

ÜBERFÜHRUNG EINES CARBEN- IN EINEN BENZOPHENONIMIN-LIGANDEN

HELMUT FISCHER* und SIEGFRIED ZEUNER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Oktober 1984)

Summary

The reaction of the pentacarbonyl(diphenylcarbene) complexes $(\text{CO})_5\text{M}[\text{CPh}_2]$ (Ia: $\text{M} = \text{W}$; Ib: $\text{M} = \text{Cr}$) with trimethylsilylazide, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$, in dichloromethane affords benzophenoneimine(pentacarbonyl)-tungsten and -chromium, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{N}(\text{H})=\text{CPh}_2]$ (II), respectively, with evolution of N_2 . Complex Ia reacts with n-butylazide, $\text{Bu}^n\text{N}=\text{N}=\text{N}$, to give $(\text{CO})_5\text{W}[\text{N}(\text{Bu}^n)=\text{CPh}_2]$ (III). The benzophenoneimine ligand in II and III is η^1 -bonded. The reactions correspond to formal insertion of "N–R" into the metal–carbene bond.

Zusammenfassung

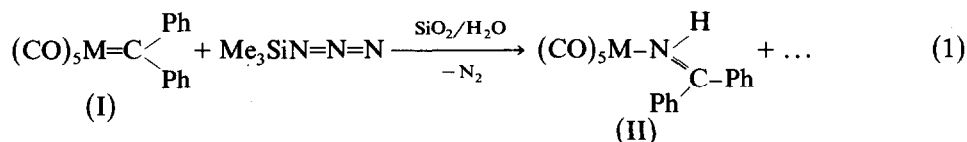
Die Reaktion der Pentacarbonyl(diphenylcarben)-Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}[\text{CPh}_2]$ (Ia: $\text{M} = \text{W}$; Ib: $\text{M} = \text{Cr}$) mit Trimethylsilylazid, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$, in Dichlormethan ergibt unter N_2 -Entwicklung Benzophenonimin(pentacarbonyl)-wolfram und -chrom, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{N}(\text{H})=\text{CPh}_2]$ (II). Mit n-Butylazid, $\text{Bu}^n\text{N}=\text{N}=\text{N}$, reagiert Ia zu $(\text{CO})_5\text{W}[\text{N}(\text{Bu}^n)=\text{CPh}_2]$ (III). Der Benzophenoniminligand in II und III ist η^1 -gebunden. Die Reaktionen entsprechen einer formalen Einschlebung von "N–R" in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung.

Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$ (Ia), reagiert mit Organylisothio- bzw. Organyliselenocyanat, $\text{RN}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), unter Insertion von X in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung von Diphenylthio- bzw. Diphenylselenoketon-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{CPh}_2]$ [1,2]. Die gleichen Komplexe sind auch durch Umsetzung von Ia mit Thio- und Selenocyanaten, $[\text{N}=\text{C}=\text{X}]^-$, zugänglich. Die Reaktion von Ia mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+ [\text{N}=\text{C}=\text{Te}]^-$ schliesslich liefert Pentacarbonyl(diphenyltelluroketon)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\text{CPh}_2]$ [3]. Auf diese Weise lassen sich im freien Zustand nicht beständige Diarylseleno- und -telluroketone in der Koordinationssphäre des Metalls aufbauen und durch Bindung an das Metall stabilisieren. Wie kinetische Untersuchungen der Reaktion des

Komplexes Ia und dessen *para*-substituierter Derivate mit $RN=C=S$ zeigen, wird die Reaktion durch einen nukleophilen Angriff des Organylisothiocyanats über den Schwefel am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet [4]. Wir untersuchten nun das Reaktionsverhalten von Ia und der entsprechenden Chrom-Verbindung gegenüber Organylaziden, $RN=N=N$.

Präparative Untersuchungen

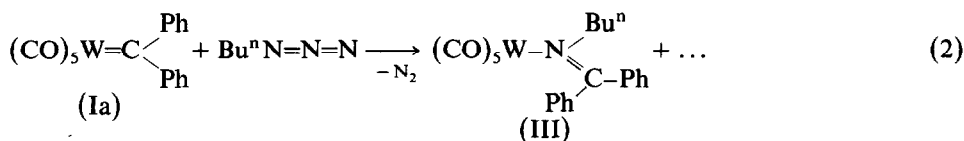
Versetzt man konzentrierte, tiefrot gefärbte Lösungen von Pentacarbonyl(diphenylcarben)-wolfram (Ia) bzw. -chrom (Ib) in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit Trimethylsilylazid im Überschuss (Molverhältnis ca. 1/4.4), dann verfärbt sich die Lösung im Verlauf von 20 bzw. 45 Min unter Stickstoffentwicklung gelbbraun. Nach Chromatographie des Reaktionsgemenges und Umkristallisieren erhält man Benzophenonimin(pentacarbonyl)-wolfram (IIa) bzw. -chrom (IIb) in Form gelber, nadelförmiger Kristalle (Gl. 1).



(a: M = W; b: M = Cr)

Auch eine nichtchromatographische Aufarbeitung der bei der Umsetzung von Ia mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$ erhaltenen Reaktionslösung ergibt IIa. Vermutlich reichen die in den Solventien enthaltenen Spuren von Wasser aus, um die Me_3Si -Gruppe hydrolytisch abzuspalten. Unabhängig von der Reaktion Gl. 1 können die Komplexe II durch sukzessive Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{M}$ mit Trimethylaminoxid, $\text{Me}_3\text{N}^+-\text{O}^-$, und Benzophenonimin dargestellt werden; IIb wurde bereits in der Literatur beschrieben [5].

Lösungen von Ia in Dichlormethan färben sich beim Zutropfen von *n*-Butylazid bei Raumtemperatur unter Erwärmen und Stickstoffentwicklung rasch gelb. Nach ca. 5 Min ist die Reaktion (Bildung von *N*-*n*-Butylbenzophenonimin(pentacarbonyl)-wolfram (III)) beendet (Gl. 2).



Die gelben, diamagnetischen Verbindungen II und III sind in Pentan gut, in polaren Solventien sehr gut löslich. In kristalliner Form sind sie bei Raumtemperatur unter Stickstoff längere Zeit haltbar. Lösungen von II zersetzen sich unter Braunfärbung langsam, solche von III rasch.

Spektroskopische Ergebnisse

Das IR-Spektrum von II und III zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das für oktaedrische Pentacarbonyl-Komplexe mit einer nur geringen Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts typische Bild (Tab. 1). Das Vorliegen eines Benzophenon-

TABELLE 1

IR-DATEN DER KOMPLEXE II UND III (cm^{-1}) ($\nu(\text{CO})$ in Hexan; $\nu(\text{C}=\text{N})$ und $\nu(\text{N}-\text{H})$ als KBr-Pressling)

Komplex	$\nu(\text{CO})$				$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	$A_1^{(2)}$	B_1	E	$A_1^{(1)}$		
IIa	2069m	1974vw	1935vs	1918s	1572	3278
IIb	2066m	1979vw	1940vs	1918s	1572	3280
III	2068m	1970vw	1930vs	1912s	1580	

iminliganden in II wird durch die scharfe N–H-Streckschwingung und die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenz bei 1572 cm^{-1} bestätigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , δ -Werte in ppm bez. auf $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$) beobachtet man bei IIa und IIb jeweils zwei Signale der relativen Intensität 10/1, ein Multiplett für die Phenylprotonen bei 7.6 und ein infolge der ^{14}N -Quadrupolaufspaltung stark verbreitertes Singulett für das N–H-Proton bei 11.3 (IIa) bzw. 10.8 (IIb). Im Vergleich zum freien Benzophenonimin ($\delta(\text{N}-\text{H})$ 9.94 ppm [6]) ist das N–H-Proton als Folge der Bindung an das Metallcarbonylfragment deutlich entschirmt. In CD_3OD erfolgt langsamer H/D-Austausch des Iminowasserstoffs. Diese Reaktion wird durch Spuren von Base stark beschleunigt. Der N-n-Butylbenzophenonimin-Komplex III zeigt neben einem Multiplett für die aromatischen Protonen (7.4 ppm, 10H) noch ein Triplett bei 4.06 (2H) und ein Multiplett im Bereich zwischen 0.6 und 2.0 ppm (7H).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von IIa bzw. IIb weist neben den charakteristischen Resonanzen der Carbonylgruppen und der Aromatenkohlenstoffatome noch jeweils ein Signal für den Iminokohlenstoff bei 184.6 (IIa) bzw. 186.2 (IIb) auf (Tab. 2). Der entsprechende Peak des freien Benzophenonimins erscheint bei nur geringfügig höherem Feld (176.96 ppm [6]). Daraus kann eine η^1 -Koordination des Benzophenoniminliganden abgeleitet werden, da bei einer η^2 -Koordination drastisch verringerte δ -Werte für das Iminokohlenstoffatom zu erwarten wären. Bei einem Bis(benzophenonimin)nickel(0)-Komplex, der aufgrund der Röntgenstrukturanalyse sowohl einen η^1 - als auch einen η^2 -gebundenen Benzophenoniminliganden enthält [6], wurden im ^{13}C -NMR-Spektrum δ -Werte von 173.87 ppm für den η^1 - und von 69.71 ppm für den η^2 -gebundenen Liganden gefunden.

Das Massenspektrum von IIa zeigt das für $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Komplexe typische Abspaltungsmuster. Neben dem Molekölion (m/e 505) treten alle durch sukzessive Abspaltung der fünf CO-Liganden entstandenen Bruchstücke auf.

TABELLE 2

^{13}C -NMR-DATEN VON IIa UND IIb IN CD_2Cl_2 BEI RAUMTEMPERATUR (δ -Werte in ppm bez. auf CD_2Cl_2)

Komplex	CO_{trans}	CO_{cis}	$\text{C}=\text{N}$	C_{Aromat}			
IIa	202.9	197.5	184.6	137.3	137.0	132.1	130.0
				128.8	128.4	127.9	
IIb	220.0	213.5	186.2	137.3	136.9	131.6	130.0
				128.4	128.2	127.9	

Diskussion

Die Reaktion der Carben-Komplexe I mit den Organylaziden Me_3SiN_3 und Bu^nN_3 entspricht formal einer Insertion von "R-N" in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung (N_2 als Abgangsgruppe). Es besteht somit eine Verwandtschaft zu den bereits früher untersuchten Einschreibungen von X aus R-N=C=X in die Metall-C(Carben)-Bindung der gleichen Komplexe, wobei bei diesen Umsetzungen " $\text{R-N}\equiv\text{C}$ " als Abgangsgruppe fungiert. Aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{R-p}]$ mit R-N=C=S konnte abgeleitet werden, dass diese Reaktion durch einen nukleophilen Angriff von R-N=C=S über das Schwefelatom am Carbenkohlenstoff eingeleitet wird.

Elektronenbeugungsexperimenten und mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen zufolge besitzen Organylazide eine nicht-lineare Struktur [7,8]. Bei Alkylaziden wurde ein C-N-N-Winkel von 120° gefunden [7], der Si-N-N-Winkel in $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ beträgt $(128 \pm 1.6)^\circ$ [9]. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist ein nichtbindendes π -Orbital, das hauptsächlich an N_α und wenig an N_γ lokalisiert ist (vgl. Gl. 3). Energetisch folgt dann das einsame Elektronenpaar am α -Stickstoff



[10,11]. Das N_α -Atom ist zugleich auch der Ort mit der grössten negativen Partialladung [12]. Diese negative Partialladung ist bei Me_3SiN_3 jedoch geringer als bei Alkylaziden, da – wie aus den IR-, Raman- und Elektronenbeugungsuntersuchungen folgt – mit einem ($p \rightarrow d$) π -Anteil an der Si-N-Bindung gerechnet werden muss [8,9,13].

Die Reaktion der Komplexe I mit Trimethylsilyl- bzw. n-Butylazid dürfte somit durch einen nukleophilen Angriff des Azids über das N_α -Atom am Carbenkohlenstoffatom von I eingeleitet werden. Bei Carben-Komplexen des Typs I sind – wie Mulliken-Populationsanalysen ergaben – zwar die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden geringfügig stärker positiv geladen als der Carbenkohlenstoff, das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ist jedoch energetisch isoliert und räumlich vorwiegend am Carbenkohlenstoff lokalisiert [14]. Bei allen genauer untersuchten, nach einem assoziativen Mechanismus ablaufenden Carben-Komplex-Reaktionen wurde bisher stets gefunden, dass diese bezüglich des Komplexes grenzorbitalkontrolliert erfolgen. Mit einem nukleophilen Angriff von N_α am C(Carben)-Atom stimmt auch überein, dass Ia mit Bu^nN_3 deutlich rascher reagiert als mit Me_3SiN_3 . PhN_3 hingegen, bei dem aufgrund der Mesomeriebeteiligung der Phenylgruppe die Elektronendichte an N_α stark herabgesetzt ist [7], reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mehr mit Ia.

Auch bei den unter elektronischer Kontrolle verlaufenden 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Organylaziden an die Doppelbindung von Enaminen, Vinylethern oder α,β -ungesättigten Estern (vgl. [15,16]) sowie an die N=C -Bindung von Organylisocyanaten [17] werden Produkte erhalten, in denen das N_α -Atom mit dem positiv polarisierten Atom der Doppelbindung verknüpft ist.

Die Abspaltung von N_2 aus dem "Carben-Komplex/Organylazid-Addukt" und Umlagerung – wahrscheinlich unter Durchlaufen eines η^2 -Benzophenonimin-Komplexes – ergeben dann die Verbindungen II bzw. III, in denen der RN=CPh_2 -Ligand

η^1 -gebunden vorliegt. Eine rasche reversible $\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$ -Isomerisierung liess sich kürzlich bei verwandten Pentacarbonyl-Komplexen des Selenobenzaldehyds, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]$, nachweisen [18].

Die Umsetzungen von I mit Organylaziden im Überschuss unter Bildung von II bzw. III erfolgen quantitativ. Zwischenstufen lassen sich weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung Ia/ Me_3SiN_3 in 1,1,2-Trichlorethan zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwischen 2100 und 1850 cm^{-1} einen scharfen isosbestischen Punkt bei 1940 cm^{-1} . Der Zerfall einer eventuell gebildeten Zwischenstufe erfolgt also wesentlich rascher als deren Bildung. Die Frage, ob bei der Reaktion ein $\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{N}$ -Metallacyclus, gebildet durch 1,3-dipolare Addition von $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$ an die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung von I, durchlaufen wird, lässt sich somit im Augenblick nicht beantworten.

Auch für die Reaktion von Metallhexacarbonylen, $(\text{CO})_6\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), mit Azidionen, bei der unter Einschiebung von N^- in die $\text{M}-\text{CO}$ -Bindung $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{N}=\text{C}=\text{O}]^-$ und N_2 gebildet werden, wurde aufgrund der kinetischen Untersuchungen ein Mechanismus vorgeschlagen [19], bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Angriff des Azidions am C-Atom eines Carbonyliganden erfolgt und sich ein Übergangszustand ausbildet, wie er analog auch beim Säureazidabbau nach Curtius formuliert wird. Aus der Grösse des Aktivierungsvolumens der Reaktion von $(\text{CO})_6\text{Cr}$ mit N_3^- [20] folgt, dass sich die Bindungsbildung zwischen dem Komplex und N_3^- und der $\text{N}-\text{N}$ -Bindungsbruch im Übergangszustand weitgehend die Waage halten.

Der Alkylidentantal-Komplex $\text{Cl}(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ta}=\text{C}(\text{H})\text{CMe}_3$ reagiert ebenfalls mit Trimethylsilylazid, allerdings erhält man – wegen der im Vergleich zu I umgekehrten Polarisierung der $\text{M}=\text{C}$ -Bindung – unter Me_3P -Abspaltung einen Neopentyliden(trimethylsilylimido)tantal-Komplex, $\text{Cl}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ta}[\text{N}=\text{SiMe}_3]=\text{C}(\text{H})\text{CMe}_3$ [21].

Die Umsetzung von Übergangsmetall-Komplexen mit Organylaziden ist eine sehr variable Methode zur Darstellung von Imido-Komplexen [22]. So lassen sich z.B. aus Me_3SiN_3 und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Cluster synthetisieren, in denen eine Me_3SiN -Gruppe jeweils drei Metallatome überbrückt [23]. Ungewöhnlich sind jedoch die milden Reaktionsbedingungen, unter denen die Reaktionen Gl. 1 und 2 ablaufen. Im allgemeinen erfordern die Reaktionen von Organylaziden mit Übergangsmetall-Komplexen oder polaren und unpolaren organischen Doppelbindungen höhere Temperaturen (siedende Solventien) oder/ und lange Reaktionszeiten (Tage bis Wochen) (vgl. [15–17] und dort zitierte Literatur).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na , CaH_2 , Na/Pb -Legierung, Molekularsieb 4Å) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) N_2 -gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

IR-Spektren: Perkin–Elmer-Spektrometer 580. ^1H -NMR-Spektren: JEOL PMX-60. ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 60. Massenspektren: Varian MAT 311A.

Die Komplexe Ia [24,25], Ib [25] sowie n-Butylazid [26] wurden nach Literaturangaben dargestellt, Trimethylsilylazid war ein Produkt der Fa. Merck.

Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram (IIa)

Eine Lösung von 0.98 g (2 mmol) Ia in 2.5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit 1.0 g (8.7 mmol) Trimethylsilylazid versetzt und 20 min gerührt. Die Lösung färbt sich dabei gelbbraun. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der Rückstand mit Pentan/Dichlormethan (10/1) bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Vorauslaufende geringe Mengen an Ia werden verworfen und die hellgelbe Zone mit Pentan/ CH_2Cl_2 mit zunehmendem CH_2Cl_2 -Anteil eluiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Ausb.: 500 mg (49% bez. auf Ia). Schmp. $92-93^\circ\text{C}$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 43.05; H, 2.28; N, 2.75; O, 15.71; W, 36.20. Mol.-Gew. 505 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 42.80; H, 2.19; N, 2.77; O, 15.84; W, 36.40%. Mol.-Gew. 505.14.

Benzophenonimin(pentacarbonyl)chrom (IIb)

600 mg (1.7 mmol) Ib werden bei -40°C in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.8 g (7 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Auf Raumtemperatur erwärmt, wird die Lösung 45 min gerührt, wobei sie sich langsam gelb färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der Rückstand bei -25°C mit Pentan/Diethylether (5/1) an Kieselgel chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und erneut bei -25°C mit Pentan/ Et_2O (50/1) chromatographiert. Die vorauslaufenden roten und orangeroten Zonen werden verworfen. Die nachfolgende Zone wird aufgefangen und das Solvens im Vakuum entfernt. Umkristallisieren aus Pentan liefert IIb in Form gelber Nadeln. Ausb.: 150 mg (11% bez. auf Ib). Schmp. $93-95^\circ\text{C}$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 58.13; H, 3.00; Cr, 13.95; N, 3.62; O, 21.50. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$ ber.: C, 57.92; H, 2.97; Cr, 13.93; N, 3.75; O, 21.43%. Mol.-Gew. 373.28.

N-n-Butylbenzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram (III)

Zur Lösung von 0.98 g (2.0 mmol) Ia in 2 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemperatur 0.5 g (5.0 mmol) n-Butylazid. Die Lösung erwärmt sich, man beobachtet Gasentwicklung und eine Verfärbung von rot nach gelb. Nach 5 min Rühren wird der Reaktionsansatz bei -20°C mit Pentan an Kieselgel chromatographiert und die gelbe Zone aufgefangen. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Blättchen. Ausb.: 460 mg (41% bez. auf Ia). Schmp. 85°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 47.41; H, 3.59; N, 2.51; O, 14.22; W, 33.01. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 47.08; H, 3.41; N, 2.50; O, 14.25; W, 32.76%. Mol.-Gew. 561.25.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Herrn Priv.-Doz. Dr. F.R. Kreissl danken wir für das Massenspektrum, Herrn Dr. R. Märkl für die ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn M. Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Fischer und R. Märkl, Chem. Ber., 115 (1982) 1349.
- 2 H. Fischer und S. Zeuner, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1365.

- 3 H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C63.
- 4 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 241.
- 5 E.O. Fischer und L. Knauss, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1262.
- 6 H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 209.
- 7 A. Treinin in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Azido Group*. Interscience Publishers, London, 1971, S. 1.
- 8 J.S. Thayer und R. West, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 889.
- 9 M. Dakkouri und H. Oberhammer, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 1331.
- 10 W.D. Closson und H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 290.
- 11 S. Craddock, E.A.V. Ebsworth und J.D. Murdoch, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2 (1972) 86.
- 12 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, R. Dammel, H. Bock, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 219.
- 13 J.S. Thayer und D.P. Strommen, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 383.
- 14 T.F. Block, R.F. Fenske und C.P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 441.
- 15 G. L'abbé, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 345.
- 16 T. Sheradsky in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Azido Group*. Interscience Publishers, London 1971, S. 331.
- 17 (a) J.-M. Vandensavel, G. Smets und G. L'abbé, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 675; (b) O. Tsuge, S. Urano und K. Oe, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 5130.
- 18 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 19 (a) W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2143; (b) H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 331.
- 20 K.R. Brower und T. Chen, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2198.
- 21 S.M. Rocklage und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7808.
- 22 W.A. Nugent und B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.*, 31 (1980) 123.
- 23 (a) E. Koerner von Gustorf und R. Wagner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 910. (b) E.W. Abel, T. Blackmore und R.J. Whitley, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 941.
- 24 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 25 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656.
- 26 J.H. Boyer und J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 951.