. Webb und S. D. Worley, *Inorg. Chem.* **18**, 2029 (1979).
- ²³⁾ T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault und D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979).
- ²⁴⁾ G. B. Robertson und P. O. Whimp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2454.
- ²⁵⁾ U. Schubert und A. Rengstl, *J. Organomet. Chem.* **166**, 323 (1979).
- ²⁶⁾ C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 215 (1976); A. K. Cheetham, R. J. Puddephatt, A. Zalkin, D. H. Templeton und L. K. Templeton, *Inorg. Chem.* **15**, 2997 (1976); M. R. Churchill, H. J. Wasserman, H. W. Turner und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1710 (1982).
- ²⁷⁾ M. J. S. Dewar, *Bull. Chim. Fr.* **18**, C19 (1951); J. Chatt und L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939; E. J. Baerends, D. E. Ellis und P. Roos, *Theor. Chim. Acta* **27**, 339 (1972); S. Sakai, H. Kato und T. Kawanura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 195 (1975).
- ²⁸⁾ J. Ishizu, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2646 (1978); T. Yamamoto, J. Ishizu, S. Komiya, Y. Nakamura und A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **171**, 103 (1979).
- ²⁹⁾ C. A. McAuliffe und W. Levason, *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements, Studies in Inorganic Chemistry*, Bd. 1, S. 68, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1979.
- ³⁰⁾ K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta* **60**, 68 (1977).
- ³¹⁾ R. J. Kazlauskas und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6005 (1982).
- ³²⁾ S. J. McLain, J. Sancho und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5451 (1979).
- ³³⁾ J. A. Osborn, persönliche Mitteilung.
- ³⁴⁾ K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto und J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 1857 (1981); F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura und A. Yamamoto, ebenda **54**, 1868 (1981).
- ³⁵⁾ Mass Spectra Library of the National Institute of Health, N.I.H. Lib., Finnigan-MAT, Bremen 1982.
- ³⁶⁾ G. Smith, S. J. McLain und R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **202**, 269 (1980).
- ³⁷⁾ E. Lindner und G. Funk, *J. Organomet. Chem.* **216**, 393 (1981).
- ³⁸⁾ L. J. Todd und J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **77**, 1 (1974); T. C. Flood, J. E. Jensen und J. A. Statler, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4410 (1981).
- ³⁹⁾ G. Jander und E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 9. Aufl., S. 406, S. Hirzel, Stuttgart 1973.
- ⁴⁰⁾ H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **16**, 260 (1968).
- ⁴¹⁾ G. Bauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart 1981.
- ⁴²⁾ C. D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas, *J. Org. Chem.* **38**, 3673 (1973).
- ⁴³⁾ E. Lindner und E. Schauf, *Chem. Ber.* **118** (1985), im Druck.
- ⁴⁴⁾ Y.-S. Chen und J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1141 (1982).
- ⁴⁵⁾ B. T. Buzzi, P. R. Olivato, R. Rittner, C. Trufen, H. Viertler und B. Wladislaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1294.
- ⁴⁶⁾ A. G. Ginzburg, L. A. Federov, P. V. Petrovskii, E. F. Fedin, V. N. Setkina und D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **73**, 77 (1974).
- ⁴⁷⁾ Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz & Ass., Inc., College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- ⁴⁸⁾ MULTAN 82, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York, England. [343/84]