

Alkenylsubstituierte Calcocene [☆]

Matthias Westerhausen ^{*}, Manfred Hartmann, Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen den 2. Mai 1995

Abstract

The reaction of calcium bis[bis(trimethylsilyl)amide] with 6-methyl-6-organylfulvene yields calcium bis(1-organyl-ethen-1-yl-*cyclo*-pentadienide) with organyl groups such as methyl (1), phenyl (2) and *iso*-butyl (3). Compound 2 crystallizes in the monoclinic space group P2/n with $a = 1266.8(2)$, $b = 1225.6(2)$, $c = 1831.4(2)$ pm, $\beta = 97.65^\circ$ and $Z = 4$. The asymmetric unit contains two half-molecules, both the calcium atoms are coordinated distorted tetrahedrally by two *cyclo*-pentadienide ligands and two THF molecules. The metathesis reaction of the calcocene 1 with iron(II) chloride leads to the corresponding ferrocene derivative 4 in good yield.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit 6-Methyl-6-organylfulvenen führt zu den Calcium-bis(1-organyl-ethen-1-yl-*cyclo*-pentadieniden) mit Organylresten wie Methyl (1), Phenyl (2) und *iso*-Butyl (3). Verbindung 2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2/n mit $a = 1266,8(2)$, $b = 1225,6(2)$, $c = 1831,4(2)$ pm, $\beta = 97,65^\circ$ und $Z = 4$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Molekülhälften; die Calciumatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei *Cyclo*-pentadienid- und zwei THF-Liganden umgeben. Die Metathesereaktion des Calcocens 1 mit Eisen(II)chlorid liefert das entsprechende Ferrocen-Derivat 4 in guter Ausbeute.

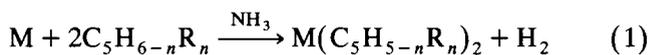
Keywords: Alkenyl-*cyclo*-pentadienide; Calcium; *Cyclo*-pentadienide; Calcocene; Ferrocene

1. Einleitung

Nach der Erstsynthese von Calcocen im Jahre 1956 [1] entwickelte sich die Chemie der Erdalkalimetalloccene wegen präparativer Schwierigkeiten wie Luft- und Protolyseempfindlichkeit sowie Schwerlöslichkeit in gängigen organischen Solventien nur sehr langsam. Seit der Aufklärung der Kristallstruktur des im Festkörper polymer vorliegenden Calcocens (Abb. 1) durch Zenger und Stucky fast zwanzig Jahre später [2] wurden zahlreiche Erdalkalimetalloccene synthetisiert und charakterisiert. Heute handelt es sich bei diesen Derivaten um die einzige gut untersuchte Verbindungsklasse der Erdalkalimetall-organide [3]. Die Schwerlöslichkeit der vorwiegend ionisch vorliegenden Erdalkalimetalloccene kann durch Substitution des Liganden und durch Adduktbildung mit Basen (Ether oder Amine) verringert werden wie beispielsweise bei dem in Abb. 1

dargestellten (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-bis(methyl-*cyclo*-pentadienid) [4].

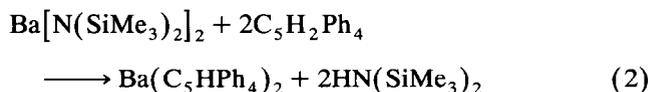
Die Synthese der Erdalkalimetalloccene gelingt durch Metallierung von *Cyclo*-pentadienen durch aktivierte Metalle oder durch Reaktionsführung in flüssigem Ammoniak (Gl. (1)) [2,4,5].



M = Ca, Sr, Ba

R = Alkyl, Aryl (n = 1 bis 5), Trimethylsilyl (n = 1, 2)

Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] reagiert mit Tetraphenyl-*cyclo*-pentadien entsprechend Gl. (2) zum erwarteten Barocen [3].



Ein weiterer Zugang zu diesen Derivaten besteht durch die in Gl. (3) dargestellte Metathesereaktion [3,6], bei der Kalium-pentaalkyl-*cyclo*-pentadienid in THF mit wasserfreiem Calciumdiiodid umgesetzt wird. Zunächst

[☆] Prof. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

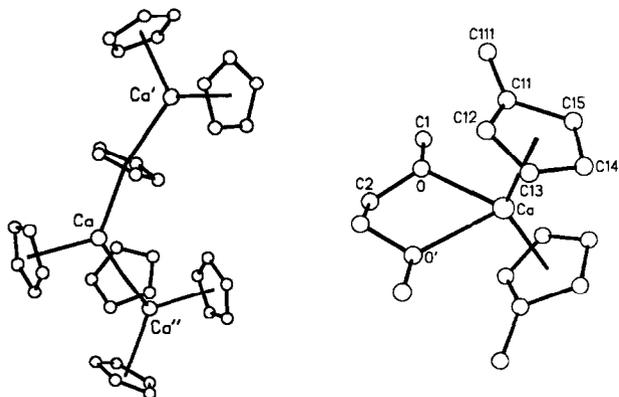


Abb. 1. Darstellung der Struktur des polymeren Calcium-di-cyclopentadienids (links [2]) sowie der Molekülstruktur von (1,2-Dimethoxyethan-O,O')calcium-bis(methyl-cyclo-pentadienid) (rechts [4]).

entsteht dimeres (Pentaalkyl-cyclo-pentadienyl)calciumdiodid · 2THF, das mit weiterem Kalium-Derivat zum Decaalkylcalcocen oder aber mit Kalium-2,5-tetramethyl-2,5-disilaaza-cyclo-pentadienid zu dem heteroleptischen $\{(R_5C_5)Ca[\mu-N(SiMe_2CH_2)_2]\}_2$ reagiert.

$$2KCP' + CaI_2 \xrightarrow{THF} CaCp'_2 + 2KI \quad (3)$$

Overby und Hanusa [7] gelang vor kurzem die Synthese des offenen Calcium-bis(2, 4-di-*tert*-butylpentadienids) aus $K(2,4\text{-}t\text{-Bu}_2C_5H_5)$ und Calcium(II)iodid in THF. Die Übertragung der Metathesereaktion auf Strontium- und Bariumhalogenide führte zu schwerlöslichen Komplexen.

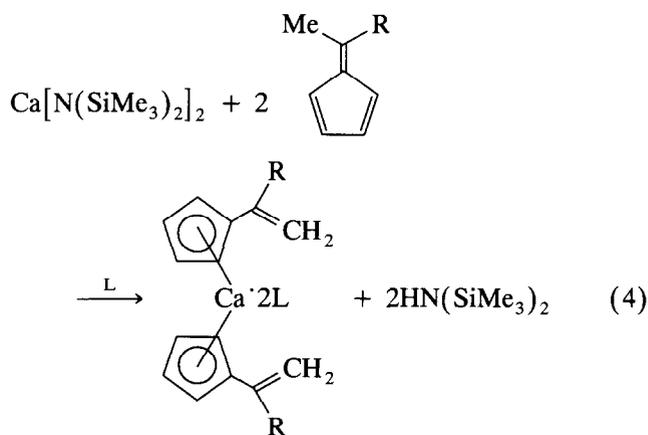
Die reduktive Kopplung von 6,6-Dimethylfulven durch Magnesium wurde bereits präparativ zur Übertragung des 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(cyclopentadienyl)ethan-Liganden auf Nebengruppenelemente eingesetzt [8]; später konnten Edlmann und Mitarbeiter diesen Reaktionstyp auf Ytterbium und Calcium [9], nicht jedoch auf Barium übertragen. Bei allen bisher untersuchten Cyclo-pentadieniden von Calcium handelt es sich um Trimethylsilyl-, Alkyl- oder Arylsubstitutionsprodukte; wir stellen hier erstmals alkenylsubstituierte Calcocene vor.

2. Ergebnisse

2.1. Synthese

Bei der Reaktion von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit 6-Methyl-6-organylfulven isoliert man aus THF oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) die entsprechenden Etheraddukte des Calcium-bis(1-organyl-ethen-1-yl-cyclo-pentadienids) ($R = Me$ **1**, $R = Ph$ **2**) entsprechend Gl. (4). Setzt man als Edukt 6,6-*iso*-Butylmethylfulven ein, so isoliert man ausschließlich die in Gl. (4) beschriebene Verbindung **3**, ein Derivat

mit einem *iso*-Butenyl-Rest wird nicht beobachtet. Das Calciumatom ist in diesen Verbindungen vierfach koordiniert, so daß entweder ein Bis(THF)-Komplex oder ein Mono(DME)-Addukt isoliert wird. Das Strontium- sowie auch das Barium-Derivat sind in organischen Lösungsmitteln auch hier außerordentlich schwerlöslich und werden hier nicht besprochen. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] reagiert hingegen nicht mit den Fulvenen. Dieser Unterschied in der Reaktivität der M–N-Bindungen von Magnesium und Calcium ist vor allem eine Konsequenz der Abschirmung des Metallzentrums durch den ausladenden $(Me_3Si)_2N$ -Substituenten. Das sterische Argument wird dadurch gestützt, daß auch Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] nicht mit 6,6-Dimethylfulven reagiert [10].



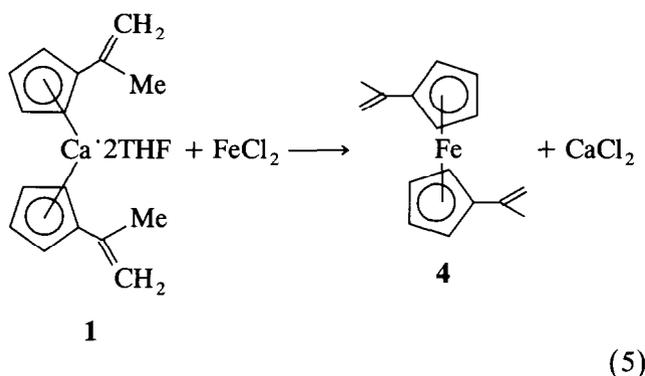
$R = Me$ (**1**), Ph (**2**), CH_2CHMe_2 (**3**)

$L = THF$

Die Additionsreaktion von Lithiummethanid an 6,6-Dimethylfulven führt zur Bildung von Lithium(*tert*-butyl-cyclo-pentadienid) [11]; im allgemeinen addieren Metallorganide MR an Fulvene, wenn es sich bei den Organylresten R um sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten wie Hydrid, Methyl, Allyl oder Phenyl handelt [11d,11e], bei sterisch anspruchsvolleren wie beispielsweise *iso*-Butyl- oder Di(*iso*-propyl)amido-Gruppen [12,13] beobachtet man nicht das Additionsprodukt, sondern wie auch bei der in Gl. (4) dargestellten Umsetzung die Bildung der 1-Alkenyl-cyclo-pentadienide und von RH , in unserem Fall 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan. Diese Reaktionen werden bereits genutzt, um substituierte Cyclo-pentadienyl-Liganden auf Nebengruppenelemente zu übertragen [13].

Basenfreies Calcium-bis(propen-2-yl-cyclo-pentadienid) ist in gängigen organischen Solventien außerordentlich schwerlöslich, durch Zugabe von Ethern wie THF oder DME erhält man lösliche Derivate. Diese alkenylsubstituierten Calcocene können zur Übertragung der Liganden auf Eisen eingesetzt werden. Stellvertretend für diese Metathesereaktion sei die Darstellung von rotem 1,1'-Bis(propen-2-yl)ferrocen **4** entsprechend Gl.

(5) aufgeführt. Dieses nur mäßig luftempfindliche Ferrocen läßt sich durch Sublimation vom ausgefallenen Calciumdichlorid abtrennen und reinigen.



2.2. NMR-Spektroskopie

In Tabelle 1 sind die NMR-Daten der alkenylsubstituierten Calcocene aufgelistet. Für das *Cyclo*-pentadienyl-Fragment C_5H_4 beobachtet man ein Protonenspektrum vom $AA'BB'$ -Typ, auch beim Kühlen bis $-70^\circ C$ bleiben die Wasserstoffkerne paarweise chemisch äquivalent. Die Rotation der Alkenylgruppe gegen den *Cyclo*-pentadienylrest ist also auch bei tiefen Temperaturen nicht eingeschränkt.

Bei den Di-*tert*-butylerdalkalimetalloenen beobachtet man eine nur äußerst geringfügige Abhängigkeit der $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen von der Größe des Erdalkalimetallatoms; so findet man das quartäre Kohlenstoffatom des *Cyclo*-pentadienyl-Fragments bei allen Derivaten zwischen 135 und 136 ppm, die $\delta(^{13}C)$ -Werte der CH-Gruppen zwischen 103 und 110 ppm [14]. Für die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in den Alkalimetalloenen des Typs $M(\eta^5-C_5H_5)$ findet man mit Werten von 103,6 für Lithium-, 103,4 für Natrium- und 104,8 ppm für Kalium-*cyclo*-pentadienid ebenfalls keine Abhängigkeit von der Größe des Metallkations [15]. Das Magnesocen fügt sich mit einer ^{13}C -Verschiebung von 108,0 ppm in diesen Bereich ein. Fischer et al. [15] warnen ausdrücklich vor der Übertragung der für Nebengruppen-*cyclo*-pentadienide publizierten Korrelation zwischen NMR-Parametern und Strukturen auf Hauptgruppen-*cyclo*-pentadienide.

Die oben schon erwähnte ungehinderte Rotation des Alkenylfragments gegenüber der *Cyclo*-pentadienyl-Einheit läßt erwarten, daß sich die Teilstrukturen C_5H_4 und $R-C=CH_2$ auch spektroskopisch nur wenig beeinflussen. Die $\delta(^{13}C)$ -Werte der CH-Kohlenstoffatome der Derivate 1 bis 3 treten um 107 ppm und damit im erwarteten Bereich auf. Auch die Alkenyl-Gruppe weist Verschiebungen auf, wie sie in primären Alkenen des Typs $H_2C=CRR'$ beobachtet werden [16]; beim *iso*-

Buten sowie bei 1-Methyl-1-phenylethen tritt das Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei 142 bzw. 141 ppm auf.

Die Kopplungskonstanten $^1J(C-H)$ der *Cyclo*-pentadienyl-Einheit betragen bei den Calcocenen 1, 2 und 3 etwa 161 Hz. Ähnliche $^1J(C-H)$ -Werte beobachtet man auch für die Alkalimetalloene (K, 155,9; Na, 156,5; Li, 159,4 Hz [15]). Die Anwesenheit des Phenylsubstituenten in Derivat 2 führt nicht zur nennenswerten Beeinflussung der zwei Fragmente C_5H_4 und $Ph-C=CH_2$ untereinander, die sich durch eine gehinderte Rotation äußern sollte.

Im substituierten Ferrocen 4 beeinflussen sich die zwei Organyl-Einheiten C_5H_4 und $R-C=CH_2$ ebenfalls nicht. Das Alkenyl-Fragment weist chemische Verschiebungen ähnlich derjenigen der Calcium-Derivate 1 auf. Die $\delta(^{13}C)$ -Werte der Kohlenstoffatome des Ringsystems entsprechen denen des Methyl-*cyclo*-pentadienyl-Rests im 1,1'-Dimethylferrocen (MeC_5H_4 : C1, 84,8; C2,5, 67,9 und C3,4, 69,9 ppm [17]).

Solvensfreie Erdalkalimetalloene treten in der Gasphase gewinkelt und im Festkörper polymer auf. Die Winkelung von Molekülen des Typs MX_2 mit X als F, OH, NH_2 , CH_3 führen Kaupp et al. [18] auf d-Orbital-Beteiligung zurück, während Hollis et al. [19] diese Beobachtung bei den Erdalkalimetalloenen mit der intramolekularen van-der-Waals-Anziehung der Liganden begründen. Bei den von uns untersuchten Derivaten handelt es sich um Solvensaddukte, bei denen diese Einflüsse eine nur untergeordnete Rolle spielen sollten.

2.3. Molekülstruktur

Verbindung 2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülhälften in der asymmetrischen Einheit, beide Moleküle lassen sich mit Hilfe der kristallographischen C_2 -Symmetrie ergänzen. Abb. 2 zeigt die beiden Moleküle sowie das Nummerierungsschema. Tabelle 2 enthält die Ortskoordinaten und die isotropen thermischen Auslenkungsparameter U_{eq} der Calcium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome.

Die Calciumatome sind von jeweils vier Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei der größte Winkel zwischen den Zentren der *Cyclo*-pentadienid-Substituenten mit Werten von $128,4^\circ$ für Molekül 1 und sogar $134,7^\circ$ für Molekül 2 beobachtet wird. Die $O-Ca-O$ -Bindungswinkel differieren mit $81,6$ und $96,9^\circ$ überraschend stark (Tabelle 3). Die Ursache für den Befund, daß bei Molekül 2 die $O-Ca-O$ - bzw. $Cp-Ca-Cp$ -Winkel größer sind als bei Molekül 1, liegt in der Ausrichtung der THF-Liganden. Die Flächennormalen der aus den COC-Fragmenten der THF-Moleküle berechneten Ebenen schließen im Molekül 1 einen Winkel von 82° , im Molekül 2 hingegen nur von 15° ein. In Abb. 3 ist dieser Sachverhalt durch eine Projekt-

tion entlang der kristallographischen C_2 -Achsen dargestellt.

Die Mehrfachbindungssysteme des *Cyclo*-pentadienid-Fragments und der Ethenylgruppe wechselwirken auch im Festkörper kaum miteinander. Mit C1–C11- bzw. C6–C61-Bindungslängen von 147,5 pm beobachtet man einen Wert, wie er der Erwartung für eine Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen entspricht [20]. Die C=C-Doppelbindung des Ethenylfragments liegt mit 133,7 pm im charakteristischen Doppelbindungsbereich. Die C–C-Abstände

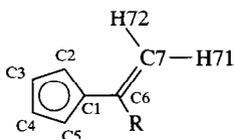
zwischen der Ethenyl- und Phenyleinheit sind mit 149 pm sogar noch größer.

Die Ausrichtung der Ebenen zueinander wird unseres Erachtens vor allem durch die Packung der Moleküle im Festkörper bestimmt. Die Winkel zwischen den Flächennormalen der *Cyclo*-pentadienid- und Ethenylebenen betragen 10,2 (Molekül 1) bzw. 16,3° (Molekül 2), während diejenigen zwischen den Ethenyl-Fragmenten und den Phenylebenen mit 136,4 und 38,6° deutlich größer sind.

Die Ca–C-Bindungslängen schwanken zwischen 269

Tabelle 1

NMR-Parameter der Calcocene **1**, **2** und **3** sowie vom Ferrocen **4** (30°C, chemische Verschiebungen (ppm), Kopplungskonstanten (Hz)). Die Numerierung der Atome folgt dem unten angegebenen Schema:



Verbindung	1a	1b	2	3	4
Solvens	[D ₈]THF	[D ₈]THF	[D ₈]THF	[D ₈]THF	[D ₆]Benzol
R	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ -CHMe ₂	CH ₃
Ether(L)	THF	DME	THF	THF	–
¹ H					
δ(H2, 5)	5,65	5,73	5,79	5,70	3,99
δ(H3, 4)	5,94	6,03	5,95	6,00	4,15
δ(H71)	4,3	4,48	4,73	4,45	5,14
δ(H72)	4,8	4,97	5,23	5,02	4,87
δ(R)	1,95	2,07	7,2–7,5	2,27/1,91/0,93	1,92
² J(H71-H72)	2,7	2,6	2,3	2,6	1,8
⁴ J(H71-H _R)	0,7	< 0,6	–	< 1,0	0,7
⁴ J(H72-H _R)	1,5	1,3	–	< 1,0	1,5
δ(L)	1,74	3,18	1,78	1,78	–
δ(L)	3,91	3,34	3,63	3,63	–
¹³ C					
δ(C1)	124,88	124,88	123,13	124,10	87,63
δ(C2, 5)	108,27	108,35	108,70	108,16	67,49
δ(C3, 4)	106,11	106,12	108,52	106,41	70,40
δ(C6)	141,69	141,66	148,54	145,38	141,24
δ(C7)	102,01	102,08	104,57	102,49	108,79
δ(R)	22,71	22,73	145,21	47,01 ^b	21,69
δ(R _β)	–	–	128,06 ^a	28,06 ^b	–
δ(R _γ)	–	–	129,30 ^a	23,21 ^b	–
δ(R _δ)	–	–	127,32 ^a	–	–
¹ J(C2, 5-H)	161,8	161,1	161,6	161,5	174,1
¹ J(C3, 4-H)	161,1	160,4	161,6	161,0	174,9
² J(C6-H _R)	5,9	6,0	–	< 2,0	6,1
¹ J(C7-H)	153,4	153,3	156,4	153,1	155,3
¹ J(C7-H)	155,5	155,5	156,4	155,3	162,9
³ J(C7-H _R)	5,9	5,9	–	5,9	5,9
¹ J(C _R -H _R)	125,2	125,2	–	123,7	126,2
³ J(C _R -H71)	7,1	7,0	–	4,0	6,7
³ J(C _R -H72)	11,8	11,7	–	9,3	11,2
δ(L)	26,26	58,85	26,26	26,26	–
δ(L)	68,16	72,59	68,12	68,12	–

^a Zuordnung über Intensität und Kopplungsmuster der Signale: ¹J(ortho-CH) = 159,0; ¹J(meta-CH) = 158,5; ¹J(para-CH) = 159,5 Hz.

^b Kopplungskonstanten des *iso*-Butylrestes: ¹J(CH₂) = 123,7; ¹J(CH) = 126,8; ¹J(CH₃) = 124,0 Hz.

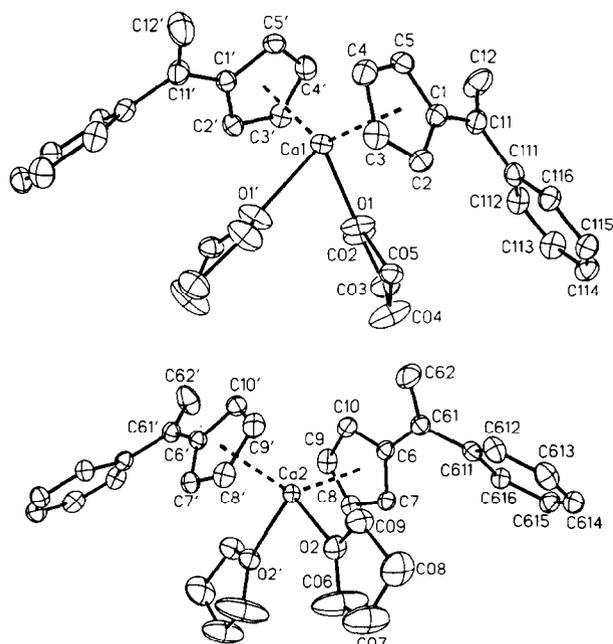


Abb. 2. Strukturmodelle von Molekül 1 (oben) und Molekül 2 (unten) des Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis(1-phenyl-ethen-1-yl-cyclo-pentadienids) 2. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%; auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugten zweiten Molekülhälften sind durch Apostroph gekennzeichnet.

und 275,5 pm, die Abstände zwischen den Erdalkalimetallatomen und den Zentren der *Cyclo*-pentadienid-Einheiten unterscheiden sich mit Werten von 243,8 und 244,3 pm für die beiden Moleküle nur geringfügig und stimmen mit den an anderen Calcocenen ermittelten weitgehend überein [3]; nur diejenigen des eingangs erwähnten offenen Calcocens mit Ca–C-Abständen um 276 pm [7] bewegen sich im oberen Bindungslängenbereich. Die Flächennormalen der *Cyclo*-pentadienyl-Ebenen schließen im Molekül 1 einen Winkel von $51,2^\circ$, im Molekül 2 von $45,3^\circ$ ein.

2.4. Massenspektrometrie

Während man vom DME-Komplex des Calcium-bis(propen-2-yl-*cyclo*-pentadienids) 1b einen etherfreien Molekülpeak beachtlicher Intensität findet, beobachtet man von den THF-Addukten der Calcocene 1 bis 3 keine calciumhaltigen Fragmente mit nennenswerter Intensität.

3. Aussichten

Mit Hilfe der oben beschriebenen Reaktion lassen sich alkenylsubstituierte Calcocene in guten Ausbeuten darstellen und durch Umkristallisation leicht reinigen.

Die Übertragung des *Cyclo*-pentadienid-Liganden auf Nebengruppenelemente führt am Beispiel des Eisens zu in α -Stellung ungesättigten Ferrocenen, die bereits als Substanzen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften Bedeutung erlangt haben [21]. Da die Alkenyl- und die *Cyclo*-pentadienyl-Einheiten miteinander kaum wechselwirken, eröffnet sich hier die gesamte Breite der Chemie endständiger Doppelbindungssysteme, wobei dann Calcocenyl-, Ferrocenyl- und andere Metall-ocenylgruppen beibehalten werden können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53175 Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der

Tabelle 2

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 2. Die Numerierung der Atome ist Abb. 2 zu entnehmen. Der äquivalente isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	$x/a \times 10^4$	$y/b \times 10^4$	$z/c \times 10^4$	U_{eq}
Ca1	2500	3242,0(5)	7500	28,1(2)
C1	592(2)	4104(2)	7698,8(12)	32,5(5)
C2	353(2)	3272(2)	7164,2(13)	33,6(5)
C3	730(2)	3595(2)	6510,3(13)	37,5(5)
C4	1198(2)	4627(2)	6627,8(14)	39,6(6)
C5	1117(2)	4944(2)	7352,9(14)	35,8(5)
C11	375(2)	4108(2)	8470,5(13)	37,3(5)
C12	782(3)	4863(3)	8954(2)	62,9(9)
C111	-333(2)	3253(2)	8715,2(12)	32,5(5)
C112	-82(2)	2735(2)	9396,0(13)	39,8(6)
C113	-743(2)	1950(2)	9630,9(14)	45,0(6)
C114	-1676(2)	1668(2)	9198,4(14)	40,5(6)
C115	-1948(2)	2171(2)	8526,7(13)	37,1(5)
C116	-1288(2)	2949(2)	8281,9(13)	34,1(5)
O1	2157(2)	1758,6(14)	8292,8(9)	47,8(5)
C02	2674(3)	1513(3)	9014(2)	52,8(8)
C03	2140(3)	508(3)	9272(2)	53,1(7)
C04	1462(3)	98(3)	8607(2)	77,4(11)
C05 ^a	1230(4)	993(3)	8122(2)	35,5(9)
C05A ^a	1738(6)	711(6)	8003(4)	40(2)
Ca2	2500	2314,8(5)	2500	26,8(2)
C6	602(2)	1274(2)	2617,0(12)	30,0(5)
C7	323(2)	2286(2)	2262,2(12)	31,5(5)
C8	656(2)	2270(2)	1567,8(13)	38,0(5)
C9	1153(2)	1255(2)	1480,6(13)	41,7(6)
C10	1121(2)	647(2)	2117,9(13)	36,7(5)
C61	373(2)	913(2)	3348,9(13)	35,0(5)
C62	857(3)	51(3)	3693(2)	59,2(8)
C611	-445(2)	1518(2)	3704,7(12)	31,1(5)
C612	-311(2)	1697(2)	4466,5(13)	40,7(6)
C613	-1071(2)	2248(2)	4801,5(14)	45,1(6)
C614	-1977(2)	2634(2)	4389(2)	42,4(6)
C615	-2138(2)	2458(2)	3637,0(14)	38,1(6)
C616	-1375(2)	1910(2)	3298,0(12)	32,7(5)
O2	2128,4(14)	3604(2)	3404,7(9)	41,0(4)
C06	1987(6)	4726(3)	3370(2)	129(2)
C07	1966(5)	5124(3)	4144(2)	96(2)
C08	1641(3)	4192(3)	4535(2)	78,1(11)
C09 ^b	2132(4)	3233(3)	4177(2)	50,3(10)
C09A ^b	1366(9)	3535(9)	3895(6)	55(2)

^a Besetzungsverhältnis C05/C05A 0,6/0,4;

^b Besetzungsverhältnis C09/C09A 0,7/0,3.

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Verbindung 2

Bindungslängen				
	Molekül 1 ($n = 1, m = 0$)		Molekül 2 ($n = 2, m = 5$)	
Ca(n)–O(n)	240,2(2)		238,1(2)	
Ca(n)–C(1 + m)	270,6(2)		275,5(2)	
Ca(n)–C(2 + m)	270,8(2)		273,4(2)	
Ca(n)–C(3 + m)	272,4(2)		270,4(2)	
Ca(n)–C(4 + m)	273,0(2)		269,0(2)	
Ca(n)–C(5 + m)	271,4(2)		272,0(2)	
C(1 + m)–C(2 + m)	141,8(3)		142,3(3)	
C(2 + m)–C(3 + m)	140,4(3)		139,2(3)	
C(3 + m)–C(4 + m)	140,2(4)		141,4(3)	
C(4 + m)–C(5 + m)	140,0(4)		139,0(4)	
C(5 + m)–C(1 + m)	142,0(3)		142,1(3)	
Molekül 1:				
C1–C11	147,5(3)	C11–C12	133,7(4)	
C11–C111	148,7(3)	C12–H121	101(3)	
C12–H122	96(3)	C111–C112	139,7(3)	
C112–C113	138,1(4)	C113–C114	137,6(4)	
C114–C115	137,8(4)	C115–C116	138,2(3)	
C116–C111	140,6(3)			
Molekül 2:				
C6–C61	147,6(3)	C61–C62	133,6(4)	
C61–C611	149,3(3)	C62–H621	98(3)	
C62–H622	105(3)	C611–C612	140,0(3)	
C612–C613	138,4(4)	C613–C614	137,1(4)	
C614–C615	138,2(4)	C615–C616	139,0(3)	
C616–C611	139,2(3)			
Bindungswinkel				
Molekül 1:				
O1–Ca1–O1'	81,63(10)	C2–C1–C5	106,5(2)	
C2–C1–C11	127,9(2)	C5–C1–C11	125,7(2)	
C1–C11–C12	122,1(2)	C1–C11–C111	118,9(2)	
C12–C11–C111	118,9(2)			
Molekül 2:				
O2–Ca2–O2'	96,87(9)	C7–C6–C10	106,6(2)	
C7–C6–C61	127,5(2)	C10–C6–C61	125,8(2)	
C6–C61–C62	122,1(2)	C6–C61–C611	118,6(2)	
C62–C61–C611	119,2(2)			

Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt/Main, für die großzügige finanzielle Förderung sowie Frau Dr. G. Hardtmann, Frau S. Liebelt (Institut für Textil- und

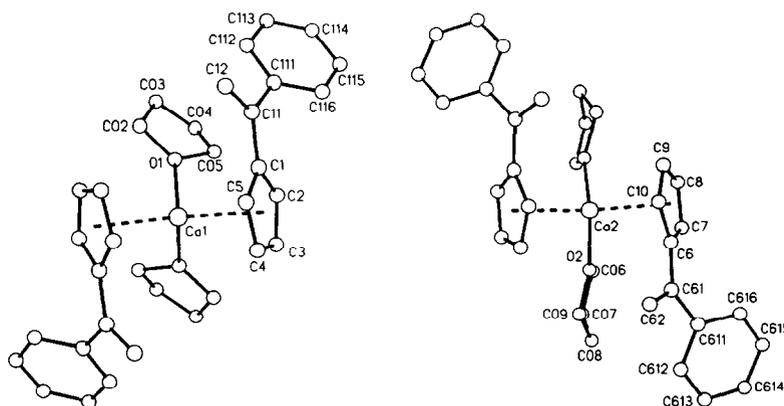


Abb. 3. Ansicht von Molekül 1 (links) und 2 (rechts) der Verbindung 2 entlang der kristallographischen C_2 -Achsen. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt, die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Faserchemie der Universität Stuttgart) und Herrn A. Eubel (Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart) für die Unterstützung bei der Aufnahme der IR-Spektren.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten fanden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (BTS-Katalysator [22], P_4O_{10}) statt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthese von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [23], 6-Methyl-6-phenylfulven [24] und 6,6-*iso*-Butylmethylfulven [25] gelang nach Literaturvorschriften. Die Darstellung von 6,6-*iso*-Butylmethylfulven wird trotzdem unten kurz beschrieben, weil sich nach der allgemeinen Literaturvorschrift [25b] mit leichten Abänderungen gute Ausbeuten erzielen lassen. Bei der Interpretation der an Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben an den IR-Spektrophotometern IFS28 und IFS66V der Firma Bruker Physik sowie am Perkin–Elmer 883 angefertigten Schwingungsspektren blieben die vom Nujol überlagerten Banden unberücksichtigt (Abschätzung der Intensität: vs, sehr stark; s, stark; m, mittelstark; w, schwach; sh, Schulter; br, breit). Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Spektrometern AM200 und AC250 der Bruker Physik AG, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Rozdzinski, Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F.M. Bender für die Anfertigung der Massenspektren an einem Varian MAT711 oder Finnegan MAT95 (Quellentemperatur, QT; Proben temperatur, PT). Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli ermittelt. Bei den Elementaranalysen wurde V_2O_5

beigegeben, wegen Carbidbildung und Ligandenverlust während der Handhabung und der Verbrennung treten zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

4.2. 6,6-*iso*-Butylmethylfulven

Zu einer Lösung von 10,3 ml frisch destilliertem Cyclopentadien (8,26 g; 125 mmol) in 50 ml absolutem Methanol und 6,3 ml frisch destilliertem Pyrrolidin (5,37 g; 75,5 mmol) werden bei 0°C 6,25 ml 4-Methyl-2-pentanone (5,0 g; 50 mmol) zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei intensiv gelb. Man rührt 50 h bei Zimmertemperatur, gibt 4,6 ml Essigsäure (4,83 g; 80,4 mmol) zu und verdünnt mit 250 ml Diethylether und 150 ml Wasser. Die organische Phase trennt man ab und trocknet sie über Natriumsulfat, bevor man den Ether abdestilliert. Das gelborange 6-*iso*-Butyl-6-methylfulven reinigt man durch Vakuumdestillation. Ausbeute: 6,52 g (44 mmol) 88% Sdp.: 70°C/0,3 mbar.

NMR (Benzol- d_6 , 30°C, Numerierung wie bei Tabelle 1): ^1H : δ 6,48 (C2,5-H), 6,52 (C3,4-H), 1,85 (C7H₃), 2,16 (CH₂, $^3J(\text{HH}) = 7,4$ Hz), 1,66 (CH), 0,76 ppm (CH₃, *iso*-Butyl, $^3J(\text{HH}) = 6,6$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 130,91 und 131,26 (C3,4), 121,04 und 121,15 (C2,5), 144,64 (C1), 151,22 (C6), 20,79 ppm (C7), *iso*-Butyl: δ 45,95 (CH₂), 27,87 (CH), 22,80 ppm (CH₃).

4.3. Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(propen-2-yl-cyclopentadienid) **1a**

Bei 0°C legt man 3,01 g Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]·2DME (5,56 mmol) in 30 ml THF vor und tropft langsam 1,18 g 6,6-Dimethylfulven (1,34 ml, 11,13 mmol) hinzu. Nach beendeter Zugabe rührt man eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur und versetzt die Reaktionslösung mit etwa 10 ml *n*-Pentan. Bei –20°C kristallisiert gelbliche Verbindung **1a** aus. Ausbeute: 1,27 g (3,22 mmol) 58%. Schmp.: 94–96°C (Zersetzung). NMR-Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. IR: 1614 s, 1590 sh, 1343 m, 1304 m, 1295 w, 1255 w, 1219 w, 1175 m, 1157 w, 1125 m, 1070 w, 1040 sh, 1030 vs, 1000 sh, 907 sh, 877 vs, 855 sh, 845 vs, 818 m, 748 vs, 742 sh, 724 s, 668 w, 635 m, 588 m, 510 w, 463 m, 376 w. MS (QT 425 K, PT 320 K, 70 eV, amu): 212 (1,1%, [H₄C₅–CH(Me)–CH₂]₂), 106 (22,1%, H₄C₅–CMe₂), 105 (7,9%, H₄C₅–CMeCH₂), 72 (37,4%, THF), 42 (100%, Me–CH=CH₂). Elementaranalyse Gef.: C, 70,62; H, 8,63. CaO₂C₂₄H₃₄. Ber.: C, 73,05; H, 8,68%.

4.4. (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(propen-2-yl-cyclopentadienid) **1b**

In eine Lösung von 1,5 g Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (2,8 mmol) in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei –60°C

langsam 0,59 g 6,6-Dimethylfulven (0,67 ml; 5,56 mmol). Dabei entsteht eine orangegelbe Lösung. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere zwei Stunden bei Zimmertemperatur zur Vervollständigung der Reaktion. Man engt den Ansatz auf etwa 3 ml ein und gibt tropfenweise bis zur Eintrübung *n*-Pentan hinzu. Bei –20°C kristallisiert gelbliche Verbindung **1b** aus. Ausbeute: 0,65 g (1,9 mmol) 68%. Schmp.: 78°C (Zersetzung). NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. IR: 1617 vs, 1592 s, 1301 m, 1279 w, 1242 m, 1209 w, 1190 m, 1152 w, 1110 m, 1100 m, 1062 vs, 1043 sh, 1028 s, 1008 w, 998 w, 937 w, 888 m, 860 vs, 846 s, 828 s, 812 s, 756 m, 745 vs, 721 sh, 637 m, 587 m, 560 w, 504 w, 460 m, 375 m, 290 m. MS (QT 450 K, PT 425 K, 70 eV, amu): 250 (29,5%, M-DME), 145 (100%, CaC₈H₉), 106 (38%, C₈H₁₀), 105 (18,5%, C₈H₉), 91 (82,5%, H₄C₅–CH=CH₂), 77 (11,4%, C₆H₅), 65 (13,6%, C₅H₅), 45 (28,1%, Me–CH=CH₂). Elementaranalyse Gef.: C, 67,92; H, 8,27. CaO₂C₂₀H₂₈. Ber.: C, 70,54; H, 8,29%.

4.5. Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(1-phenyl-ethen-1-yl-cyclopentadienid) **2**

Zu einer Lösung von 5,6 g Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (11,1 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran tropft man bei –70°C eine Lösung von 3,73 g 6,6-Methylphenylfulven (3,66 ml; 22,2 mmol) in 15 ml THF. Dabei entsteht eine orange Lösung. Nach beendeter Zugabe rührt man eine Stunde in der Kälte und weitere 72 h bei Raumtemperatur. Man engt diesen Ansatz auf etwa 40 ml ein und erhält bei –60°C gelbliche Kristalle von Verbindung **2** die, bis zu einem Enddruck von 10^{–2} mbar getrocknet werden. Ausbeute: 4,91 g (9,47 mmol) 85%. Schmp.: 108–110°C (Zersetzung). NMR-Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. IR: 3087 m, 3069 m; 1620 w, 1595 m, 1562 m, 1491 m; 1339 m, 1312 m, 1295 sh, 1248 m, 1217 w, 1176 m, 1157 w, 1090 w, 1072 m, 1057 sh, 1028 vs, 984 w, 967 w, 920 m, 879 m, 845 s, 827 m, 793 w, 774 s, 750 vs, 733 sh, 702 vs, 672 w, 661 m, 637 m, 621 m, 592 w, 578 w, 558 m, 455 w. Elementaranalyse Gef.: C, 77,73; H, 7,22. CaO₂C₃₄H₃₈. Ber.: C, 78,72; H, 7,38%.

4.6. (Tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(4-methylpent-1-en-2-yl-cyclopentadienid) **3**

Zu einer Lösung von 1,62 g Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (3,2 mmol) in 25 ml THF tropft man bei –70°C eine Lösung von 0,95 g 6,6-*iso*-Butylmethylfulven (6,4 mmol) in 10 ml THF. Dabei entsteht eine orangegelbe Lösung. Man rührt den gekühlten Ansatz eine Stunde und weitere 72 h nach Erwärmen auf Zimmertemperatur. Nach dem Abdestillieren aller bei Zimmertemperatur im Vakuum flüchtigen Anteile wird der Rückstand aus 4 ml Diethylether

bei -60°C umkristallisiert. Die gelben, wachsartigen Kristalle von **3** können im Vakuum bis zu einem Enddruck von 10^{-2} mbar getrocknet werden. Ausbeute: 0,91 g (2,24 mmol) 70%. NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. IR: 3076 s; 1653 w, 1635 w, 1611 vs, 1576 m, 1559 m, 1541 w, 1521 w, 1507 w; 1341 m, 1306 m, 1295 w, 1250 m, 1216 w, 1167 m, 1141 sh, 1116 w, 1101 w, 1082 m, 1056 sh, 1041 vs, 970 w, 919 s, 879 vs, 853 vs, 828 s, 817 sh, 745 vs, br, 669 m, 653 sh, 623 w, 609 m, 570 m, 494 m, 419 w.

4.7. 1,1'-Di(propen-2-yl)ferrocen **4**

Zu einer Lösung, die aus 2,74 g Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7,61 mmol) und 1,62 g 6,6-Dimethylfulven (1,83 ml; 15,3 mmol) in 30 ml THF bereitet wird, gibt man bei 0°C in kleinen Portionen 0,89 g Eisen(II)chlorid (7,0 mmol). Die Reaktionslösung wird dabei rot. Nach Abdestillieren aller im Vakuum bei Zimmertemperatur flüchtigen Anteile kann der Rückstand durch Sublimation bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr gereinigt werden. Ausbeute: 1,36 g (5,1 mmol) 73%. Schmp.: 71°C . NMR-Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. IR: 1755 m, 1629 vs, 1209 w, 1195 w, 1178 w, 1038 vs, 1030 sh, 1000 m, 938 m, 910 w, 889 sh, 871 vs, 849 w, 820 s, 805 s, 736 m, 612 w, 584 w, 550 w, 527 s, 510 vs, 483 m, 463 m, 448 w, 426 w, 352 w, 330 m. MS (QT 420 K, PT 300 K, 70 eV, amu): 266 (100%, M), 251 (5,6%, M–Me), 236 (2,6%, M–2Me), 121 (10, 8%, FeC_5H_5), 56 (7,9%, Fe). Elementaranalyse Gef.: C, 72,35; H, 6,92. $\text{FeC}_{16}\text{H}_{18}$. Ber.: C, 72,20; H, 6,82%.

4.8. Kristallstrukturbestimmung von **2**

Für die Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von Verbindung **2** erhielten wir aus THF und zentrierten sie nujolumhüllt auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino, USA. Die bei der Sammlung des Datensatzes gemessenen zwei Intensitäts- und Orientierungskontrollreflexe wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurden weder Absorptions- noch Extinktionskorrekturen durchgeführt.

Das Lösen der Struktur gelang mit direkten Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [26a], die Verfeinerung an den F^2 -Werten mit dem Programm SHELXL-93 [26b]. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für alle schwereren Atome von Cromer und Mann [27] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [28] verwendet. Die Angaben zur Messung und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Alle Calcium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die C-Atome C05/C05A und C09/C09A sind mit den Populationsfaktoren 0,6/0,4 bzw. 0,7/0,3 auf jeweils zwei Lagen fehlge-

Tabelle 4

Kristalldaten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Verbindung **2**

Summenformel	$\text{CaO}_2\text{C}_{34}\text{H}_{38}$
Molmasse (g mol^{-1})	518,72
Kristallabmessungen (mm)	$0,4 \times 0,3 \times 0,25$
Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe [29]	P2/n (Nr. 13)
a (pm)	1266,8(2)
b (pm)	1225,6(2)
c (pm)	1831,4(2)
β ($^{\circ}$)	97,65(1)
Zellvolumen V (10^6 pm^3)	2,8181(7)
Z	4
F(000)	1112
Ber. Dichte d_{ber} (g cm^{-3})	1,223
μ (mm^{-1})	0,251
Scanmodus	Wyckoff
Scangeschwindigkeit ($^{\circ} \text{ min}^{-1}$)	variabel, 4 bis 29
Meßbereich ($^{\circ}$)	$3,3 < 2\theta < 52,0$
Gemessener Bereich des reziproken Raums	$-15 \leq h \leq 15,$ $-2 \leq k \leq 15,$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	5784
Symmetrieunabhängige Reflexe	5538 ($R_{\text{int}} = 0,0262$)
Verwendete Daten N_o	5359
Zahl der verf. Parameter N_p	457
Restraints	0
N_o/N_p	11,7
wR2 (an F^2 -Werten) ^a	0,1504
R1 ($I > 2\sigma(I)$) ^a	0,0530 (4454 Daten)
Gütefaktor s (an F^2 -Werten) ^b	1,483
Max./min. Restelektronendichte (e nm^{-3})	685/–459

^a Definition der R-Werte: $R1 = (\sum \|F_o\| - \sum \|F_c\|) / \sum \|F_o\|$ wR2 = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$ [26b].

^b $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

ordnet. Diese Lagefehlordnung wurde bei der Berechnung der Wasserstoffatome berücksichtigt, alle H-Atome bis auf die teilbesetzten an den THF-Liganden wurden isotrop verfeinert, die teilbesetzten wurden "reitend" mitgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58940 angefordert werden.

Literatur

- [1] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn und K. Hafner, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 434.
- [2] R. Zerger und G. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 7.
- [3] (a) C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 31; (b) T.P. Hanusa, *Polyhedron*, 9 (1990) 1345; (c) R. Blom, K. Faegri und H.V. Volden, *Organometallics*, 9 (1990) 372; (d) R.A. Williams, T.P. Hanusa und J.C. Huffman, *Organometallics*, 9 (1990) 1128; (e) T.P. Hanusa, *Chem. Rev.*,

- 93 (1993) 1023; (f) P.S. Tanner und T.P. Hanusa, *Polyhedron*, 13 (1994) 2417; (g) D.J. Burkey, E.K. Alexander und T.P. Hanusa, *Organometallics*, 13 (1994) 2773.
- [4] A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 347.
- [5] (a) P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller und B. Huber, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 879; (b) L.M. Engelhardt, P.C. Junk, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1500.
- [6] (a) M.J. McCormick, S.C. Sockwell, C.E.H. Davies, T.P. Hanusa und J.C. Huffman, *Organometallics*, 8 (1989) 2044; (b) S.C. Sockwell, T.P. Hanusa und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3393.
- [7] J.S. Overby und T.P. Hanusa, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 2300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2191; siehe auch D. Stalke, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 2256.
- [8] S. Gutmann, P. Burger, H.-U. Hund, J. Hofmann und H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 343.
- [9] (a) A. Recknagel und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 693; (b) M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1079.
- [10] M. Westerhausen und M. Hartmann, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 621 (1995), 837.
- [11] (a) P. Renaut, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 35; (b) S.T. Abu-Orabi und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 169; (c) J. Okuda, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1075; (d) S. Chen, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 9 (1988) 342; *Chem. Abstr.*, 111 (1989) 5745; (e) R.L. Halterman, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 965, und dort zitierte Literatur.
- [12] G. Erker, S. Wilker, C. Krüger und M. Nolte, *Organometallics*, 12 (1993) 2140.
- [13] (a) S. Chen, Y. Chen und J. Wang, *Sci. China*, B33 (1990) 769; (b) J. Wang, S. Chen und X. Wang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 14 (1993) 495; *Chem. Abstr.*, 120 (1994) 164434; (c) S. Chen, Z. Lei, J. Wang, R. Wang und H. Wang, *Sci. China*, B37 (1994) 788.
- [14] (a) K.-H. Thiele und V. Lorenz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 591 (1990) 195; (b) M.G. Gardiner, C.L. Raston und C.H.L. Kennard, *Organometallics*, 10 (1991) 3680; siehe auch W.T. Ford und J.B. Grutzner, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2561.
- [15] P. Fischer, J. Stadelhofer und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 65.
- [16] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart, 1984; S. 115 und S. 285.
- [17] B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 135, und dort zitierte Literatur.
- [18] M. Kaupp, P.v.R. Schleyer, M. Dolg und H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8202.
- [19] T.K. Hollis, J.K. Burdett und B. Bosnich, *Organometallics*, 12 (1993) 3385.
- [20] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, 3rd Edn., 1985.
- [21] N.J. Long, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 6.
- [22] M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- [23] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 96.
- [24] (a) W. Freiesleben, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 576; (b) G. Kresze und H. Goetz, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2161; (c) K.P. Zeller, in E. Müller und O. Bayer (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. 5/2c, G. Thieme, Stuttgart, New York, 4. Aufl., 1985, S. 521.
- [25] (a) M. Neuenschwander und B. Granwehr, *Chimia*, 28 (1974) 59; (b) K.J. Stone und R.D. Little, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 1849.
- [26] (a) SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989; SHELXTL PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1990; (b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [27] D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- [28] R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- [29] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space Group Symmetry*, D. Reidel, Dordrecht (NL), 2. Aufl., 1984.