

Umsetzungen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit funktionellen Arsenliganden

Eckehart Roland und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 31. August 1979

Aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und Me_2AsH , Me_2AsCl und $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ ließen sich keine Ru_3 -Derivate erhalten. Statt dessen wurden in mäßiger Ausbeute $[(\text{CO})_3\text{Ru} - \text{AsMe}_2]_2$ (**3a**) und $[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{Ru} - \text{AsMe}_2]_2$ (**4a**) isoliert. Mit Organometall-dimethylarseniden ließen sich jedoch durch Substitution einer CO-Gruppe von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gezielt neue Vierkernkomplexe **6a–c** darstellen, wobei in einer Nebenreaktion auch $(\text{CO})_4\text{Ru} - \text{MoCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-AsMe}_2)$ (**9a**) entstand. Mit $\text{L} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{AsMe}_2$ waren auch die Fünf- und Sechskernkomplexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ (**7**) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3$ (**8**) zugänglich.

Reactions of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with Functional Arsenic Ligands

From $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and Me_2AsH , Me_2AsCl , and $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ no Ru_3 derivatives could be obtained. Instead $[(\text{CO})_3\text{Ru} - \text{AsMe}_2]_2$ (**3a**) and $[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{Ru} - \text{AsMe}_2]_2$ (**4a**) were isolated in moderate yields. With organometal dimethylarsenides, however, the planned substitution of one CO group from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ allowed the preparation of new tetranuclear complexes **6a–c**, during which in a side reaction also $(\text{CO})_4\text{Ru} - \text{MoCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-AsMe}_2)$ (**9a**) was formed. With $\text{L} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{AsMe}_2$ also the penta- and hexanuclear complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ (**7**) and $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3$ (**8**) were accessible.

Heterometall-Cluster werden in zunehmendem Maße durch zufällige und gezielte Synthesen zugänglich¹⁾. Sie sind interessant in bezug auf Präparationsmethoden¹⁾, ihre Strukturchemie²⁾ und Aspekte der Katalyse^{1,3)}. Wir haben Hetero-Metall-Metall-Bindungen bisher vorwiegend zwischen Elementen der ersten Übergangsmetallreihe untersucht^{4–10)}. Will man jedoch katalytische Effekte auffinden, so ist es zweckmäßig, Komplexe von Metallen der zweiten Übergangsreihe einzusetzen. Dabei bietet sich das Ruthenium an, dessen Verbindungen viele Reaktionen katalysieren¹¹⁾ und dessen Organometall-Chemie gut zugänglich ist¹²⁾. Wir haben deshalb eine Untersuchungsreihe begonnen mit dem Ziel, Hetero-Ruthenium-Cluster zu gewinnen und ihre Struktur und Reaktivität zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit berichtet daraus über Versuche, Dodecacarbonyltriruthenium (**1**) mit Hilfe funktioneller Liganden für Aufbaureaktionen nutzbar zu machen.

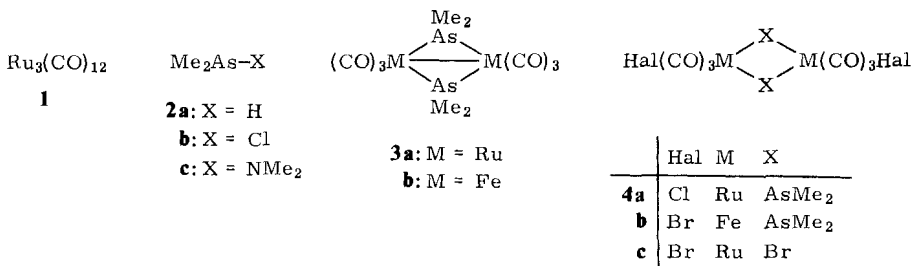
Reaktionen mit den funktionellen Arsanen 2

Liganden mit E–H-, E–Cl- und E–N-Bindungen (E = P, As) haben sich für Aufbaureaktionen durch Substitution am Liganden bewährt^{4–8,13–16)}. Die Möglichkeit, ausgehend von **1** unter Substitution einer CO-Gruppe zu Derivaten $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$ zu

kommen¹²⁾, bot Anlaß, entsprechende Derivate auch mit den funktionellen Liganden **2** anzustreben. Es stellte sich jedoch heraus, daß mit keinem der funktionellen Arsane **2** ein solches Derivat zugänglich war. Statt dessen trat, wie auch bei anderen Nucleophilen schon beobachtet^{12,17)}, ein Abbau des Ru₃-Gerüsts zu niedermolekularen Bruchstücken ein.

Mit Me₂AsH (**2a**) reagierte **1** bei Raumtemperatur praktisch nicht. Das nach Erwärmen erhaltene Produktgemisch enthielt, wie NMR-spektroskopisch nachweisbar war, keine As-H-Bindungen mehr. Isolierbar war daraus der Zweikernkomplex **3a**. Über einen Mechanismus der Bildung von **3a** kann nur spekuliert werden, doch ist der Verlust des Wasserstoffs aus Dimethylarsankomplexen nicht ungewöhnlich¹⁸⁾.

Auch mit Me₂AsCl (**2b**) war die einfache CO-Substitution an **1** nicht zu beobachten. In langsamer Reaktion bildete sich statt dessen **4a**, das man als Produkt einer oxidativen Addition von **2b** an ein aus **1** gebildetes Ru(CO)_n-Bruchstück auffassen kann. Am unergiebigsten war die Reaktion von **1** mit Me₂AsNMe₂ (**2c**), die nur sehr langsam und unvollständig verlief und zu einem bisher unauftrennbaren Produktgemisch führte, in dem **3a** spektroskopisch erkennbar war.



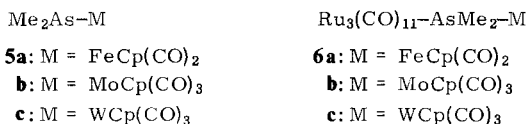
Die Identifizierung von **3a** und **4a** geschah durch Spektrenvergleich, vgl. Tab. 1. So sind die IR- und NMR-Banden von **3a** sehr ähnlich denen der entsprechenden Eisenverbindung **3b**¹⁹⁾, wobei die jeweils zwei AsCH₃-NMR-Signale auf die kristallographisch nachgewiesene²⁰⁾ Faltung des M₂As₂-Vierecks hinweisen. Im Gegensatz zur ausführlich untersuchten Chemie der Verbindungen Fe₂(CO)₆(μ-X)₂ gibt es bisher kaum entsprechende Rutheniumkomplexe, und von P- bzw. As-verbrückten Vertretern wurde nur Ru₂(CO)₆[μ-P(*m*-MeC₆H₄)₂]₂²¹⁾ eindeutig charakterisiert. Für **4a** standen **4b**¹⁹⁾ und das wiederum kristallographisch gesicherte **4c**²²⁾ zum Vergleich zur Verfügung. Das Auftreten nur eines NMR-Signals für **4a** zeigt an, daß das Ru₂As₂-Viereck eben ist und daß die Chloratome an den beiden Ru(CO)₃Cl-Einheiten in *anti*-Stellung stehen müssen.

Tab. 1. NMR- und IR-Daten von **3a**, **4a** und Vergleichskomplexen (NMR: int. TMS, δ-Werte; IR: cm⁻¹)

Komplex	NMR		IR						
	Solvens	δ	Solvens	ν(CO)					
3a	C ₆ H ₆	1.38 1.08	C ₆ H ₁₂	2061m	2029st	1995st	1988st		
3b	C ₆ H ₆	1.34 1.00	C ₆ H ₁₂	2040m	2005st	1977st	1967st		
4a	CHCl ₃	1.80	C ₂ H ₄ Cl ₂	2098sst	2049st	2018st			
4b	CHCl ₃	1.85	C ₂ H ₄ Cl ₂	2072sst	2054st	2008st			

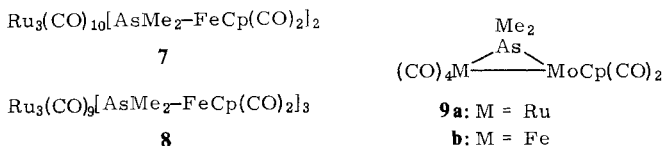
Reaktionen mit Organometall-dimethylarseniden

Organometall-dimethylarsenide ließen sich erfolgreich für Auf- und Umbaureaktionen von Clustern verwenden^{9,23}. Insbesondere die von *Malisch*²⁴) beschriebenen Verbindungen **5a–c** zeichneten sich hierbei durch Reaktivität und gute Zugänglichkeit aus. Sie wurden deshalb in verschiedenen Molverhältnissen mit **1** zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen verliefen insofern unerwartet, als bis jetzt noch keine Umlagerungsreaktionen, sondern bevorzugt CO-Substitutionen an **1** beobachtet werden konnten.



Mit allen drei metallorganischen Lewis-Basen **5** konnten die Monosubstitutionsprodukte **6** erhalten werden. **5a** reagierte bereits bei Raumtemperatur, **5b** und **c** verlangten Erhitzen. Durch teilweise Zersetzung entstand mit **5b** und **c** wieder etwas **3a**. **6b** scheint thermisch labiler zu sein als **6c**, denn seine Bildung war zusätzlich von der von $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ und des neuen Zweikernkomplexes **9a** (s. u.) begleitet.

Umsetzungen von **1** mit den Liganden **5** im Überschuß waren nur für **5a** erfolgreich. Durch Optimierung der Bedingungen konnten sie zur bevorzugten Bildung der Di- oder Trisubstitutionsprodukte **7** oder **8** gelenkt werden. Die Identifizierung der sehr großen Moleküle **7** und **8** war nur noch bedingt über FD-Massenspektren möglich: Bei **7** trat neben vielen schlecht interpretierbaren Bruchstücken mit sehr geringer Intensität das Molekülion auf. Bei **8** wurden nur Fragmente beobachtet, von denen das Molekülion von **7** eines der schwersten war, und von denen die Bruchstücke $(\text{CO})_n\text{Ru}_3\text{Fe}_3\text{Cp}_3(\text{AsMe}_2)_3$ mit $n = 0-7$ von **8** abstammen sollten. **1** und überschüssiges **5c** lieferten nur **6c**, mit überschüssigem **5b** änderte sich nur unwesentlich das Mengenverhältnis **6b/9a**.



Im Zweikernkomplex **9a**, der nur in geringer Menge zu erhalten war, ist die mit Hilfe der Organometall-dimethylarsenide angestrebte Hetero-Metall-Metall-Bindung verwirklicht, allerdings bei gleichzeitigem unerwünschtem Verlust der Ru_3 -Einheit. Die zu **9a** analoge Eisenverbindung **9b**⁴⁾ konnte durch schrittweisen Aufbau synthetisiert werden, der auch für solche Rutheniumkomplexe möglich sein sollte. Die spektroskopische Verwandtschaft mit **9b** sichert die Struktur von **9a**. Seine Zusammensetzung ist durch ein EI-Massenspektrum belegt, das das Molekülion und das übliche CO-Abspaltungsschema zeigt.

Die NMR-Spektren der Komplexe **6–9** sind einfach (Tab. 2). Wie üblich²⁵) sind in ihnen die AsMe_2 -Signale deutlich und die C_3H_5 -Signale geringfügig tieffeldverschoben im Vergleich zu den freien Arseniden **5**. Die IR-Spektren (Tab. 2) lassen sich aus denen

Tab. 2. NMR- und IR-Spektren der Komplexe **6** – **9**
(NMR: Benzol, int. TMS, δ -Werte; Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	NMR		IR			
	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\nu(\text{Ru} - \text{CO})$		$\nu(\text{M} - \text{CO})$	
6a	4.03	1.49	2091 s 1992 Sch	2039 st	2027 st	2019 m 1984 m
6b	4.59	1.63	2091 s 1995 s	2039 st 1981 s	2025 st 1950 s	2025 st 1967 m 1941 s
6c	4.59	1.69	2091 s 1990 s	2040 st 1976 s	2021 st 1941 s	2021 st 1952 m 1931 m
7a)	4.17	1.67	2060 s	2003 m	1975 st	2017 st 1975 st
8a)	4.39	1.89	2030 Sch	1975 sst	1954 Sch	2014 st 1975 sst
9a	4.70	1.48	2087 m	2029 m	2007 st	2002 Sch 1932 st 1865 st

a) IR-Spektrum in CHCl_3 .

der Bauteile zusammensetzen, wobei für die Einheiten $\text{AsMe}_2 - \text{M}$ zahlreiche²⁵⁾ und für die Einheiten $\text{Ru}_3(\text{CO})_n$ ($n = 11, 10, 9$) einige²¹⁾ Vergleichssubstanzen existieren.

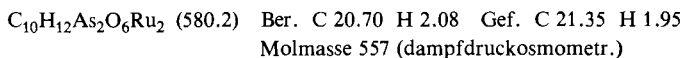
Die hier beschriebenen Reaktionen zeigen, daß Rutheniumcarbonyl der Umsetzung mit funktionellen Liganden zugänglich ist, daß aber wie bekannt die Vorhersagbarkeit der Reaktionen geringer ist als in der Eisencarbonyl-Chemie. Statt vom $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit dem Risiko des Cluster-Abbaus wollen wir deshalb jetzt von niedermolekularen Rutheniumcarbonylverbindungen ausgehend Aufbaureaktionen durchführen.

Wir danken den Firmen *Heraeus* und *Degussa* für die großzügige Überlassung von Rutheniumchloridhydrat und Herrn Dr. *K. Steinbach*, Marburg, und Herrn Prof. Dr. *H. Werner*, Würzburg, für die Massenspektren.

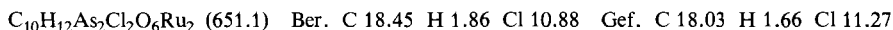
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluß in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt und die durchweg luftempfindlichen Produkte unter Stickstoff aufbewahrt. Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h i. Hochvak. bei 180°C getrocknet. NMR: Varian T 60 A; IR: Perkin-Elmer 177.

Bis(μ -dimethylarsenido)-*bis*(tricarbonsylruthenium)(*Ru-Ru*) (**3a**): Zu einer Suspension von 400 mg (0.63 mmol) **1** in 40 ml Benzol wurden 210 mg (2.00 mmol) AsMe_2H in 8 ml Benzol gegeben und 3 h auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. vollständig entfernt. Zurück blieb ein rotes Öl, das durch Anreiben mit Petrolether in ein Pulver übergeführt werden konnte. Aus diesem Pulver sublimierte bei 60°C i. Hochvak. ein orange gefärbtes Gemisch, das überwiegend **3a** enthielt. Dieses wurde in Petrolether/Benzol (6:1) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (20 × 2 cm) chromatographiert. Zur Elution diente das gleiche Lösungsmittelgemisch. Die erste Fraktion (gelb) enthielt **3a**, verunreinigt mit geringen Mengen einer nicht identifizierten Verbindung. Die zweite Fraktion (gelb, die Grenze zur ersten Fraktion wurde IR-spektroskopisch ermittelt) lieferte reines **3a**. Dieses wurde aus Petrolether umkristallisiert, wobei 50 mg (10%) **3a** in Form gelber Kristalle vom Schmp. 129°C (Zers.) anfielen.



Bis(μ -dimethylarsenido)-*bis*(tricarbonsylchlororuthenium)(**4a**): 300 mg (0.46 mmol) **1** wurden in 30 ml Petrolether suspendiert und auf 50°C erwärmt. In diese Suspension wurden unter Rühren 70 mg (0.50 mmol) AsMe_2Cl in 10 ml Petrolether innerhalb von 3 h getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch weitere 18 h bei 50°C gerührt. Dann wurde vom Bodensatz, der hauptsächlich nicht umgesetztes **1** enthielt, abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Petrolether/Benzol (2:1) aufgenommen und über eine Kieselgelschicht (4 × 1.5 cm) filtriert. Mit Petrolether/Benzol (2:1) wurde daraus zunächst restliches **1** eluiert. **4a** ließ sich dann mit Aceton aus dem Kieselgel extrahieren. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol erhielt man 30 mg (18%) **4a** in Form gelber Nadeln vom Schmp. 276°C (Zers.).



Undecacarbonyl[*dicarbonyl*(cyclopentadienyl)*eisen*]- μ -*(dimethylarsenido)*-*triangulo-triruthenium* (**6**): Bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 140 mg (0.50 mmol) **5a** in 12 ml Toluol innerhalb von 3 h unter Rühren zu einer Suspension von 290 mg (0.45 mmol) **1** in 30 ml Toluol getropft. Danach wurde der Reaktionsansatz vom Lösungsmittel befreit und in 75 ml Petrolether/Benzol (2:1) aufgenommen. Dieses Gemisch wurde bei der nachfolgenden Chromatographie (45 × 3 cm-Kieselgelsäule) auch als Elutionsmittel verwendet. Die ersten beiden Frak-

tionen (gelb) enthielten **1** und Spuren von **3a**. **6a** erhielt man aus der dritten Fraktion (rotbraun). In einer vierten Fraktion (dunkelbraun) war **7**, das sich auf der Säule stark zersetzt hatte, in sehr geringer Menge enthalten. **6a** wurde aus Toluol umkristallisiert, wobei 140 mg (35%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 139°C (Zers.) resultierten.

$C_{20}H_{11}AsFeO_{13}Ru_3$ (893.3) Ber. C 26.89 H 1.24 O 23.28 Gef. C 27.00 H 1.08 O 23.07
Molmasse 903 (dampfdruckosmetr.)

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-(undecacarbonyl-triangulo-triruthenium)molybdän (6b): Zu einer Suspension von 350 mg (0.55 mmol) **1** in 50 ml Petrolether wurden innerhalb von 3 h bei 55°C unter Rühren 240 mg (0.68 mmol) **5b** in 15 ml Benzol getropft. Nach einer weiteren h bei 55°C wurde die Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und der nicht gelöste Anteil des Reaktionsgemisches abfiltriert. Die Aufarbeitung des Filtrats führte zu **9a** (s. u.). Der Niederschlag wurde in Aceton aufgenommen, das dann kontinuierlich so weit durch Cyclohexan ersetzt wurde, daß alles gelöst blieb und das Lösungsmittelgemisch ungefähr die Zusammensetzung des Elutionsmittels der folgenden Chromatographie (Cyclohexan/Aceton = 10:1) besaß. Die Chromatographie über eine Kieselgelsäule (55 × 2.5 cm) lieferte aus der ersten Fraktion (gelb) **1** und **3a**. In der zweiten Fraktion (rot) waren **1**, **3a** und $[MoCp(CO)_3]_2$ enthalten. **6b** wurde aus der dritten Fraktion (rotbraun) gewonnen und aus Toluol umkristallisiert: 120 mg (22%) **6b** in Form rotbrauner Kristalle vom Schmp. 126°C (Zers.).

$C_{21}H_{11}AsMoO_{14}Ru_3$ (961.4) Ber. C 26.24 H 1.15 O 23.30 Gef. C 26.64 H 1.00 O 23.16

In einem zweiten Ansatz wurden 320 mg (0.91 mmol) **5b** in 20 ml Benzol bei 55°C innerhalb von 4 h unter Rühren in eine Suspension von 300 mg (0.47 mmol) **1** in 40 ml Benzol getropft. Aufarbeitung wie oben ergab eine größere Menge an $[MoCp(CO)_3]_2$ und 70 mg (15%) **6b**.

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-(undecacarbonyl-triangulo-triruthenium)wolfram (6c): 320 mg (0.73 mmol) **5c** in 20 ml Benzol wurden unter Rühren bei 60°C innerhalb von 3 h zu einer Suspension von 400 mg (0.63 mmol) **1** in 60 ml Petrolether getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel befreit, in 120 ml Cyclohexan/Aceton (10:1) aufgenommen und die Auftrennung in die Komponenten an einer Kieselgelsäule (65 × 2.5 cm) durchgeführt. Elutionsmittel waren Cyclohexan/Aceton-Gemische (10:1 für die ersten beiden Fraktionen, 5:1 für die zwei folgenden). In der ersten Fraktion (gelb) waren **1** und ein wenig **3a** enthalten. Die zweite Fraktion (hellbraun) lieferte in sehr geringer Menge ein Substanzgemisch, in dem nur **3a** IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. Die dritte Fraktion (dunkelorange) führte zu **6c**, das auch in der vierten Fraktion (braun), verunreinigt mit einer nicht identifizierten Verbindung, enthalten war. Nach Umkristallisation der aus der dritten Fraktion erhaltenen Substanz aus Toluol resultierten 160 mg (24%) orangefarbenes **6c** vom Schmp. 111°C (Zers.).

$C_{21}H_{11}AsO_{14}Ru_3W$ (1049.3) Ber. C 24.04 H 1.06 O 21.35 Gef. C 24.35 H 1.15 O 21.12

Decacarbonylbis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]-bis(μ -dimethylarsenido)-triangulo-triruthenium (7): Zur Suspension von 190 mg (0.30 mmol) **1** in 30 ml Toluol wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 140 mg (0.50 mmol) **5a** in 10 ml Toluol getropft. Nach anschließendem 15stdg. Rühren wurde die Reaktionslösung auf 4°C abgekühlt, wobei **7** auskristallisierte. Zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol ergab 120 mg (40%) schwarz schimmerndes **7** vom Schmp. 156°C.

$C_{28}H_{22}As_2Fe_2O_{14}Ru_3$ (1147.2) Ber. C 29.32 H 1.93 O 19.52 Gef. C 29.03 H 1.74 O 19.35
Molekülmasse 1147 (MS)

Die Reaktionslösung, aus der **7** kristallisiert wurde, enthielt noch **6a**. Sie wurde zur Trockne eingengt, in Petrolether/Benzol (2:1) aufgenommen und wie oben chromatographiert. Man erhielt 50 mg (20%, bezogen auf **1**) **6a**.

Nonacarbonyltris[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]-tris(μ-dimethylarsenido)-triangulo-triruthenium (8): Zu einer Suspension von 150 mg (0.23 mmol) **1** in 30 ml Petrolether wurden 325 mg (1.15 mmol) **5a** in 10 ml Benzol gegeben. Nach 7 d Rühren bei Raumtemp. war ein schwarzer Niederschlag entstanden. Dieser wurde abfiltriert und so oft mit Petrolether gewaschen, bis die Petroletherphase farblos blieb. Der Rückstand wurde in 30 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf 10 ml eingeeengt und nach Zugabe einiger Tropfen Petrolether auf -10°C abgekühlt. Dabei kristallisierten 140 mg (43%) schwarzes **8** vom Schmp. 136°C.

C₃₆H₃₃As₃Fe₃O₁₅Ru₃ (1401.2) Ber. C 30.86 H 2.37 O 17.13 Gef. C 31.63 H 2.32 O 16.95

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-(tetracarbonylruthenium)molybdän (Ru-Mo) (9a): Die gelösten Anteile der Reaktionsmischung, die bei der Darstellung von **6b** erhalten worden waren, wurden zur Trockne gebracht, in Petrolether/Toluol (5:1) aufgenommen und über eine Kieselsäule (20 × 2 cm) chromatographiert. Obwohl die Säule auf -10°C temperiert war, wurden Zersetzungerscheinungen beobachtet. Die erste Fraktion (gelb) ergab **1** und **3a**, die zweite Fraktion (rot) enthielt [MoCp(CO)₃]₂. Die dritte Fraktion (rot) lieferte **9a**, eine vierte sehr wenig **6b**. Nach Kristallisation aus Benzol wurden 20 mg (2%) dunkelrotes **9a** vom Schmp. 149°C (Zers.) isoliert.

C₁₃H₁₁AsMoO₆Ru (535.2) Ber. C 29.18 H 2.07 Gef. C 30.40 H 2.16
Molekülmasse 535 (MS)

Literatur

- 1) W. L. Gladfelter und G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, im Druck.
- 2) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding (Berlin)* **32**, 1 (1977).
- 3) Vgl. J. R. Anderson und D. E. Mainwaring, *J. Catal.* **35**, 162 (1974).
- 4) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2563 (1973).
- 5) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **63**, 389 (1973).
- 6) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1195 (1977).
- 7) U. Richter und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.* **1977**, S 156, M 1775.
- 8) M. Börner und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 2190 (1978).
- 9) F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **166**, C 5 (1979).
- 10) H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **171**, 259 (1979).
- 11) B. R. James, *Inorg. Chim. Acta, Rev.* **4**, 73 (1970).
- 12) S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. P. Mani und A. K. Shrimal, *Inorg. Chim. Acta* **15**, 249 (1975).
- 13) C. S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.* **73**, 137 (1974).
- 14) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **42**, 145 (1972).
- 15) M. Höfler und M. Schnitzler, *Chem. Ber.* **107**, 194 (1974).
- 16) G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.* **108**, 1259 (1975).
- 17) A. J. Poë und M. V. Twigg, *Inorg. Chem.* **13**, 2982 (1974).
- 18) P. Umland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 2809 (1977).
- 19) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).
- 20) H. Vahrenkamp und E. Keller, *Chem. Ber.* **112**, 1991 (1979).
- 21) M. I. Bruce, G. Shaw und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2094.
- 22) S. Merlini und G. Montagnoli, *Acta Crystallogr., Sect. B* **24**, 424 (1968).
- 23) F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **91**, 566 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 531 (1979).
- 24) W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).
- 25) R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 3910 (1977).