

Ionenpaarbildung und Cyclisierungsreaktionen an koordinierten Oxalamidinen

Peer Fehling^a, Manfred Döring^{*a}, Falk Knoch^b, Rainer Beckert^c und Helmar Görls^d

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena^a,
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena, Deutschland

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen^b,
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen, Deutschland

Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Jena^c,
Humboldtstraße 10, 07743 Jena, Deutschland

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“^d,
Lessingstraße 12, 07743 Jena, Deutschland

Eingegangen am 1. August 1994

Key Words: Sodium oxalamidates / 2-Imidazolidinone / Ionic molybdenum carbonyl complexes

Ion Pairing and Cyclization on Coordinatively Bound Oxalamidines

The tetraphenylloxalamidine ligand of complex **8a** reacts easily in the presence of bases with elementorganic dichlorides (R₂MCl₂) to form coordinated metalacycles. The cyclization with phosgene gives the (CO)₄Mo-coordinated 1,3-diphenyl-4,5-bis(phenylimino)-2-imidazolidinones **10**. In contrast to the reaction forming the piperazine derivative **2**, the reaction of **8a** with oxalyl chloride also proceeds to **10** by decarbonylation. The product of this cyclization, (CO)₄Mo(OCTPOA) (**10**), and two possible intermediates, the dinuclear sodium salts Na₂(THF)₆[(CO)₄Mo(HTPOA)]₂ (**11a**) and Na₂(THF)₄-

[(CO)₄Mo(EtO₂COCTTOA)]₂ (**15**) have been characterized by X-ray analyses. **11a** contains the coordinated oxalaminate anion. The structure of the ionic complex **15** shows the simultaneous attack at both sp³-hybridized nitrogen atoms and the selective formation of the five-membered 2-imidazolidinone heterocycle by coordination of the oxalamidine. Both sodium complexes **11a** and **15** are dimeric and centrosymmetric ion pairs. Complex **11a** contains two C=O–Na–O=C bridges while compound **15** has a central [Na₂O₂] four-membered ring consisting of sodium alcoholate bridges.

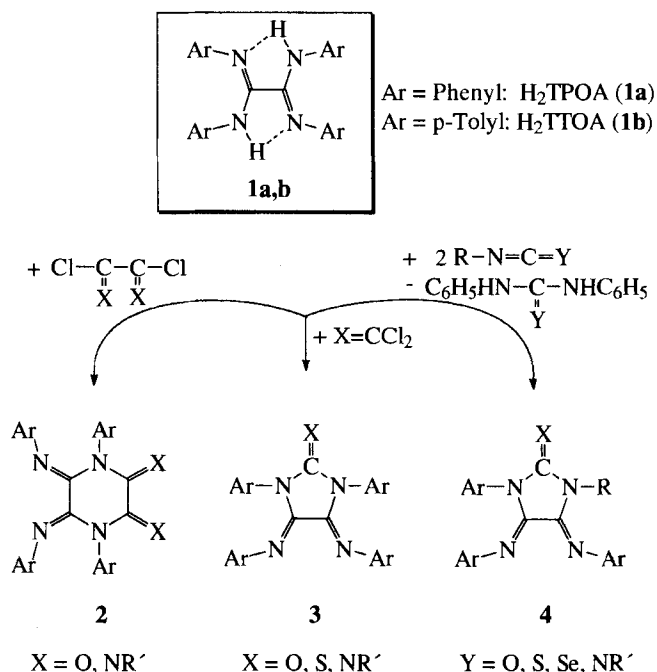
Tetraaryloxalamidine **1a, b** reagieren mit C₂-Bausteinen wie Oxalylchlorid oder Oxalsäurebis(phenylimido)ylchlorid zu den Piperazin-Derivaten **2**; mit C₁-Reagenzien (Phosgen, Thiophosgen und Phenylisotrindichlorid) oder Isocyanaten entstehen die Imidazolidine **3** oder **4**^[1–3] (Schema 1).

Bei der Darstellung von Sila- oder Metallacyklen mit Imidazolidinstruktur versagt dieses Reaktionsprinzip, ein Zugang gelingt aber auf folgenden Wegen: a) Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-tetraphenylloxalamidin **5** unter Phasentransferkatalyse zum Diazasilolidindiimin **6** (Gl. 1)^[4], b) Cyclosilylierung von **1a** mit Me₂Si(NMe₂)₂^[4,5], c) Cyclisierung an koordinierten Oxalamidinen.

Die Koordinationschemie der Tetraaryloxalamidine **1a, b** ist durch die Chemie seiner Anionen bekannt. So wurden Oxalamidat-Dianionen in den koordinationspolymeren bzw. dimeren Komplexen **7a** und **7b** als Brückenliganden und das chelatgebundene Monoanion in der bororganischen Verbindung **7c** beschrieben^[6,7]. Wie wir kürzlich mitteilten, können Tetraaryloxalamidine auch als Neutralliganden in der Art der 1,4-Diaza-1,3-butadiene am (CO)₄-Mo-Rumpf **8a, b** koordinieren^[8].

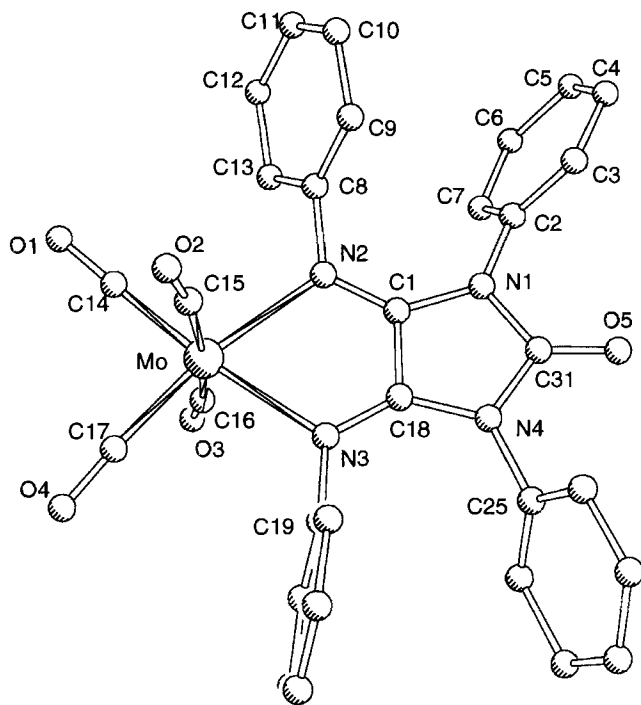
Die Verbindungen **8a, b** reagieren mit NaN(SiMe₃)₂ zu ionogenen **11a, b** (chelategebundenes Oxalamidat-Anion) und **12a, b**, worin ein Oxalamidat-Dianion zwei (CO)₄Mo-Fragmente verknüpft. Die ionischen Komplexe

Schema 1



11a, b und **15**, letzterer ist aus **11b** durch Umsetzung mit Oxalesterchlorid und NaN(SiMe₃)₂ zugänglich, stellen In-

Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{OCTPOA})$ (**10**) (das im Kristall vorhandene THF-Molekül ist aus Übersichtsgründen weggelassen). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (s. auch Tab. 1): C1–C18 148.2(12), C31–O5 119.6(11), N1–C31 138.4(11), N4–C31 141.4(11), C14–O1 114.9(12), C16–O1 113.7(12); N1–C31–N4 106.5(7), N1–C31–O5 127.3(8), C14–Mo–C17 83.3(4), C15–Mo–C16 170.6(4)



Rumpf in **8a**, reagiert mit Oxalylchlorid unter Decarbonylierung zum Komplex **10**.

Der Piperazin-Sechsring **2** ($X = \text{O}$) wird, gemessen am Imidazolidin-Fünfring OCTPOA (**3**, Ar = Phenyl, $X = \text{O}$) einen längeren N'–N'- und einen kürzeren N–N-Abstand aufweisen. Anders ausgedrückt: Im Komplex **10** werden

endocyclische Winkel im Imidazolidin-Fünfring von 105.3 und 106.7° gefunden. Diese sind in einem starren Piperazin-Ring mit Elektronendelokalisierung (**2**) aufgeweitet. Dadurch müßte in einem hypothetischen Komplex $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{2})$, konstante Mo–N-Abstände vorausgesetzt, ein N–Mo–N-Winkel kleiner 70° existieren. Erwartungsgemäß konnte keine Koordination der Piperazin-Derivate **2** im Gegensatz zu den Imidazolidin-Derivaten **3** am $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Rumpf gefunden werden.

Zusätzlich zu diesem sterischen Faktor sollte eine geringere Elektronendichte an den exocyclischen Diazadien-Stickstoff-Atomen in **2** aufgrund des Elektronenzugs der Dioxadien-Gruppierung vorherrschen.

Diese Faktoren führen ganz allgemein zu einer selektiven Cyclisierungsreaktion von am $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Rumpf koordinierten Oxalamidinen. Die Reaktion kann einen cyclischen (**13a**) oder einen nichtcyclischen Zwischenzustand (**13b**) gemäß Schema 2 durchlaufen, wobei die elektronischen Verhältnisse und der „Biß“ den Reaktionsweg bestimmen.

Komplexchemische Zwischenprodukte der Cyclisierung

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ reagiert mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ unter $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ -Abspaltung zu Pentacarbonylcyanomolybdat $[(\text{CO})_5\text{MoCN}]^-$ [11,12].

Im Falle des Oxalamidin-Komplexes **8a** wird keine Reaktion am koordinierten Kohlenmonoxid beobachtet. Es wird das Natriumsalz $\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]_2$ (**11a**) unter Deprotonierung des Oxalamidins gebildet. Eine alternative, direkte Darstellung von **11a** gelingt durch Umsetzung des Oxalamidin-Natriumsalzes (NaHTPOA) mit (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylmolybdän $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$, wie in Schema 2 wiedergegeben. Die ionische Verbindung **11a** liegt kristallin als Ionenpaar vor, wobei je-

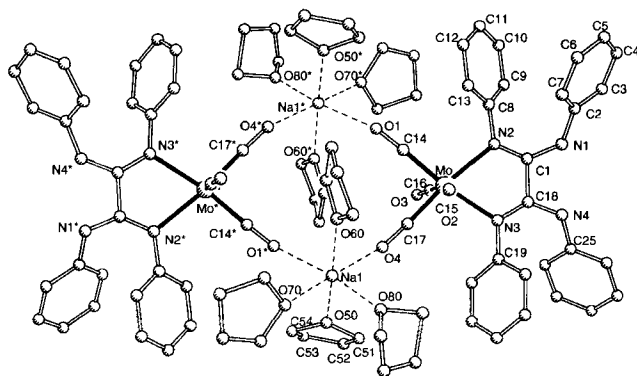
Tab. 1. Zentrale Abstände und Winkel in Oxalamidin- und 1,4-Diaza-1,3-butadien- $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexen

Komplex	Mo–N (pm)	C=N (pm)	C–N (pm)	Innerchelat- winkel N=C–C (°)	Außerchelat- winkel N–C–C (°)	N–Mo–N (°)	Mo–C (pm) trans	Mo–C (pm) cis	Lit.
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{H}_2\text{TPOA})$ 8a	226.0(2)	129.2(3)	135.9(3)	114.4(2)	129.9(2)	71.5(1)	203.9(4)	195.0(2)	[8]
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{OCTPOA})$ 10	224.7(7) 228.6(7)	127.4(10) 127.8(10)	136.6(10) 138.4(10)	117.6(7) 118.8(7)	106.7(7) 105.3(7)	72.7(2)	200.7(11) 199.3(10)	193.7(10) 194.0(10)	
$\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]_2$ 11a	226.4(8) 227.4(8)	130.6(14) 131.4(13)	133.4(14) 135.2(14)	114.7(9) 116.8(9)	112.8(8) 111.6(8)	72.0(2)	202.0(9) 204.7(9)	194.1(10) 194.2(10)	
$\text{Na}_2(\text{THF})_8(\text{TTOA})[(\text{CO})_4\text{Mo}]_2$ 12b	223.7(7) 226.7(7)	131.4(14)	133.5(13)	112.9(12) 116.5(12)	-	71.3(2)	200.4(11) 200.9(11)	192.3(9) 193.3(9)	[8b,20]
$\text{Na}_2(\text{THF})_4[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{COCTTOA})]_2$ 15	227.6(4) 228.4(4)	129.5(5) 130.7(5)	135.1(5) 136.0(5)	117.7(4) 118.6(4)	107.9(4) 108.3(4)	72.7(1)	201.8(6) 202.2(6)	193.9(5) 194.7(6)	
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{iDAD})^{[a]}$	226.4(5) 226.6(4)	128.5(6) 129.5(6)	-	117.0(4) 118.0(4)	-	72.1(2)	207.0(6) 205.5(6)	198.2(6) 196.8(6)	[9]
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{ppDAD})^{[b]}$	220.9(3) 224.5(3)	127.2(7) 128.4(7)	-	118.4(5) 118.7(5)	-	72.2(1)	203.6(6) 203.4(6)	195.4(6) 195.4(6)	[9]

[a] iDAD: 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien. – [b] ppDAD: 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

weils zwei $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]^-$ -Einheiten durch zwei $\text{C}\equiv\text{O}-\text{Na}-\text{O}\equiv\text{C}$ -Brücken verknüpft sind (Abb. 2).

Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]_2$ (**11a**). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (s. auch Tab. 1): C14–O1 117.2(12), C15–O2 114.9(12), C16–O3 113.6(13), C17–O4 116.7(13), Na1–O4 244.9(8), Na1–O1* 256.2(8), Na1–O60 234.8(7), Na1–O70 233.1(9), C1–C13 152.1(10); C14–Mo–C17 85.8(4), C15–Mo–C16 168.3(5), Mo–C14–O1 177.4(8), Mo–C16–O3 169.1(10), Na1–O4–C17 146.2(5), Na1–O1*–C14* 150.4(6), O1*–Na1–O4 100.2(3), O70–Na1–O80 87.3(5)

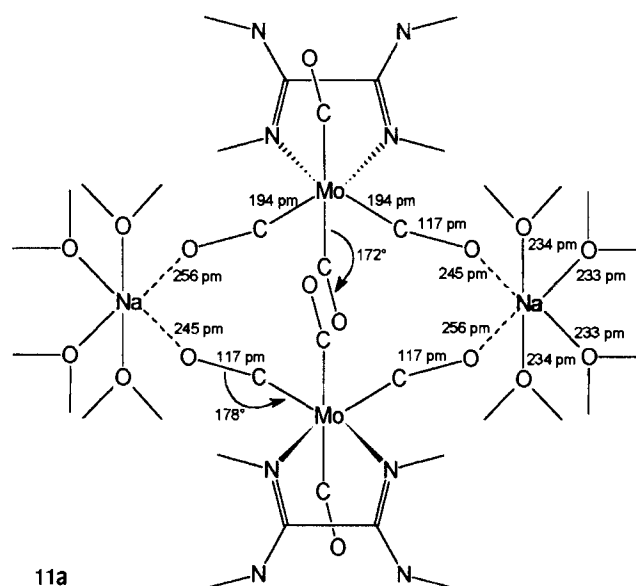
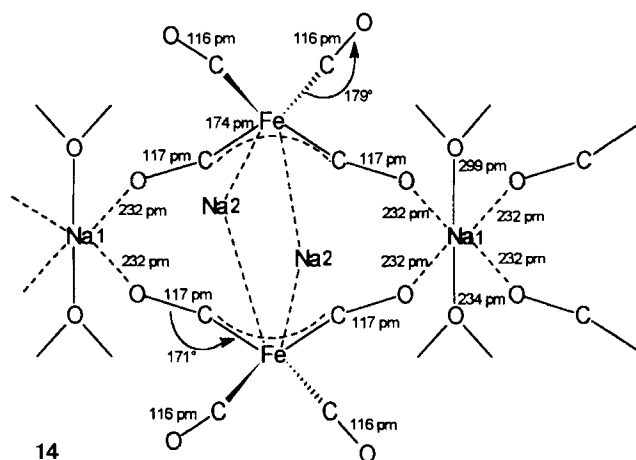


Die gefundenen Na–O-Abstände in **11a** sind, verglichen mit den bisher beobachteten Natrium-Isocarbonyl-Abständen (231–258 pm)^[13], mit 245 und 256 pm relativ lang und bedingen nur eine geringfügige Aufweitung der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindungslängen^[14] [*cis*-($\text{C}\equiv\text{O}$) 117.2(12) und 116.7(13) pm – die adäquaten $\text{C}\equiv\text{O}$ -Abstände in **8a** und **10** liegen bei 115.6(3)^[8] bzw. 114.9(12) pm (Abb. 1)].

Das verbrückende Strukturelement wird ebenfalls im Collman'schen Salz $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5$ Dioxan (**14**) (Abb. 3) gefunden^[15], worin allerdings Natrium-Ionen unterschiedlicher koordinativer Umgebung vorliegen (Na1, Na2). Na1 bildet in **14** vier Bindungen zu Carbonylsauerstoff-Atomen aus. Die Na–O-Abstände sind mit ca. 232 pm erheblich kürzer als im Komplex **11a** mit nur zwei Na–O $\equiv\text{C}$ -Bindungen pro Natrium-Ion (Abb. 3). Die schwache Koordination der Na1-Ionen in **14** im Gegensatz zu Na2, welche ungewöhnlich stabile Wechselwirkungen zu den C–Fe–C-Funktionen aufweisen, bedingt eine relativ leichte Abdissoziation ersterer, so daß in polaren Lösungsmitteln solvatisierte Na^+ - und $[\text{NaFe}(\text{CO})_4]^-$ -Ionen vorliegen^[16].

Verbindung **11a** reagiert in THF sehr schnell mit Elektrophilen wie Phosgen oder Oxalylchlorid; eine Voraussetzung ist das Vorliegen solvatisierter Na^+ - und $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]^-$ -Ionen. Die im Kristall koordinationspolymere Verbindung **12b** liegt in THF vollständig gelöst vor, was auf eine Dissoziation nunmehr in Na^+ - und $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{TTOA})]^-$ -Ionen schließen läßt. Besteht die Möglichkeit der Bildung einer veränderten Koordinationssphäre um die Natrium-Ionen, wie eine direkte Natrium-Alkoholatsauerstoff-Wechselwirkung im Komplex **15** (Abb. 4), so wird diese gegenüber der Ausbildung schwacher Natrium-Isocarbonyl-Bindungen favorisiert^[17]. Die Umkoordinierung infolge elektrophiler Cyclisierung am koordinierten Oxalamidinat (**11** → **15**) erfolgt in THF über die freien, solvatisierten Ionen.

Abb. 3. Gegenüberstellung der zentralen Ringstrukturen in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5$ Dioxan (**14**)^[15] und $\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]_2$ (**11a**)



Die NMR-Daten für beide ionische Komplexe **11b** und **12b** sind nahezu identisch. Charakteristisch ist eine Tieffeldverschiebung der Signale der Carbonylkohlenstoff-Kerne und vor allem der Kohlenstoff-Atome der zentralen Oxalamidinat-Einheit gegenüber den ungeladenen Komplexen **8** und **10** sowie den unkoordinierten Oxalamidinat (NaHTTOA) und (Na_2TTOA) im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2). Die starke Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Oxalamidinat-Einheiten infolge Komplexbildung an ein $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment ($\Delta\delta = 14$ –20) weist auf eine vorzugsweise σ -Donorwirkung der Oxalamidinat-Liganden hin. 1,4-Diaza-1,3-butadiene zeigen infolge dominierender π -Acidität den umgekehrten Effekt^[18]. Eine Mittelstellung nehmen die 2-Pyridincarboxaldehyde^[18] und die ungeladenen Oxalamidine und davon abgeleitete Imidazolidine^[8] ein, deren vergleichbare ^{13}C -NMR-Signale infolge koordinativer Anbindung nur gering Tieffeld-verschoben sind ($\Delta\delta = 1$ –8, s.a. Tab. 2).

Tab. 2. Vergleich der chemischen Verschiebungen charakteristischer ^{13}C -NMR-Daten

	trans-C=O	cis-C=O	C=N	Lit.
H_2TPOA 1a	-	-	146.7	[8]
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{H}_2\text{TPOA})$ 8a	223.2	203.7	151.2	[8]
OCTPOA	-	-	137.8	[8]
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{OCTPOA})$ 10	222.0	203.2	145.2	
$\text{Na}(\text{HTOA})$	-	-	146.6	
$\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTOA})]_2$ 11b	225.2	207.5	166.7	
$\text{Na}_2(\text{TTOA})$	-	-	152.7	
$\text{Na}_2(\text{THF})_8(\text{TTOA})[(\text{CO})_4\text{Mo}]_2$ 12b	225.0	207.0	166.8	
$\text{Na}_2(\text{THF})_4[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{COCTTOA})]_2$ 15	223.3	204.8	145.3	
iDAD ^{a)}	-	-	159.1	[18]
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{iDAD})$	233.4	202.4	155.8	[18]
iPYC ^{b)}	-	-	158.2	[18]
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{iPYC})$	223.4	204.0	159.5	[18]
	222.8	203.6	153.7	

[a] iDAD: 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien. — [b] iPYC: 2-Pyridincarboxaldehyd-isopropylimin.

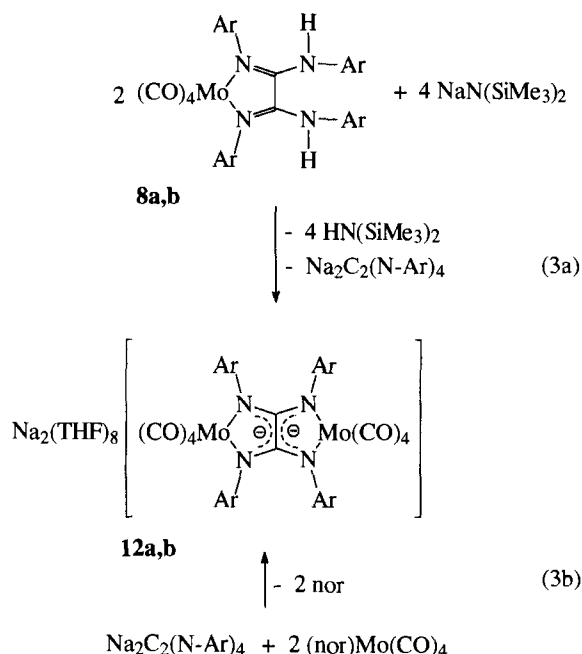
Eine weitere, entscheidende Veränderung geht durch die Bildung des koordinierten Oxalamidins selbst vor sich. Die Phenylgruppen am sp^3 -hybridisierten Stickstoff in der Komplexverbindung $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{H}_2\text{TPOA})$ (**8a**) sind nach „innen“ gerichtet und stehen dazu parallel^[8]. Dies erschwert einen elektrophilen Angriff auf der Seite der nichtkoordinierten Stickstoff-Atome, wie er für die Heterocyclenbildung notwendig ist. Ursache dafür sollte die verminderte Drehbarkeit um die C–N-Einfachbindungen durch die konjugative Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den beiden sp^3 -hybridisierten Stickstoff-Atomen mit den C=N-Doppelbindungen sein [Verkürzung der C–N-Einfachbindungen in **8a** (135.9 pm) gegenüber den Standardwerten]^[19].

Nach der Bildung der ionischen Spezies **11a** stehen die Phenylgruppen nach „außen“ in gleicher Weise wie im koordinierten Heterocyclen in **10**. Damit wird der elektrophile Angriff sterisch ermöglicht und zugleich die Nucleophilie infolge Anionenbildung am Stickstoff-Atom erhöht. Die negative Ladung im Oxalamidinat (HTPOA^-) ist nicht lokalisiert. Die Längen der vier zentralen C–N-Abstände des zweizähligen Oxalamidinat-Liganden in **11a** nähern sich an (vgl. dazu die C–N-Bindungslängen im Komplex **8a**, Tab. 1) und weisen nahezu die gleichen Werte wie im verbrückend koordinierten Oxalamidinat-Dianion in **12b** auf (Tab. 1)^[8b,20]. Zusätzlich bildet sich zwischen N1 und N4 eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus. Somit wird das koordinierte Oxalamidinat-Anion im Komplex **11a** mit dem am R_2B -Fragment gebundenen in **7c** vergleichbar^[7].

Gibt man zu den Komplexen **8a, b** $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis 1:2, so bilden sich die ionischen Verbindungen **12a, b** (Gl. 3a). Als Nebenprodukte werden die Dinatriumsalze der Oxalamidine isoliert. **12a, b** sind besser durch direkte Umsetzung der Oxalamidin-Dinatriumsalze mit $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$ zugänglich (Gl. 3b)^[8b,20].

In **12b** verbrückt das Tetra-*p*-tolyloxalamidinat-Dianion $(\text{TTOA})^{2-}$ zwei $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheiten. Die Abstände der C–N-Bindungen der inneren Oxalamidinat-Einheit unterscheiden sich nur geringfügig (Tab. 1) und entsprechen denen im Neutralkomplex $\text{cp}_2\text{Ti}(\text{TTOA})\text{Ti}(\text{cp})_2$ **7b** (C–N = 132.8, 133.3 pm)^[6c]. Die Natrium-Ionen in **12b** besitzen die

gleiche koordinative Umgebung wie in Verbindung **11a**, und somit wird im Kristall durch Ionenpaarbildung eine Kette erzeugt^[20].



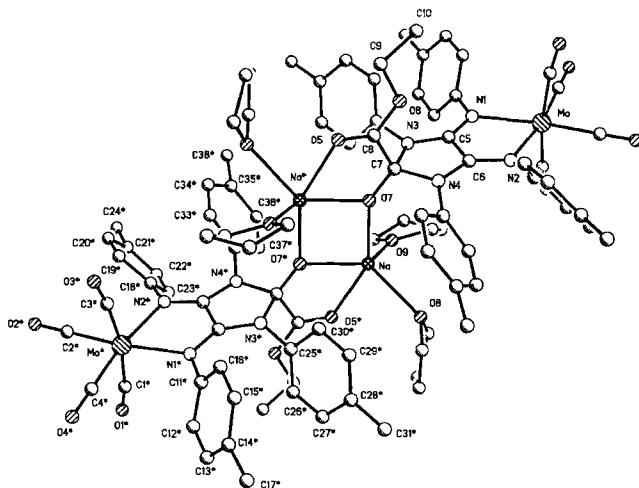
Um den elektrophilen Angriff auf die sp^3 -hybridisierten Stickstoff-Atome im komplexgebundenen Oxalamidinat in **11b** zu charakterisieren, wurde als Reaktionspartner anstelle von Oxalylchlorid Oxalsäure-ethylester-chlorid (EtO_2COCCl) verwendet. Es gelang nunmehr, die Cyclisierungsreaktion auf der Stufe des komplexgebundenen 2-Hydroxy-2-imidazolidincarbon säure-ethylester-Anions **15** abzufangen. Die Darstellung von **15** gelang auf zwei Wegen, einmal durch die Reaktion von **1b** mit zwei Äquivalenten $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und einem Oxalesterchlorid in Gegenwart von $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$ und zum anderen ausgehend von Komplex **11b** durch stöchiometrische Umsetzung mit Oxalesterchlorid und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$. Durch die Isolierung von **15** konnte gezeigt werden, daß die Cyclisierung gemäß Schema 2 über einen synchronen, elektrophilen Angriff auf beide nichtkoordinierte Stickstoff-Atome verläuft und die postulierte Zwischenstufe (**13a**) durchlaufen wird. Dies geschieht im Gegensatz zur Cyclisierung am freien Oxalamidin, wobei von einem elektrophilen Erstangriff auf das nucleophilere, sp^2 -hybridisierte Stickstoff-Atom ausgegangen wird^[1–4]. Im Verlauf der Cyclisierungsreaktion am koordinierten Oxalamidin findet ein sp^2 - sp^3 -Hybridisierungswechsel am elektrophilen Kohlenstoff-Atom des Oxalesterchlorids statt. Charakteristisch für **15** sind der kurze Abstand C7–O7 (128.7 pm), der lange C–C-Abstand in der Oxalester-Einheit in 2-Stellung, C7–C8 (156.7 pm) und die besonders langen endocyclischen Abstände C7–N3 und C7–N4 [152.8(5) bzw. 151.9(5) pm] (Abb. 4) im Vergleich zu **10** [138.4(11) bzw. 141.4(11) pm] (Abb. 1). Diese Bindungsverhältnisse weisen nach, daß die Oxalester-Einheit in keine Ringkonjugation einbezogen ist. Die separierte, negative Ladung auf dem exocyclischen Alkoholat-Sauerstoff hat auch spektroskopische Konsequenzen: Im ^{13}C -NMR-Spek-

trum findet man die Signale für die Carbonyl- und die zentralen Oxalamidin-Kohlenstoffe in dem für koordinierte, ungeladene Oxalamidine (**8a**, **b**) und davon abgeleitete Heterocyclen (**10**) charakteristischen Bereich (Tab. 2) und nicht mehr zu tieferem Feld verschoben, wie in den ionischen Komplexen **11a**, **b** und **12a**, **b** der Oxalamidinate.

15 stellt ein direktes Zwischenprodukt der Cyclisierung dar: Durch Versetzen des ionischen Komplexes **15** mit einer äquimolaren Menge Chlorwasserstoff in Diethylether wird unter Freisetzung von Kohlenmonoxid und Ethanol die Bildung von **10** beobachtet. Der Alkohol konnte gaschromatographisch in stöchiometrischen Mengen nachgewiesen werden, wobei das im Komplex **15** enthaltene THF als Vergleichssubstanz diente.

Die Dimerisierung im kristallinen Komplex **15** wird über einen Na_2O_2 -Vierring mit nahezu gleichen Na–O-Abständen erreicht (Abb. 4).

Abb. 4. Molekülstruktur von $\text{Na}_2(\text{THF})_4[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{COCTOA})]_2$ (**15**) (das zusätzlich je Moleküleinheit im Kristall vorhandene THF-Molekül ist aus Übersichtsgründen weggelassen). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (s. auch Tab. 1): Na–O7 227.9(3), Na–O7* 229.4(3), Na–O5* 245.5(4), Na–O8 243.8(4), Na–O9 235.2(4), O1–C1 114.8(7), O2–C2 116.3(6), O5–C8 120.5(5), O6–C8 133.0(5), O7–C7 128.7(5), N3–C7 152.8(5), N4–C7 151.9(5), C5–C6 147.6(6), C7–C8 156.7(6); O7–Na–O7* 83.5(1), O7–Na*–O5 69.6(1), Na–O7–Na* 96.5(1), O7–C7–C8 112.4(4), O7–C7–N4 115.1(4), N3–C7–C8 105.1(3), O5–C8–C7 122.8(4), N3–C7–N4 99.2(3), C2–Mo–C4 87.3(2), C1–Mo–C3 173.4(2)



Dimere Natriumalkoholat-Strukturen sind unseres Wissens nach nur an zwei Beispielen beschrieben, Natrium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenolat $[\text{NaOC}_6(\text{CF}_3)_3\text{H}_2(\text{THF})_2]_2$ ^[21] (zusätzlich schwache Na–F-Wechselwirkungen) und Natriumphenolat $[\text{Na}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{pmdta})]_2$ ^[22]. In letzterem Natriumalkoholat liegt ein $[\text{Na}_2\text{O}_3]$ -Polyeder vor. Auch im Komplex **15** ist das Natrium-Ion fünffach koordiniert. Die $[\text{NaO}_5]$ -Koordination wird gegenüber einer Weiterkondensation zu höheren Natriumalkoholat-Aggregaten^[23] durch die Chelatfunktion der exocyclischen Alkohol-Ester-Gruppen in 2-Stellung des Imidazolidins begünstigt (Abb. 4). Der $[\text{NaO}_5]$ -Polyeder wird durch die Koordination zweier Moleküle THF vervollständigt.

Im Ergebnis des koordinationschemisch bedingten Cyclisierungsmechanismus werden selektive Hetero- und Metall-

acyclen-Synthesen mit unterschiedlich substituierten Oxalamidinen möglich, die zur Zeit intensiv untersucht werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt; die Tetraaryloxalamidine **1a**, **b**^[24], deren $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexe **8a**, **b**^[8], die silylierten Oxalamidine **5** und **6**^[4] und $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$ ^[25] wurden nach Literaturangaben erhalten. – IR: FTIR-Spektrometer Perkin-Elmer System 2000. – NMR: Bruker AC 200F (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50.288 MHz); die chemische Verschiebung (δ -Skala) bezieht sich auf die Lösungsmittelsignale. – Gaschromatograph: Chrompack Kapillar-GC CP 9000, 50-m-Säule CP SIL 8. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Jena.

Die Natriumsalze des Tetra-*p*-tolylloxalamidins sind nach Versetzen von **1b** mit den entsprechenden stöchiometrischen Mengen $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF zugänglich; die NMR-Daten seien an dieser Stelle angegeben:

(*NaHTTOA*): ^1H -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 1.83 (s, 12 H, 4 *p*-CH₃), 6.77, 6.80 (d, 16 H, C₆H₄), 8.11 (s, 1 H, NH). – ^{13}C -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 146.6 (C=N), 128.9, 128.2, 121.4 (C₆H₄, 2 Kerne äquivalent), 20.1 (*p*-CH₃).

(*NaTTOA*): ^1H -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 2.15 (s, 12 H, 4 *p*-CH₃), 6.67, 6.73 (d, 16 H, C₆H₄). – ^{13}C -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 152.7 (C=N), 128.6, 125.8, 123.2 (C₆H₄, 2 Kerne äquivalent), 20.9 (*p*-CH₃).

Tetracarbonyl(2,2-dimethyl-*N,N'*,1,3-tetra-*p*-tolyl-1,3,2-diazastannolidin-4,5-diimin-*N*⁴,*N*⁵)molybdän (**9a**): Eine Lösung von 3.27 g **8b** (5 mmol) in 50 ml THF wird langsam mit 5 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF bei 20°C versetzt. Die sofort eintretende Aufhellung zeigt die Bildung des Mononatriumsalzes an. Nach 15 min. Rühren tropft man eine Lösung von 1.10 g Dichlorodimethylstannan in 20 ml THF gefolgt von 5 ml obiger $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung zu. Nach weiterem 4stdg. Rühren wird klarfiltriert und auf 20 ml eingengt. Nach Zugabe von 30 ml Diethylether und 30 ml *n*-Hexan wird ein gelborangefarbener, feinkristalliner Niederschlag erhalten; Ausb. 3.10 g (77.5%) **9a**. – ^1H -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 2.17 [s, 6 H, (CH₃)₂Sn], 2.25 (s, 6 H, 2 *p*-CH₃), 3.55 (s, 6 H, 2 *p*-CH₃), 6.39, 6.43 (d, 4 H, C₆H₄), 6.82, 6.87 (d, 4 H, C₆H₄), 7.02 (s, 6 H, C₆H₄), 8.00 (s, 2 H, C₆H₄). – ^{13}C -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 223.2, 205.2 (C=O), 153.7 (C=N), 147.5, 137.9, 135.8, 134.2, 130.1, 129.6, 122.8, 121.8 (C₆H₄), 20.8, 20.6 (*p*-CH₃), 17.6 [(CH₃)₂Sn]. – IR (Nujol): $\nu(\text{C=O})$ = 1989, 1925, 1885, 1829; $\nu(\text{C=N})$ = 1602 cm⁻¹. – C₃₆H₃₄MoN₄O₄Sn (801.3): ber. C 53.96, H 4.28, N 6.99; gef. C 53.80, H 4.29, N 6.99.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(tetracarbonylmolybdän)- μ -[*N,N'*,*N''*,*N'''*-tetra-*p*-tolylloxalamidinato(2-)-*N,N'*:*N'*,*N''*:*N''*,*N'''*]titan (**9b**) wurde analog **9a** unter Verwendung von 1.25 g cp₂TiCl₂ mit 64% Ausb. (2.63 g) dargestellt. – ^1H -NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.34 (s, 6 H, 2 *p*-CH₃), 3.59 (s, 6 H, 2 *p*-CH₃), 6.55 (s, 10 H, C₅H₅), 6.60–7.72 (m, 16 H, C₆H₄). – ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂): δ = 223.1, 204.0 (C=O), 151.9 (C=N), 138.2, 129.9, 129.4, 128.6, 126.7, 125.6, 122.4, 122.1 (C₆H₄), 120.2 (C₅H₅), 21.5 (*p*-CH₃). – IR (Nujol): $\nu(\text{C=O})$ = 2002, 1949, 1889, 1820; $\nu(\text{C=N})$ = 1592 cm⁻¹. – C₄₄H₃₈MoN₄O₄Ti (830.6): ber. C 63.62, H 4.61, N 6.75; gef. C 63.68, H 4.69, N 6.69.

Tetracarbonyl(2,2-dimethyl-*N,N'*,1,3-tetraphenyl-1,3,2-diazasilolidin-4,5-diimin-*N*⁴,*N*⁵)molybdän (**9c**) wurde nach gleicher Vorschrift ausgehend von 2.99 g **8a** und unter Verwendung von 0.63 g

Me_2SiCl_2 mit 85% Ausb. (2.78 g) dargestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 6.50–7.25 (m, 20H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 222.8$, 204.7 ($\text{C}=\text{O}$), 150.3 ($\text{C}=\text{N}$), 147.1, 135.8, 129.2, 128.0, 127.0, 126.6, 124.7, 122.7 (C_6H_5), –0.4 [$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$]. – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2004$, 1900, 1866, 1826; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1602\text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{Si}$ (654.6): ber. C 58.71, H 4.00, N 8.56; gef. C 58.68, H 3.97, N 8.57.

Tetracarbonyl[1,3-diphenyl-4,5-bis(phenylimino)-2-imidazolidinon- N^4,N^5]-molybdän, $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{OCTPOA}) \cdot \text{THF}$ (**10**) erhielt man nach obiger Methode ausgehend von 5 mmol **8a** unter Verwendung von 5 ml einer 1 M Lösung von OCCl_2 in THF oder eines Gemisches von 0.63 g Oxalylchlorid und 10 ml THF mit 76% (2.64 g) bzw. 72% (2.52 g) Ausbeute. Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Übersichten einer Lösung von **10a** in THF/Ether mit *n*-Hexan. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 222.0$, 203.2 ($\text{C}=\text{O}$), 154.6 ($\text{C}=\text{O}$), 145.2 ($\text{C}=\text{N}$), 138.2, 131.4, 128.8, 128.3, 127.9, 127.5, 125.5, 121.7 (C_6H_5). – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2004$, 1905, 1878, 1835; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1775$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1630\text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{MoN}_4\text{O}_6$ (696.6): ber. C 60.35, H 4.05, N 8.04; gef. C 60.11, H 3.95, N 8.20.

*Tetrakis(tetrahydrofuran)natrium(1+)-[tetracarbonyl-(N,N' , N'',N''' -tetra-*p*-tolyl-oxalamidinato(1-)- N,N'')-molybdat(1-)]*, $\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTTOA})]_2$ (**11b**)

a) Zu einer Lösung von 3.27 g **8a** (5.0 mmol) in 40 ml THF tropft man bei 20°C 5 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF. Nach 2stdg. Rühren wird filtriert und auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Durch Zugabe von 10 ml Diethylether und 30

ml *n*-Hexan kristallisiert die Verbindung **11b** in orangefarbenen Plättchen. Ausb. 4.0 g (89%).

b) Man gibt eine Lösung von NaHTTOA, welche durch Zugabe von 5 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF zu einer Lösung von 2.23 g **1b** (5.0 mmol) in 20 ml THF erhalten wurde, zu einer Lösung von 1.50 g $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$ (5.0 mmol) und rührt 2 h bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgte analog Vorschrift a) und lieferte 3.71 g **11b** (82%). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 1.97$ (s, 12H, 4 *p*- CH_3), 6.35, 6.39 (d, 8H, C_6H_4), 6.64, 6.68 (d, 8H, C_6H_4). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 225.2$, 207.5 ($\text{C}=\text{O}$), 166.7 ($\text{C}=\text{N}$), 154.2, 128.5, 127.4, 126.4 (C_6H_4), 20.9 (*p*- CH_3). – IR (THF): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1988$, 1872, 1834, 1810; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1607\text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{100}\text{H}_{122}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{16}$ (1920.0): ber. C 62.23, H 6.37, N 5.81; gef. C 61.79, H 6.19, N 6.08.

Analog wird $\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]_2$ (**11a**) aus **1a** erhalten.

*Bis[tetrakis(tetrahydrofuran)natrium(1+)]-[octacarbonyl- μ -[N,N' , N'',N''' -tetra-*p*-tolyl-oxalamidinato(2-)- N,N'' : N',N''']-dimolybdat(2-)]*, $\text{Na}_2(\text{THF})_8(\text{TTOA})[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$ (**12b**)

a) Zu einer Lösung von 2.23 g (5.0 mmol) **1b** in 30 ml THF tropft man bei Raumtemp. 10 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF. Nach 2stdg. Rühren versetzt man mit 3.0 g $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$ (10 mmol), gelöst in 20 ml THF, und rührt anschließend 4 h. Klarfiltrieren, Einengen auf die Hälfte des Volumens und Versetzen mit der dreifachen Menge *n*-Hexan liefern nach Abhebern der ineinanderdiffundierten Lösungsmittel (4 d) 5.42 g orangefarbene Kristalle von **12b** (85%), die nach Trocknen bei –20°C i. Vak.

Tab. 3. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

	10	11a	15
Kristallmorphologie	schwarze Säulen	orangefarbene Platten	rote Quader
Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{MoN}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{92}\text{H}_{106}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{96}\text{H}_{106}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{19}$
Molekulargewicht M_r [g/mol]	696.57	1817.76	1913.80
Einkristallmaße [mm ³]	0.60 x 0.40 x 0.40	0.80 x 0.50 x 0.50	0.40 x 0.38 x 0.36
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Gitterparameter:			
a [pm]	170.97(13)	118.51(2)	147.19(2)
b [pm]	146.40(20)	136.23(3)	224.38(3)
c [pm]	134.23(13)	159.82(6)	150.01(2)
α [°]	90	68.30(2)	90
β [°]	93.22(1)	71.49(2)	92.34(1)°
γ [°]	90	77.41(2)	90
V [10 ⁶ pm ³]	3360(11)	2265(2)	4950(2)
Dichte (berechnet) [gcm ⁻³]	1.361	1.331	1.257
Formeleinheiten Z	4	1	2
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.439	0.355	0.329
Meßtemperatur [K]	293	200	183
Meßbereich	$3^\circ < 2\theta < 54^\circ$	$3^\circ < 2\theta < 59^\circ$	$4.5^\circ < 2\theta < 52.4^\circ$
Meßgeschwindigkeit ω -scan (°/min)	3-30	3-30	3-30
Zahl der gemessenen Reflexe	10100	12165	10303
symmetrieunabhängige Reflexe	7409 ($R_{\text{int}} = 1.85\%$)	10755 ($R_{\text{int}} = 1.56\%$)	9916 ($R_{\text{int}} = 4.35\%$)
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2900	6438	6480
Anzahl der verfeinerten Parameter	290	517	574
Übereinstimmungsfaktoren R	0.050	0.063	0.052
R _w	0.047	0.097	0.069
Restelektronendichte [epm ⁻³]	0.39	0.49	0.97

analysenrein waren. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 1.96 (s, 12H, 4- p - CH_3), 6.34, 6.38 (d, 8H, C_6H_4), 6.66, 6.70 (d, 8H, C_6H_4). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 225.0, 207.0 ($\text{C}=\text{O}$), 166.8 ($\text{C}=\text{N}$), 154.2, 127.4, 127.3, 126.4 (C_6H_4), 20.9 (p - CH_3). – IR (THF): $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 1995, 1872, 1845, 1821; $\nu(\text{C}=\text{N})$ = 1622 cm^{-1} . – $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{16}$ (1483.4): ber. C 56.68, H 6.25, N 3.78; gef. C 56.34, H 6.13, N 3.96.

b) Zu einer Lösung von 3.25 g (5.0 mmol) **8b** in 30 ml THF werden 10 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF getropft. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselt von dunkelrot nach orangegelb. Durch Übersichten mit der dreifachen Menge n -Hexan werden gelbe und orangefarbene Kristalle erhalten. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation mit einem Gemisch THF/Diethylether/Hexan konnten beide Verbindungen getrennt werden.

*Tetracarbonyl(2-hydroxy-1,3-di- p -tolyl-4,5-bis(p -tolylimino)-2-imidazolidincarbonsäure-ethylester)molybdän-Natriumsalz, $\text{Na}_2(\text{THF})_4[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{COCTTOA})_2] \cdot \text{THF}$ (**15**)*

a) Eine Mischung aus 0.68 g Oxalsäure-ethylester-chlorid (5 mmol) und 10 ml THF tropft man bei -30°C zu einer Lösung von 5 mmol Na_2TTOA in 20 ml THF. Nach 30 min. Rühren bei dieser Temp. versetzt man mit 1.5 g $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$, gelöst in 20 ml THF. Nach weiterem 4stdg. Rühren, wobei die Mischung langsam Raumtemp. erreicht, wird klarfiltriert, auf 30 ml eingeeengt und mit 90 ml n -Hexan überschichtet. Ausb. nach 4 d 2.98 g rote Kristalle (63%) von **15**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 1.35 (t, 3H, CH_3), 2.13 (s, 12H, p - CH_3), 3.10 (q, 2H, CH_2), 6.00–7.50 (m, 16H, C_6H_4). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 223.3, 204.8 ($\text{C}=\text{O}$), 152.5 ($\text{C}=\text{O}$), 149.6 ($\text{C}-\text{O}$), 145.3 ($\text{C}=\text{N}$), 137.5, 134.4, 132.0, 129.1, 128.6, 126.8, 123.1 (C_6H_4 , 2 Kerne äquivalent), 63.6 (CH_2), 21.0, 20.9 (p - CH_3), 14.4 (CH_3). – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 2004, 1933, 1878, 1817; $\nu(\text{C}=\text{N})$ = 1735; $\nu(\text{C}=\text{N})$ = 1604 cm^{-1} . – $\text{C}_{96}\text{H}_{106}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{19}$ (1913.8): ber. C 60.25, H 5.58, N 5.86; gef. C 59.88, H 5.67, N 6.08.

b) **15** wird in vergleichbaren Ausbeuten auch durch Umsetzung von 5 mmol **11b** mit äquimolaren Mengen Oxalsäure-ethylester-chlorid und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C in THF nach Aufarbeitung gemäß a) erhalten.

Röntgenstrukturanalysen (Tab. 3): Messung geeigneter Kristalle der Verbindungen **10** und **11a** auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) bzw. **15** auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt; Absorptionskorrekturen erfolgten nicht. Die Strukturen wurden mittels direkten Methoden (SHELXL-PLUS: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988) gelöst. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert. Die H-Atome konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401022 (**10**), CSD-401023 (**11a**) und CSD-58393 (**15**), der Autoren und des Zeitschriftentitates angefordert werden.

[1] R. Beckert, M. Gruner, *J. Prakt. Chem.* **1990**, 332, 65–82.

[2] R. Beckert, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **1982**, 324, 227–236.

[3] R. Beckert, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **1980**, 322, 273–280.

[4a] R. Beckert, S. Vorwerk, D. Lindauer, M. Döring, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, 48, 1386–1390. – [4b] S. Vorwerk, Diplomarbeit, Universität Jena, 1992.

[5] M. Maringgele, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, 40, 277–281.

[6] [6a] W. E. Hofman, M. Jacobs, G. Kennepohl, D. W. Parrot, P. Reed, T. R. Stout, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **1969**, 79, 129–133; *Chem. Abstr.* **1970**, 73, 126513v. – [6b] E. Papavil, M. Papavil, A. Kleinstein, I. Gabe, V. Macovei, *Analele Stiint. Univ. Jasi Sect. I* **1964**, 10c, 115–124; *Chem. Abstr.* **1965**, 63, 14351h. – [6c] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4740–4742.

[7] [7a] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2139–2140. – [7b] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7014–7016.

[8] [8a] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 551–560. – [8b] Diese Ergebnisse sind ein Teil der Habilitationsschrift von M. Döring, „Ligandreaktionen an Komplexverbindungen“, Universität Jena, 1994.

[9] [9a] D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 487, 149–160. – [9b] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Nicolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, 4, 1896–1898. – [9c] L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6068–6076. – [9d] J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2279–2285. – [9e] J. R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1986**, 5, 2380–2381.

[10] H. tom Dieck, Th. Mack, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, 38, 568–579.

[11] [11a] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 25–29. – [11b] U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 457–458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 438–439.

[12] [12a] R. E. Marginn, U.S.-Patent **1964**, 3,136,799; *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 7044c. – [12b] D. Seyferth, N. Kahlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1080–1082.

[13] [13a] H. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1189–2291.

– [13b] N. Hu, G. Nie, Z. Jin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 137–143. – [13c] A. Alvanipur, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 295–300. – [13d] L. M. Clarkson, W. Clegg, N. C. Norman, A. J. Tucker, P. M. Webster, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2653–2660. – [13e] A. S. C. Chan, H.-S. Shieh, J. R. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 171–179. – [13f] M. K. Cooper, P. A. Duckworth, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2357–2364. – [13g] G. Faccinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanari, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3002–3007. – [13h] A. L. Balch, M. M. Olmstead, D. P. Oram, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4309–4312.

[14] M. Y. Darensbourg, *Progr. Inorg. Chem.* **1985**, 33, 221–272.

[15] [15a] H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2434–2439. – [15b] R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1104–1111.

[16] [16a] J. P. Collman, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5905–5906. – [16b] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 342–347. – [16c] J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2515–2526.

[17] F. R. Askham, K. M. Carrol, P. M. Briggs, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1994**, 13, 2139–2141.

[18] [18a] R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 133–143. – [18b] L. H. Staal, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 255–262.

[19] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19.

[20] M. Döring, J. Wuckelt, E. Uhlig, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

[21] S. Brooker, F. T. Edelman, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 144–146.

[22] [22a] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1565–1587. – [22b] M. Geissler, Dissertation, Universität Hamburg, 1987.

[23] [23a] T. Greisser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3388–3396. – [23b] J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, 38, 2251–2253. – [23c] G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1257–1262.

[24] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2650–2662.

[25] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037–2044.

[311/94]