

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen, XII¹⁾**Zweifach dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-substituierte Silane**

Wolfgang Malisch* und Wolfgang Ries

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 6. Juli 1978

Die übergangsmetall-substituierten Silane $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiHR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Cl}$) (**1**, **2**) werden durch Metallierung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiHRCl}$ mit $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ in Cyclohexan erhalten. **1** bildet sich außerdem zusammen mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}_2\text{CH}_3$ (**3**) bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ mit Natriumamalgam. CCl_4 überführt **1** und **2** rasch in die chlorierten Abkömmlinge **4** und **5**, die mit AgBF_4 weiter zu den Fluorsilylkomplexen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiFCH}_3$ (**6**) und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiF}_2$ (**8**) reagieren. Die Struktur der bimetallierten Silane wird mit Hilfe von IR-, NMR (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si)- und Massenspektroskopie bestimmt.

Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, XII¹⁾**Double Dicarbonyl(cyclopentadienyl)iron-substituted Silanes**

The transition metal-substituted silanes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiHR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Cl}$) (**1**, **2**) are obtained *via* metallation of $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiHRCl}$ with $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ in cyclohexane. **1** is also formed together with $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}_2\text{CH}_3$ (**3**) by reaction of $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ with sodium amalgam. CCl_4 rapidly converts **1** and **2** to the chlorinated derivatives **4** and **5**, which further react with AgBF_4 to give the fluorosilyl complexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiFCH}_3$ (**6**) and $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiF}_2$ (**8**). The structure of the bimetallated silanes is determined by means of IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si) and mass spectroscopy.

Übergangsmetall-substituierte Siliciumverbindungen stellen momentan einen aktuellen Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiete der Organosiliciumchemie dar. Zahlreiche chemische und spektroskopische Studien belegen das hohe Donorvermögen des Übergangsmetall-Liganden gegenüber dem IVB-Element in solchen Systemen. Allerdings ist die Frage nach dem Mechanismus der Ladungsübertragung – induktiv über die σ -Bindung oder durch $(d_M \rightarrow d_{Si})\pi$ -Wechselwirkung – nach wie vor kontrovers²⁻⁴⁾.

Überraschend wenig Beachtung bei derartigen Untersuchungen fanden bislang mehrfach metallierte Vertreter, obwohl gerade bei diesen die Potenzierung des „Übergangsmetalleffekts“ zu einer besonders drastischen Veränderung der Eigenschaften des Siliciumatoms führen sollte. Diese Situation resultiert in erster Linie aus dem Mangel an wirkungsvollen präparativen Methoden zur Synthese von Bismetallsilanen, denn während die Monosubstitution des Siliciums inzwischen mit allen gängigen Übergangsmetallgruppierungen realisiert wurde^{1,2,5,6)}, ist der Aufbau von Spezies des Typs

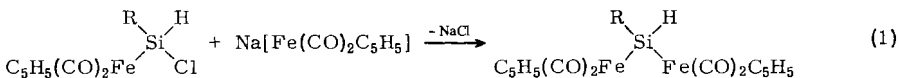
$R_2Si(ML_n)_2$ nur in einigen wenigen Fällen gelungen, wobei sich die Übergangsmetallsubstitution auf die $Co(CO)_4$ -, $Mn(CO)_5$ - bzw. $(C_5H_5)_2Ti$ -Einheit beschränkt⁷⁻⁹. Entsprechende Systeme mit Carbonyl(cyclopentadienyl)metalleinheiten waren zu Beginn dieser Arbeit sogar gänzlich unbekannt¹⁰.

Aufgrund von Beobachtungen in der Reihe der Monometallsilane hielten wir den Versuch einer Synthese von zweifach $C_5H_5(CO)_2Fe$ -substituierten Siliciumverbindungen für besonders aussichtsreich⁵. Einerseits garantiert die hohe Nucleophilie des Anions $C_5H_5(CO)_2Fe^{\ominus 11}$ die komplikationslose Einführung dieses Liganden am IVB-Element auf dem Weg der nucleophilen Metallierung, andererseits zeichnet die hierbei resultierende Fe-Si-Bindung eine beträchtliche Stabilität aus. Darüber hinaus besitzt diese Eisengruppierung die stärkste Donatorwirkung unter den bis heute untersuchten Metalleinheiten und sollte daher den Charakter des Siliciums am wirksamsten verändern.

Um einen möglichst breiten und übersichtlichen Zugang zur gewünschten Substanzklasse zu erhalten, wählten wir als Ausgangskomponenten die leicht darstellbaren Metallsilane $C_5H_5(CO)_2Fe-SiHRCI$ ($R = CH_3, Cl$)⁵, für deren Metallierungsprodukt sich eine leichte Überführbarkeit in halogenierte Derivate vorhersagen läßt^{5,12}.

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der Silylkomplexe $C_5H_5(CO)_2Fe-SiH(CH_3)Cl$ und $C_5H_5(CO)_2Fe-SiHCl_2$ mit etwas mehr als einem Moläquivalent $Na[Fe(CO)_2C_5H_5]$ führt bereits bei Raumtemperatur zu den Bismetallsilanen **1** und **2**. Ansprechende Ausbeuten (40–60%) werden nur erzielt, wenn man nach einer mehrfach mit Erfolg praktizierten Variante der nucleophilen Metallierung^{1,5,6} die Alkalisalz-Eliminierung in Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan vornimmt. Bei einer solchen heterogenen Reaktionsführung wird $C_5H_5(CO)_2Fe-SiHCl_2$ deutlich schneller metalliert als $C_5H_5(CO)_2Fe-SiH(CH_3)Cl$.



1: $R = CH_3$

2: $R = Cl$

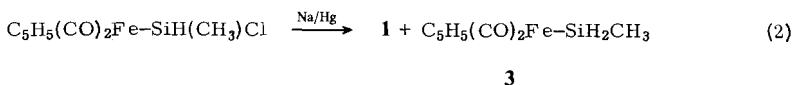
Übergangsmetall-Anionen geringerer Nucleophilie, z. B. $[C_5H_5(CO)_3W]^{\ominus 11}$, lassen sich unter diesen Bedingungen nicht mehr am Siliciumatom einführen. Desgleichen mißlingen Versuche, die Komplexe $(Fe-SiF_3)^*$, $(Fe-Si-[CH_2]_3Cl)$ oder $(Fe-Si(CH_3)_2Br)$ gemäß Gl. (1) zu substituieren. In diesen Fällen kann zwar durch Temperaturerhöhung oder durch Zusätze, die infolge Kationsolvatation¹³ für eine Löslichkeit und Aktivierung des Metallats sorgen [THF (10%); Biscyclohexyl-18-krone-6 (1%)], eine Umsetzung induziert werden, sie liefert aber quantitativ $[C_5H_5(CO)_2Fe]_2$. Ob dieses Produkt aus einer intermediär gebildeten zweifach metallierten Siliciumspezies hervorgeht, kann bisher noch nicht zweifelsfrei entschieden werden.

Die Darstellung von **1** in einem Reaktionsschritt, ausgehend von CH_3SiHCl_2 und zwei Moläquivalenten $Na[Fe(CO)_2C_5H_5]$, ist prinzipiell möglich, allerdings entzieht sich das

* $(Fe) = \eta^5-C_5H_5(CO)_2Fe$.

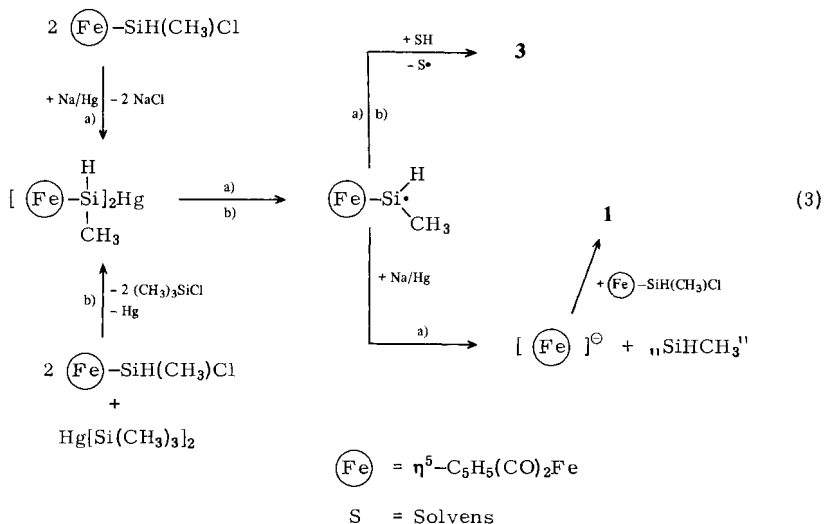
Bismetallsilan einer Isolierung infolge eines raschen H/Cl-Austausches mit dem Dichlorsilan [vgl. Gl. (5) und (6)].

Als ein weiterer Weg zu **1** erweist sich statt dessen die Reaktion von $C_5H_5(CO)_2Fe-SiH(CH_3)Cl$ mit Natriumamalgam in Pentan bzw. Benzol, die ursprünglich mit dem Ziel konzipiert wurde, Eisensilylquecksilberverbindungen aufzubauen.



1 wird dabei stets zusammen mit dem Monometallsilan **3** erhalten. Seine relative Anteiligkeit am Produktgemisch wächst mit steigender Reaktionstemperatur, die verkürzte Reaktionszeit bedingt, außerdem beim Wechsel des Reaktionsmediums Pentan/Benzol. **3** kann destillativ vollständig von **1** abgetrennt werden.

Die Produkte der Amalgamreaktion lassen sich zwanglos deuten, wenn man intermediär das Auftreten übergangsmetallierter Silylradikale annimmt. Diese können aus dem Zerfall einer primär gebildeten Silylquecksilberverbindung hervorgehen und stabilisieren sich entweder durch Wasserstoffabstraktion vom Solvens oder erfahren nach weiterer Reduktion Fragmentierung zum Eisen-Anion, das den Ausgangskomplex in der erwähnten Weise nucleophil attackiert (Weg 3a).

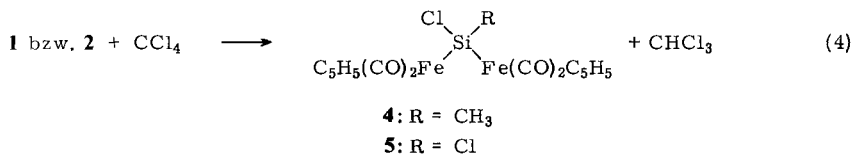


Wichtige Hinweise für diese Formulierung liefert die als alternativer Zugang zu den gewünschten Quecksilbersystemen gedachte Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit $C_5H_5(CO)_2Fe-SiH(CH_3)Cl$, bei der neben elementarem Quecksilber, Chlortrimethylsilan, geringen Mengen an $[C_5H_5(CO)_2Fe]_2$ und $C_5H_5(CO)_2FeCl$, **3** als einzige Silicium-Metallverbindung erhalten wird. Infolge Abwesenheit von reduzierendem Agens wird nun nach dem Zerfall nur noch der Abstraktionsschritt realisiert (Weg 3b).

Die kristallinen Zweikernkomplexe **1** (orange-gelb) und **2** (dottergelb) sind unter N_2 -Atmosphäre und Lichtausschluß längere Zeit unzersetzt haltbar. Sie sind in offen-

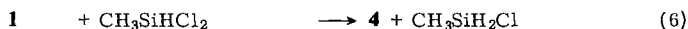
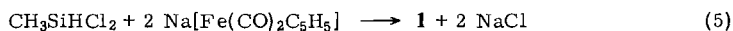
kettigen und cyclischen Kohlenwasserstoffen gut, in Toluol und Benzol sehr gut löslich. In Donorsolventien z. B. THF wird allmähliche Zersetzung unter Spaltung der Fe–Si-Bindung beobachtet, in chlorierten Alkanen ein rascher Austausch des Si-ständigen Wasserstoffs.

Zur präparativen Durchführung dieses Austausches eignet sich besonders CCl_4 , da es **1** und **2** bereits unter sehr milden Bedingungen chloriert und eine einfache Verfolgung der Umwandlung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erlaubt.



1 wird hierbei rascher substituiert als **2**, womit sich die gleiche Abhängigkeit des Austauschvermögens von der Natur der Nichtmetalliganden findet wie in der Monometallreihe⁵⁾. Entsprechend ihrem extrem hydridischen Charakter (vgl. Spektroskopische Untersuchungen) werden die Bismetallsilane generell unter wesentlich milderer Bedingungen chloriert (Benzol/25°C/5fach molarer Überschuß an CCl_4) als monometallierte Silane (reines CCl_4 /60°C). Der früher von uns diskutierte Verlauf dieses Prozesses nach einem Radikalkettenmechanismus dürfte auch für (4) gültig sein⁵⁾.

Eine Variante des H/Cl-Austausches ist für das bei der Einwirkung von überschüssigem $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ auf $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$ (in Cyclohexan bei 25°C) beobachtete Bismetallchloresilan **4** verantwortlich, das nach destillativer Abtrennung des Hauptprodukts $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ als Rückstand verbleibt. Als austauschendes Agens gegenüber primär gebildetem **1** fungiert nun das überschüssige Dichloresilan. Zweites Produkt ist $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$, das IR-spektroskopisch ($\nu\text{SiH} = 2200 \text{ cm}^{-1}$) leicht identifizierbar ist.

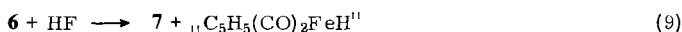
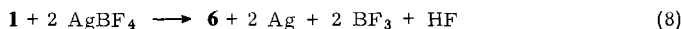
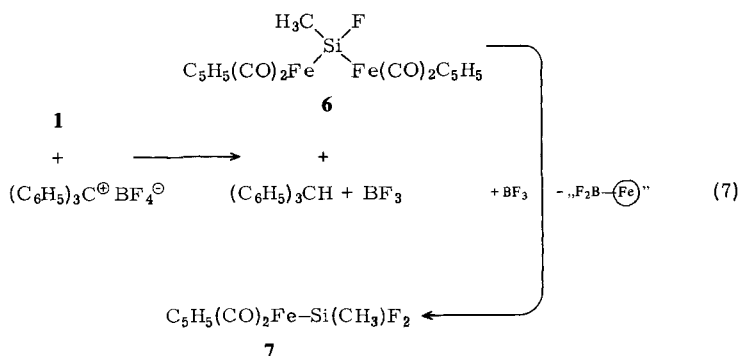


Versuche, nach analogem Muster Fluor am Si-Atom einzuführen, verlaufen weit weniger einheitlich. Fluorierung unter Erhalt des Molekülgerüsts gelingt nur mit **1** und Trityltetrafluoroborat als Fluorierungsagens, wobei das Bismetallfluorsilan **6** in geringer Menge neben dem Monometallderivat **7** und nicht charakterisierbaren Zersetzungsprodukten entsteht. Dem Austausch schließt sich demnach die Abspaltung einer Übergangsmetallgruppierung an, für die das freiwerdende BF_3 verantwortlich sein dürfte.

Die Formulierung des „ BF_2 -Komplexes“ als zweites Spaltprodukt erfolgt aus rein stöchiometrischen Gesichtspunkten. Versuche, diese Spezies in (7) wenigstens spektroskopisch nachzuweisen oder aber gezielt zu synthetisieren, waren bislang ohne Erfolg.

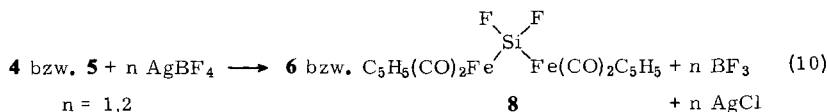
Verwendet man AgBF_4 als fluorierendes Agens, so läßt sich die Reaktion selbst bei entsprechender Variation der Reaktionsparameter (hohe Verdünnung, 8°C) nicht einmal mehr teilweise auf der Austauschstufe **6** halten, sondern läuft sofort bis zum Monometalldifluorsilan **7** durch. Spaltendes Agens ist nun, wie auch früher bei entsprechenden

Studien an Monometallsilanen nachgewiesen¹⁴⁾, der in einer Redoxreaktion nach Gl. (8) entstehende Fluorwasserstoff.



Eisenhydrid wird unter den Reaktionsbedingungen in $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ umgewandelt und als solches isoliert.

Aufgrund dieser Befunde empfiehlt sich zur Gewinnung fluorierter Bismetallsilane der Umweg über die Chlorhomologen **4** und **5**, die in Gegenwart von AgBF_4 in benzolischem Medium einem raschen Cl/F-Austausch unterliegen.



Befriedigende Ausbeuten werden erhalten, wenn man den Austausch in extrem verdünnter Lösung vornimmt und durch erhöhte Reaktionstemperaturen (70°C) für ein rasches Entweichen des freiwerdenden BF_3 aus dem Reaktionsgemisch sorgt.

Bei dieser Art der Reaktionsführung läßt sich die in (7) formulierte BF_3 -Fragmentierung im Falle von **4** bis auf 30% zurückdrängen, bei **5** sogar völlig unterdrücken. Diese Abstufung versteht sich aufgrund der Tatsache, daß Metall-Silicium-Einheiten mit steigender Halogensubstitution am Silicium gegenüber einer elektrophilen Spaltung zunehmend weniger anfällig werden¹⁴⁾. Die Bismetallhalogensilane **4–6** und **8** stellen orange- bis blaßgelbe kristalline Festsubstanzen dar, die sich unter Licht- und Luftausschluß unbegrenzt aufbewahren lassen. Ihre Löslichkeit in unpolaren Solventien ist gegenüber **1** und **2** deutlich reduziert und sinkt mit zunehmendem Halogenierungsgrad. **6** und **8** sind z. B. in Pentan völlig unlöslich.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung der neu hergestellten Si-verbrückten Zweikernkomplexe wurden die Massen-, IR-, ^1H -, ^{19}F -, ^{13}C -NMR- und soweit möglich die ^{29}Si -NMR-Spektren herangezogen, deren Daten in den Tabellen 1–3 zu-

sammengestellt sind. Zum besseren Vergleich sind in Tab. 2 außerdem die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der monometallierten Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}_2$ mitaufgenommen.

Tab. 1. ^1H -, ^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Daten der Silicium-Metallkomplexe 1–6 und 8

Komplex	^1H -NMR ^{a)}			IR-Daten ^{b)}				
	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$	δCH_3	δHSi	νCO		νSiH		
1	4.37 (s, 10 H)	1.14 (d, 3 H) $^3J_{\text{HCSiH}} = 3.6$	5.46 (q, 1 H)	1990 (sst)	1952 (st)	1943 (st)	1935 (m)	2025 (s)
2	4.42 (s, 10 H)		6.89 (s, 1 H)	2008 (Sch)	1998 (st)	1965 (sst)	1946 (m)	2044 (s)
3	4.07 (s, 5 H)	0.60 (t, 3 H) $^3J_{\text{HCSiH}} = 4.4$	4.71 (q, 1 H)	2000 (sst)	1953 (sst)			2078 (s)
4	4.37 (s, 10 H)	1.59 (s, 3 H)		2010 (m) 1958 (m)	1998 (st) 1945 (m)	1992 (m)	1966 (s)	
5	4.43 (s)			2025 (m) 1962 (m)	2007 (m) 1951 (m)	2000 (st)	1974 (m)	
6	4.40 (s, 10 H)	1.37 (d, 3 H) $^3J_{\text{HCSiF}} = 7.8$	$\delta^{19}\text{F}^a)$ –89.1	2008 (sst) 1945 (m)	1991 (s, Sch) 1937 (m)	1987 (st)	1956 (st)	
8	4.43 (s)		–36.2	2022 (st) 1964 (st)	2010 (s, Sch) 1941 (st)	1998 (st)	1975 (m)	

^{a)} In C_6H_6 außer 2 (C_6D_6); chemische Verschiebungen (δ -Werte) rel. TMS int. (CFCl_3 ext.); Kopplungskonstanten in Hz.

^{b)} 1–3, 6, 8 in Cyclohexan, 4 in Pentan, 5 in CCl_4 ; 0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten (komp.); Polystyrolgleichung (1601.4 cm^{-1}).

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 1–6 und 8 zeigen die erwartete Anzahl von Signalen im theoretischen Intensitätsverhältnis und lassen sich ausnahmslos nach erster Ordnung zuordnen und analysieren. Die Absorption der magnetisch äquivalenten Cyclopentadienylprotonen findet sich für alle Bismetallderivate mit nahezu identischem Verschiebungswert und ist demnach nicht wie sonst mit charakteristischen Größen der nichtmetallischen Siliciumliganden (Elektronegativität, Taftsche Induktivitätskonstante) korrelierbar⁵⁾. Veränderungen, die sich auf dieser Basis verstehen lassen, sind aber für die HSi- bzw. H_3C -Resonanzen gegeben, die beim Ersatz CH_3/Cl bzw. $\text{H}/\text{Cl}(\text{F})$ wie erwartet eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren. Wertvolle Hinweise über die elektronischen Verhältnisse in den Bismetallsilanen ergeben sich aus der Kopplungskonstante J_{HSi} , die in erster Linie vom Fermi-Kontakt-Term bestimmt wird¹⁵⁾. Der extrem kleine Betrag dieser Größe für 1 und 2, vor allem auch im Vergleich zu monometallierten Übergangsmetallsilanen zeigt einen geringen s-Charakter für die Si–H-Bindung an, der sich nach der Bentschen Regel¹⁶⁾ zwanglos aus der Anwesenheit von zwei stark elektropositiven Übergangsmetalleinheiten erklärt.

Gemäß den ^{19}F -NMR-Verschiebungswerten von **6** und **8** verstärkt sich der bereits bei den Monometallfluorsilanen registrierte Effekt einer drastischen Tieffeldverschiebung infolge Übergangsmetallierung des Siliciumatoms. Verschiebungsdifferenzen, die auf den unterschiedlichen Fluorierungsgrad zurückzuführen sind, stellen sich in der Bismetallreihe wesentlich ausgeprägter dar. Keinerlei Abhängigkeit vom Metallierungsgrad zeigen dagegen $^3J_{\text{HCSiF}}$ und J_{SiF} , die z. B. für **6** und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}_2$ nahezu identisch sind.

Tab. 2. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - und ^{29}Si - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1**, **2**, **4**–**6**, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}_2$ ^{a)}

Komplex	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$	^{13}C -NMR			^{29}Si -NMR δ_{Si} $J_{^1\text{H}^{29}\text{Si}}$ bzw. $J_{^{19}\text{F}^{29}\text{Si}}$
		δ_{CH_3} $^2J_{^{13}\text{C}^{19}\text{F}}$	δ_{CO}	δ_{C_2}	
1	84.33	11.99	216.52	216.65	62.85 166
2	85.31		214.83	215.13	110.72 180
4	85.31	23.62	215.78	215.87	142.00
5	86.09			214.35	146.65
6	84.40	21.64 9	216.00	216.13	– 381 ^{b)}
$\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	84.51	9.14	213.39	213.43	65.90 203
$\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}_2$	83.40	8.80 14		212.65	68.29 365

^{a)} Gemessen in C_6D_6 ; chemische Verschiebungen (δ -Werte) zu niederen Feldstärken, relativ TMS int.; Kopplungskonstanten in Hz.

^{b)} Entnommen dem ^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Die in den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **1**–**6** und **8** beobachteten Verschiebungen der Cyclopentadienyl-, Carbonyl- und Methylkohlenstoffatome liegen im Erwartungsbereich¹⁷⁾. Gegenüber $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ verschieben sich δ_{CO} und δ_{CH_3} der vergleichbaren Bismetallsilane **1**, **4** und **6** nur geringfügig zu niederem Feld. Aus den $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$ -Werten leitet sich ab, daß auch die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyl-einheit nicht auf einen Substituentenwechsel am Siliciumatom ansprechen.

Bemerkenswert und bei der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -substituierter Hauptgruppenelementsysteme bislang unbeobachtet, ist das Auftreten von zwei ^{13}C -NMR-Absorptionen für die Kohlenmonoxidliganden der Übergangsmetalleinheit in den Komplexen **1**, **2**, **4** und **6**. In diesen Fällen weist das Gesamtmolekül weder eine Spiegelebene noch eine C_2 -Achse bezüglich der Bindungsanordnung $\text{OC}-\text{Fe}-\text{CO}$ auf¹⁸⁾, so daß der prochirale Charakter der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppe sich NMR-spektroskopisch dokumentiert.

Wie aus den Newman-Projektionen der höchstwahrscheinlich bevorzugten Konformeren hervorgeht (in der Abb. ist eine $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppe dargestellt, die zweite fungiert als Ligand), befinden sich die CO-Liganden der metallischen Gruppe in unterschiedlicher chemischer Umgebung, die auch bei gleichartiger Population der Rotameren oder einer schnellen Rotation um die $\text{Fe}-\text{Si}$ -Bindung erhalten bleibt. Im Einklang mit dieser Vorstel-

lung sind auch in $C_5H_5(CO)_2Fe-SiH(CH_3)Cl$ die CO-Gruppen diastereotop; für den $SiCl_2$ -Vertreter **5**, der die angesprochenen Symmetrieelemente besitzt, wird dagegen nur ein einziges Signal registriert.

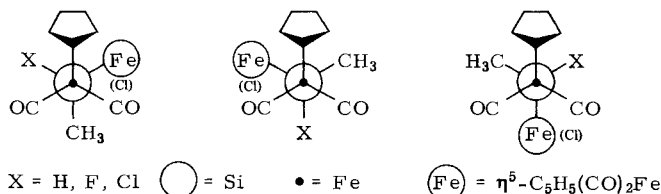


Abb. Newman-Projektionen der bevorzugten Konformeren der Silicium-Metallkomplexe **1**, **2**, **4**, **6** und $C_5H_5(CO)_2Fe-SiH(CH_3)Cl$

Tab. 2 enthält die ersten ^{29}Si -NMR-Daten übergangsmetallierter Siliciumverbindungen. Auffallend ist die durchwegs extreme Tieffeldlage der ^{29}Si -Resonanz, die bei den chlorierten Derivaten **4** und **5** in einen in der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie unbekanntem Verschiebungsbereich führt¹⁹. Ohne Erfolg ist, wie bereits mehrfach an Si-Systemen festgestellt, auch hier der Versuch, von δSi auf den elektronischen Charakter des Siliciumatoms rückzuschließen. So wirkt sich ausgehend von **1** der Ersatz der Übergangsmetalleinheit durch Chlor praktisch nicht auf die chemische Verschiebung aus, während der Austausch von CH_3 und H gegen Chlor eine Tieffeldverschiebung bis zu 90 ppm nach sich zieht.

Neuere theoretische Arbeiten erklären solche unerwarteten Veränderungen mit der Tatsache, daß $\delta^{29}Si$ in der Hauptsache durch den lokalen paramagnetischen Term bestimmt wird²⁰⁻²². Berücksichtigt man dessen umgekehrte Proportionalität zur Hauptanregungsenergie, dann läßt sich verstehen, warum gerade bei einer Übergangsmetallsubstitution die ^{29}Si -Resonanz bei äußerst tiefem Feld auftritt. In diesem speziellen Fall kann nämlich davon ausgegangen werden, daß eine Reihe energetisch tiefliegender p- und d-Zustände des Übergangsmetalls für den Anregungsprozeß zur Verfügung stehen²³.

IR-Spektren

Die νSiH -Werte von übergangsmetallierten Hydrosilanen finden sich als Folge des elektropositiven Charakters der Metallatome bei sehr niederen Wellenzahlen. Dieser Effekt ist verständlicherweise bei Bismetallderivaten wie **1** und **2** besonders ausgeprägt, die die niedersten bisher an neutralen Si-H-Verbindungen nachgewiesenen SiH-Frequenzen zeigen. Für den Si-ständigen Wasserstoff leitet sich hieraus ein stark hydridischer Charakter ab²⁴, der auch chemisch belegt ist.

Legt man bei den in Lösung vermessenen νCO -Absorptionsbanden der beschriebenen Bismetallsilane die bei entsprechenden Zinn- und Germaniumderivaten anhand der Zahl und der Intensitätsverhältnisse der Carbonylvalenzschwingungsbanden getroffenen Aussagen zur Molekülstruktur zugrunde²⁵, dann läßt sich für **1** C_1 -Symmetrie postulieren (4 Absorptionen mit monoton abnehmender Energie). Bei den restlichen Zweikernspezies muß aus der andersartigen Intensitätsverteilung (**4**) bzw. aus dem Auftreten von sechs νCO -Banden auf das Vorliegen unterschiedlicher konformativer Anordnungen geschlossen werden (vgl. hierzu die Abb.), deren Existenz sich aus einer gehinderten Dreh-

barkeit um die Eisen-Siliciumbindungen erklärt. Voraussetzung für eine IR-spektroskopische Erfassbarkeit dieses Phänomens unter den angewandten Bedingungen (Cyclohexan bzw. CCl_4 , 25°C) ist die Anwesenheit eines Halogenatoms am Silicium^{1,5,6,14,26,27}. νCO zeigt sich stark abhängig von der Natur der Nichtmetalliganden und fällt in der Reihe $\text{Cl}_2 \approx \text{F}_2 > \text{CH}_3$, $\text{Cl} \approx \text{CH}_3$, $\text{F} \approx \text{H}$, $\text{Cl} > \text{CH}_3$, H kontinuierlich ab.

Massenspektren

Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall zeigen die Komplexe **1–6** und **8** ein einheitliches Verhalten. Als Peak höchster Massenzahl findet sich stets das Molekülion. Der Abbau wird bestimmt durch den für Metallcarbonylderivate charakteristischen sukzessiven Verlust sämtlicher CO-Gruppen, dem sich im Falle von **1** zunächst die Eliminierung von zwei H_2 -Molekülen und erst dann die einer Übergangsmetalleinheit ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$) anschließt (vgl. Tab. 3). Dieser Fragmentierungsfolge kann auch, allerdings nur sehr stark untergeordnet, der Ausstoß eines CH_3 -Radikals (**1, 6**) bzw. Halogenatoms (**2, 4, 5, 8**) vorangehen. In jedem Fall beobachtet man eine verhältnismäßig hohe Anteiligkeit von Ionen mit zwei Metallatomen am Gesamtionenstrom (**1**; $\text{M}_2^+ : \text{M}^+ \approx 35.4\% : 65.6\%$).

Tab. 3. Massenspektrum von **1** (70 eV , 40°C)^{a)}

Fragment	Masse	rel. Int.	Fragment	Masse	rel. Int.
$\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Fe}_2\text{SiHCH}_3^+$	398	1.2	$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{SiH}^+$	271	2.5
$\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Fe}_2\text{SiH}^+$	383	0.8	$\text{Cp}_2\text{FeSiCH}_2^+$	228	72
$\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{SiHCH}_3^+$	370	53	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHCH}_3^+$	221	86
$\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{SiH}^+$	355	0.7	CpCOFeSiHCH_3^+	193	46
$\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{SiHCH}_3^+$	342	31.5	Cp_2Fe^+	186	41
$\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{SiH}^+$	327	0.5	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+$	177	5
$\text{Cp}_2\text{COFe}_2\text{SiHCH}_3^+$	314	27	CpFeSiHCH_3^+	165	36
$\text{Cp}_2\text{COFe}_2\text{SiH}^+$	299	0.8	CpCOFe^+	149	11
$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{SiHCH}_3^+$	286	100	CpFe^+	121	70
$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{SiCH}_2^+$	284	8	CpSi^+	93	66
$\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{SiC}^+$	282	11			

^{a)} Massenzahlen bezogen auf die Isotopen größter Häufigkeit: ^{35}Cl , ^{56}Fe .

Unser Dank gilt Herrn Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für die Vermessung der ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren sowie Frau E. Ulrich für die Durchführung der analytischen Bestimmungen. Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der Fa. Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Atmosphäre von getrocknetem und gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 457 bzw. 283. — ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60. — ^{19}F -NMR-Spektren: Varian XL 100/15 bei 94.1 MHz. — ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker WH 90 bei 26.636 bzw. 17.866 MHz (Fourier-Transform). — Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH. — Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare). — $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2^{28}$,

$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{29, 30)}$ und die Siliciumkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiHCl}_2^{31}$ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]hydrogenmethylsilan (1): Eine Lösung von 1570 mg (6.12 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ in 50 ml Methylcyclohexan wird mit 1576 mg (7.88 mmol) trockenem, fein pulverisiertem $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ versetzt und das heterogene Reaktionsgemisch im verschlossenen Kolben unter Lichtausschluß 6 d bei 25°C gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile (NaCl und unumgesetztes Metallat) wird das klare Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der feste Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Ausfrieren bei -78°C liefert 1430 mg (59%) kristallines **1**, das abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet wird.

Chlorbis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]hydrogensilan (2): 1269 mg (4.58 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiHCl}_2$ und 1200 mg (6.00 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ergeben in 150 ml Cyclohexan nach 4tägigem Rühren bei 25°C, Extraktion des Rohproduktes mit Methylcyclohexan und Ausfrieren bei -78°C 845 mg (44%) **2**.

Darstellung von 1 durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ mit Natriumamalgam: Zu der in Tab. 4 angegebenen Menge des Komplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, gelöst in Pentan (Benzol), wird ein ca. 5molarer Überschuß einer 1proz. Natriumamalgam-Lösung gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemp. gerührt. Nach vollständigem Umsatz (IR-spektroskopische Kontrolle) wird von unumgesetztem Natriumamalgam und festen Reaktionsanteilen abgefrittet und das Solvens i. Vak. abgezogen. Aus dem Rückstand wird zunächst [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]dihydrogenmethylsilan (**3**) durch Destillation (60°C/10⁻² Torr) abgetrennt, anschließend **1** wie vorstehend beschrieben gewonnen.

Tab. 4. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produktausbeuten bei der Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ mit Natriumamalgam

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ mg (mmol)	Na/Hg mg (mmol)/g	Solvens (ml)	Reaktions-		Produktausbeuten ^{a)}	
			zeit d	temp. °C	3 mg (%)	1 mg (%)
360 (1.40)	160 (6.95)/16	Pentan (50)	3	25	96 (31)	107 (38)
670 (2.61)	300 (13.05)/30	Pentan (30)	0.5	40	128 (22)	82 (16)
168 (0.66)	90 (3.91)/ 9	Benzol (30)	6	25	35 (24)	68 (52)

^{a)} Bezogen auf eingesetztes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$.

Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber: 200 mg (0.77 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und 270 mg (0.78 mmol) bzw. 135 mg (0.39 mmol) Bis(trimethylsilyl)quecksilber werden in 20 ml n-Hexan bzw. Pentan vereinigt und 4 d bei 25°C gerührt. Es wird von ausgefallenem Quecksilber abgefrittet, Solvens und spektroskopisch nachgewiesenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden i. Vak. entfernt und **3** durch Destillation isoliert. Ausb. 34 mg (20%) bzw. 22 mg (25%). Im Rückstand läßt sich IR-spektroskopisch $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ feststellen.

Chlor[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methylsilan (4) und Dichlorbis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]silan (5): 168 mg (0.42 mmol) **1** [533 mg (1.27 mmol) **2**] werden in ca. 5 (25) ml CCl_4 aufgeschlämmt und 60 (35) min bei Raumtemp. intensiv gerührt. Danach wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand mit einem Gemisch aus Methylcyclohexan und Toluol (10:1) mehrfach ausgezogen. Bei -78°C werden aus den vereinigten Extrakten 157 mg (86%) **4** [352 mg (61%) **5**] ausgefroren, die abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden.

Bildung von 4 bei der Reaktion von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ mit $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$: Eine Suspension von 4.32 g (21.6 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in 100 ml Cyclohexan wird mit überschüssigem $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ versetzt [5.50 g (47.8 mmol)] und 8 d bei Raumtemp. gerührt. Es wird von Unlöslichem abfiltriert, Solvens und überschüssiges Reagens werden i. Vak. entfernt und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ durch Destillation bei 80–82°C (10⁻² Torr) abgetrennt. Aus dem Destillationsrückstand werden 1110 mg (24%) **4** wie vorstehend beschrieben gewonnen.

Tab. 5. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produktausbeuten bei der Fluorierung der Bismetallsilane **4** und **5**

Bismetallsilan mg (mmol)	AgBF_4 mg (mmol)	Benzol ml	Reaktions- zeit h	temp. °C	Produkte mg (%)	
4 119 (0.28)	54 (0.28)	10	24	25	6 51 (72)	7 21 (18)
4 157 (0.36)	71 (0.36)	80	4	70	6 66 (43)	7 27 (28)
5 123 (0.28)	54 (0.28)	80	4	70	8 87 (74)	

Tab. 6. Schmelzpunkte, Summenformeln, Molmassen und analytische Daten der Silicium-Eisenkomplexe **1**–**6** und **8**

Komplex	Farbe Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse) ^{a)}		Analyse	
		Ber.	Gef.	C	H
1	orange gelb 89–90	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ 398.0	398	Ber. 45.26 Gef. 44.91	3.55 3.66
2	dotter gelb 97–99	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClFe}_2\text{O}_4\text{Si}$ 418.5	417	Ber. 40.18 Gef. 39.33	2.65 2.76
3	orange gelb –23	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeO}_2\text{Si}$ 222.1	222	Ber. 43.26 Gef. 42.75	4.54 4.76
4	hell gelb 155–156	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClFe}_2\text{O}_4\text{Si}$ 432.5	432	Ber. 41.66 Gef. 40.50	3.03 3.05
5	hell gelb 185–187	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ 452.9	452	Ber. 37.13 Gef. 36.93	2.23 2.32
6	rot orange 106–108	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FFe}_2\text{O}_4\text{Si}$ 416.0	416	Ber. 43.30 Gef. 42.91	3.15 3.28
8	hell gelb 153–155	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ 420.0	420	Ber. 40.04 Gef. 39.58	2.40 2.70

^{a)} Massenspektroskopisch bestimmt, bezogen auf ³⁵Cl und ⁵⁶Fe.

*Bis[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio]fluormethylsilan (**6**) durch Umsetzung von **1** mit Trityl-tetrafluorborat:* 360 mg (0.90 mmol) **1** und 408 mg (1.24 mmol) Trityl-tetrafluorborat werden in Benzol 1 h bei 25°C gerührt. Danach wird von unlöslichen Zersetzungsprodukten abgefrittet, das Solvens i. Vak. abgezogen und aus dem Rückstand mit 5 ml Pentan 65 mg (28%) flüssiges $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}_2$ (**7**) extrahiert. Der verbleibende Festkörper liefert nach Umkristallisieren aus Methylcyclohexan 40 mg (11%) reines **6** (Aufarbeitung A).

*Umsetzung von **1** mit AgBF_4 :* Zu einer Lösung von 162 mg (0.41 mmol) **1** in 15 ml Benzol wird unter Rühren langsam etwas mehr als die doppelte molare Menge AgBF_4 gegeben [185 mg (0.95 mmol)]. Unter BF_3 -Entwicklung erfolgt zunehmende Rotfärbung der Lösung, während sich gleichzeitig elementares Silber in Form eines Spiegels an der Glaswand niederschlägt. Nach 12 h wird

von Unlöslichem abgefrittet, das Solvens i. Vak. abgezogen und 7 [82 mg (43%)] durch Extraktion mit 5 ml Pentan von $[C_5H_5(CO)_2Fe]_2$ [65 mg (45%)] getrennt.

6 und Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]difluorsilan (8) nach dem $AgBF_4$ -Verfahren: In eine benzolische Lösung von **4** bzw. **5** wird bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren portionsweise die berechnete Menge an $AgBF_4$ eingetragen und das Gemisch zu den in Tab. 5 angegebenen Bedingungen behandelt. Entstehendes BF_3 wird in einem raschen N_2 -Strom aus dem Reaktionsraum entfernt. Nach beendetem Austausch (NMR-spektroskopische Kontrolle) werden das ausgefallene $AgCl$ und unlösliche Zersetzungsprodukte abgefrittet und das klare hellgelbe Filtrat i. Vak. bis zur Trockne bzw. bis auf 2 ml eingedampft (Aufarbeitung A bzw. B).

A: s. oben. B: In Form hellgelber Kristalle anfallendes **8** wird abgefrittet, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Literatur

- ¹⁾ XI. Mitteil.: *W. Malisch und P. Panster*, Chem. Ber. **108**, 2554 (1975).
- ²⁾ *C. S. Cundy, B. M. Kingston und M. F. Lappert*, Adv. Organomet. Chem. **11**, 253 (1973).
- ³⁾ *H. G. Ang und P. T. Lau*, J. Organomet. Chem. Rev. **A 8**, 235 (1972).
- ⁴⁾ *F. Höfler*, Fortschr. Chem. Forsch. **50**, 129 (1974).
- ⁵⁾ *W. Malisch und M. Kuhn*, Chem. Ber. **107**, 979, 2835 (1974).
- ⁶⁾ *W. Malisch*, J. Organomet. Chem. **82**, 185 (1974).
- ⁷⁾ *B. J. Aylett und I. M. Campbell*, J. Chem. Soc. A **1969**, 1910.
- ⁸⁾ *K. M. Abraham und G. Urry*, Inorg. Chem. **12**, 2850 (1973).
- ⁹⁾ *G. Hencken und E. Weiss*, Chem. Ber. **106**, 1747 (1973).
- ¹⁰⁾ Inzwischen wurde das Silan $H_2Si[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ synthetisiert; vgl. *B. J. Aylett und H. M. Colquhoun*, J. Chem. Res. (S) **1**, 148 (1977).
- ¹¹⁾ *R. E. Desev, R. L. Pohl und R. B. King*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5121 (1966).
- ¹²⁾ *C. H. Van Dyke*, Organometallic Compounds of Group IV Elements (*A. G. McDiarmid*, Herausgeber), Marcel Dekker Inc., New York 1972.
- ¹³⁾ *K. H. Pannell und D. Jackson*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 443 (1976).
- ¹⁴⁾ *W. Malisch*, Chem. Ber. **107**, 3835 (1974).
- ¹⁵⁾ *R. Ditchfield, M. A. Jensen und J. N. Murrell*, J. Chem. Soc. A **1967**, 1674.
- ¹⁶⁾ *H. A. Bent*, Chem. Rev. **61**, 275 (1961).
- ¹⁷⁾ *B. E. Mann*, Adv. Organomet. Chem. **12**, 135 (1974).
- ¹⁸⁾ *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹⁹⁾ *J. Schraml und J. M. Bellama*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 6, Academic Press, New York 1976.
- ²⁰⁾ *C. R. Ernst, L. Spialter, G. R. Buell und D. L. Wilhite*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5375 (1974).
- ²¹⁾ *G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmace und M. Magi*, Org. Magn. Reson. **5**, 561 (1973).
- ²²⁾ *F. F. Roelandt, D. F. van de Vondel und E. V. van den Berghe*, J. Organomet. Chem. **94**, 377 (1975).
- ²³⁾ *H. J. Keller*, NMR Basic Principles and Progress, Bd. 2 (*P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld*, Herausgeber), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976.
- ²⁴⁾ *C. J. Attridge*, J. Organomet. Chem. **13**, 259 (1968).
- ²⁵⁾ *N. Flicroft, D. A. Harbourne, I. Paul, P. M. Tucker und F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc. A **1966**, 1130.
- ²⁶⁾ *W. Jetz und W. A. G. Graham*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2773 (1967).
- ²⁷⁾ *J. Dalton*, Inorg. Chem. **10**, 1822 (1971).
- ²⁸⁾ *A. G. Lee*, J. Organomet. Chem. **16**, 321 (1969).
- ²⁹⁾ *E. O. Fischer und R. Böttcher*, Z. Naturforsch., Teil B **10**, 600 (1955).
- ³⁰⁾ *T. S. Piper und G. Wilkinson*, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).

[256/78]