

## Carbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Verbindungen mit Mn – GeH<sub>3</sub>- und Mn – GeCl<sub>3</sub>-Gruppen. Die Kristallstrukturen von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>] und η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(GeCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Wolfgang Gäde und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 4. Dezember 1980

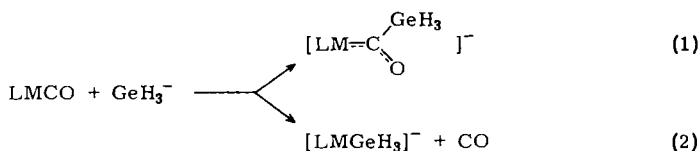
Die Umsetzung von η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> mit GeH<sub>3</sub>K ergibt K[η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>], das mit [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]Cl kristallisiertes [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>] (1) liefert. Mit GeCl<sub>4</sub> reagiert die K-Verbindung zu η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(GeCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2). Die Röntgenstrukturen von 1 und 2 wurden bestimmt. Beide Verbindungen zeigen eine signifikante Verkürzung der Mn – Ge-Bindungen.

### Carbonyl(cyclopentadienyl)manganese Compounds with Mn – GeH<sub>3</sub> and Mn – GeCl<sub>3</sub> Groups. The Crystal Structures of [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>] and η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(GeCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

The reaction of η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> with GeH<sub>3</sub>K yields K[η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>], which reacts with [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]Cl to give crystalline [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>] (1). With GeCl<sub>4</sub> the K compound forms η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(GeCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2). The X-ray structures of 1 and 2 have been determined. Both compounds show a significant shortening of the Mn – Ge bonds.

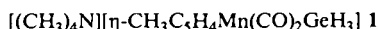
In der Literatur werden verschiedene Verbindungen mit Germanium-Metall-Bindung beschrieben. Hierzu gehören Cs[Mo(CO)<sub>5</sub>GeCl<sub>3</sub>]<sup>1)</sup>, Co(CO)<sub>4</sub>Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>2)</sup>, η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>3)</sup> sowie Mn(CO)<sub>5</sub>GeH<sub>3</sub><sup>4)</sup> und H<sub>2</sub>Ge[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub><sup>5)</sup> als einzige bisher bekannte Manganverbindungen mit GeH<sub>3</sub>- bzw. GeH<sub>2</sub>-Gruppen.

Für die Reaktion von Germylkalium mit Metallcarbonylen sind grundsätzlich die Bildung von Germylcarben-Verbindungen durch nucleophilen Angriff des GeH<sub>3</sub>-Anions auf das C-Atom einer CO-Gruppe nach (1) oder die Bildung einer Germylmetall-Verbindung durch Substitution einer CO-Gruppe durch Germyl nach (2) in Betracht zu ziehen.

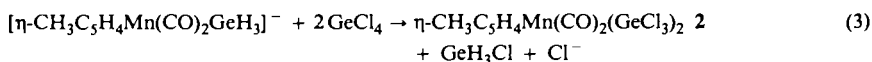


## Präparative Ergebnisse

Wir untersuchten die Umsetzung von Germylkalium<sup>6)</sup> mit Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan in 1,2-Dimethoxyethan, einem sehr guten Lösungsmittel für GeH<sub>3</sub>K. Die Reaktion verlief bei Raumtemperatur zunächst ohne Gasentwicklung, lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels aber nur ölige Produkte. Aus deren Etherextrakt ließ sich gelbes, feinkristallines K[η-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>GeH<sub>3</sub>] erhalten. Hieraus konnte durch Ausfällen mit Tetramethylammoniumchlorid in wäßriger Lösung die Verbindung **1** isoliert werden (60%). Demnach erfolgte bei diesen Operationen die Abspaltung einer Carbonylgruppe.



**1** wurde IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Bei der Umsetzung mit GeCl<sub>4</sub> erfolgt ein Austausch der Germylgruppe gegen zwei GeCl<sub>3</sub>-Einheiten unter Bildung des Neutralkomplexes **2** (45%). Hierfür wird die Reaktionsgleichung (3) angenommen.



**2** wurde gleichfalls spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert; es ist die erste uns bekannte Verbindung mit zwei Germylgruppen an einem Zentralatom.

## Röntgenstrukturanalyse von **1**

Geeignete Einkristalle der Verbindung wurden durch Abkühlen einer gesättigten Methylenchlorid-Lösung erhalten.

Kristalldaten: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>GeMnNO<sub>2</sub>, trikline Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *a* = 695.8 (5), *b* = 965.8 (7), *c* = 1178.4 (12) pm,  $\alpha$  = 89.57 (3),  $\beta$  = 77.37 (4),  $\gamma$  = 88.05 (3)°, *V* = 772 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{rönt.}}$  = 1.46 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  = 26.65 cm<sup>-1</sup>.

Ein Einkristall (0.1 × 0.1 × 0.2 mm) wurde auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer bis  $\Theta = 25^\circ$  unter Verwendung monochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung vermessen. Dabei wurden 1302 symmetrieeunabhängige und signifikante [*F* > 3  $\sigma$ (*F*)] Reflexe erhalten. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst, und die Atomlagen (ohne Wasserstoff) wurden anisotrop zunächst bis *R* = 0.087 verfeinert.

In der Differenz-Fourier-Synthese zeigte sich dann zwischen den C- und O-Atomen der Carbonylgruppen noch eine merkliche Elektronendichte, die durch die Annahme statistisch verteilter Ge-Atome zu erklären ist. Der Minimalwert *R* = 0.06 wurde erreicht bei folgender statistischer Besetzung: 80% der Ge- und CO-Lagen entsprechend Abb. 1, je 10% bei Vertauschung von Ge gegen CO. Tab. 1 enthält die Strukturparameter von **1**, Abb. 1. zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls. Die wichtigsten Atomabstände ergeben sich aus Abb. 2.

Verglichen mit den Bindungslängen und Winkeln in η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> sind für das Mn–Cp-System keine auffallenden Abweichungen festzustellen. Die Mn–Ge-Bindung ist mit 231.5(2) pm deutlich kürzer als die bisher bekannten Abstände, z. B. 248.7 pm in Mn(CO)<sub>5</sub>GeH<sub>3</sub><sup>7)</sup> (Elektronenbeugung in Gasphase), 260 pm in Mn(CO)<sub>5</sub>Ge(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>8)</sup> und 243 pm in Mn(CO)<sub>5</sub>GeBr<sub>3</sub><sup>9)</sup>. Die Summe der Kovalenzradien von Ge und Mn sollte eine Bindungslänge von 260 pm erwarten lassen<sup>7)</sup>. Die beobachtete Bindungsverkürzung läßt sich durch Ge–Mn-π-Wechselwirkung deuten (Überlappung besetzter 3d-Orbitale des Mn mit leeren 4d-Orbitalen des Ge).

Tab. 1. Strukturparameter mit Standardabweichungen von 1. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ , [ $U_{ij}$  in Å<sup>2</sup>]

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Mn	0.3309(3)	0.7545(3)	0.7969(2)	0.042(2)	0.063(2)	0.044(2)	0.003(1)	0.004(1)	-0.004(1)
Ge	0.5780(3)	0.5878(3)	0.7354(2)	0.082(2)	0.092(2)	0.085(2)	0.003(2)	-0.006(1)	0.010(1)
C(1)	0.267(2)	0.748(2)	0.659(1)	0.025(8)	0.046(9)	0.045(9)	0.005(8)	0.006(7)	0.002(7)
O(1)	0.225(2)	0.751(2)	0.569(1)	0.084(11)	0.156(17)	0.117(13)	0.005(12)	-0.025(10)	-0.011(10)
C(2)	0.529(1)	0.867(1)	0.745(1)	0.115(14)	0.035(9)	0.036(8)	-0.005(7)	-0.023(8)	0.013(8)
O(2)	0.636(2)	0.957(1)	0.719(1)	0.089(12)	0.151(16)	0.098(12)	-0.031(12)	-0.004(9)	0.048(11)
C(3)	0.232(2)	0.635(2)	0.952(1)	0.085(14)	0.057(12)	0.048(10)	0.010(9)	0.024(9)	-0.010(10)
C(4)	0.070(3)	0.664(2)	0.897(2)	0.049(11)	0.116(19)	0.054(11)	0.006(11)	0.020(9)	-0.008(11)
C(5)	0.050(3)	0.814(2)	0.896(2)	0.071(14)	0.099(17)	0.056(12)	0.008(11)	0.020(10)	0.023(12)
C(6)	0.190(3)	0.872(2)	0.946(2)	0.051(10)	0.075(13)	0.054(11)	-0.016(9)	0.000(8)	-0.005(10)
C(7)	0.307(3)	0.763(2)	0.980(1)	0.055(11)	0.081(14)	0.033(9)	-0.003(9)	0.008(8)	-0.000(10)
C(8)	0.477(3)	0.781(2)	1.039(2)	0.077(14)	0.125(19)	0.083(15)	0.012(13)	-0.028(12)	-0.006(13)
N	0.862(2)	0.765(1)	0.344(1)	0.050(8)	0.064(9)	0.065(8)	0.002(7)	0.010(6)	-0.001(7)
C(11)	0.917(5)	0.624(2)	0.380(3)	0.20(2)	0.09(2)	0.16(3)	-0.00(2)	-0.08(2)	0.04(2)
C(12)	0.822(6)	0.770(4)	0.380(3)	0.26(4)	0.29(5)	0.06(2)	0.03(2)	-0.06(2)	-0.00(3)
C(13)	0.669(4)	0.810(4)	0.417(3)	0.19(3)	0.24(4)	0.20(4)	0.04(3)	0.09(3)	0.13(3)
C(14)	1.027(5)	0.858(4)	0.342(4)	0.35(6)	0.20(4)	0.33(6)	0.07(4)	-0.26(5)	-0.13(4)

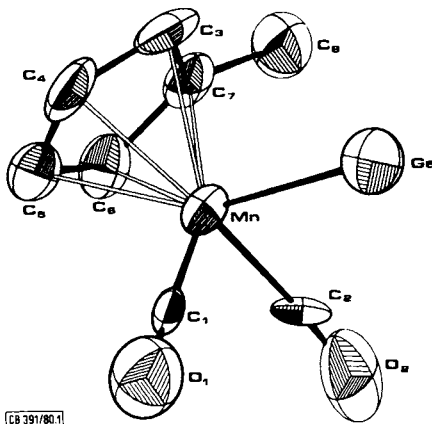


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]^-$  in 1 (ORTEP-Zeichnung)

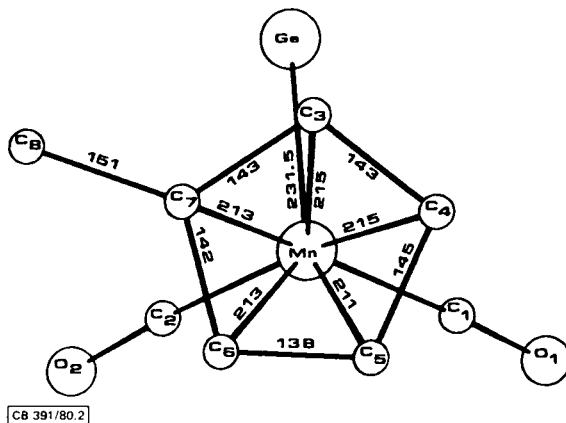


Abb. 2. Bindungsabstände (pm) von  $[\eta\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]^-$  in 1

Von den gemessenen Bindungswinkeln seien nur diejenigen am Mn-Atom mitgeteilt: Ge-Mn-C(1) 89.8(4), Ge-Mn-C(2) 81.5(4), C(1)-Mn-C(2) 92.9(6)°.

## Röntgenstrukturanalyse von 2

Aus einer Hexanlösung erhielt man durch Abkühlen blaßgelbe Kristalle.

Kristalldaten:  $C_8H_7Cl_6Ge_2MnO_2$ , monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 906.0(5)$ ,  $b = 1494.8(14)$ ,  $c = 1313.0(5)$  pm,  $\beta = 99.92(3)^\circ$ ,  $V = 1751 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{rönt.}} = 2.08$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 24.26$  cm<sup>-1</sup>.

Tab. 2. Strukturparameter mit Standardabweichungen von 2. Anisotroper Temperaturfaktor wie in Tab. 1

Atom	x/a	y/b	z/c	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>23</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>12</sub>
Mn	-0.0096(4)	0.1641(3)	0.2563(2)	0.117(3)	0.123(3)	0.055(2)	0.008(2)	0.025(2)	0.046(3)
Ge(1)	-0.1260(3)	0.2356(2)	0.3852(2)	0.089(2)	0.132(2)	0.075(2)	-0.014(2)	0.016(1)	0.040(2)
Ge(2)	0.1751(3)	0.0498(2)	0.2617(2)	0.087(2)	0.097(2)	0.084(2)	-0.008(1)	0.033(1)	0.010(2)
Cl(11)	-0.0471(6)	0.1926(5)	0.5416(4)	0.086(4)	0.147(6)	0.070(3)	-0.011(4)	0.022(3)	-0.005(4)
Cl(12)	-0.3645(12)	0.3767(6)	0.3934(7)	0.247(10)	0.130(7)	0.164(8)	-0.001(6)	0.079(7)	0.062(7)
Cl(13)	-0.3645(8)	0.2166(8)	0.3714(6)	0.085(5)	0.346(14)	0.136(8)	-0.065(8)	0.007(4)	0.064(7)
Cl(21)	0.2834(8)	0.0111(5)	0.4129(5)	0.134(6)	0.141(6)	0.118(5)	0.020(5)	0.004(5)	0.024(5)
Cl(22)	0.0970(9)	-0.0751(5)	0.1902(6)	0.150(6)	0.115(6)	0.149(6)	-0.052(5)	0.029(5)	0.006(5)
Cl(23)	0.3579(9)	0.0818(7)	0.1841(7)	0.132(6)	0.227(10)	0.194(8)	-0.001(7)	0.109(6)	-0.004(6)
C(1)	0.153(3)	0.209(2)	0.341(2)	0.07(2)	0.17(3)	0.09(2)	0.02(2)	0.03(1)	0.01(2)
O(1)	0.249(2)	0.244(1)	0.391(2)	0.11(1)	0.14(2)	0.14(2)	-0.01(1)	0.05(1)	-0.03(1)
C(2)	-0.095(3)	0.073(3)	0.310(2)	0.07(2)	0.22(4)	0.08(2)	-0.04(2)	-0.01(1)	0.06(2)
O(2)	-0.152(2)	0.010(2)	0.346(2)	0.13(2)	0.21(3)	0.17(2)	-0.07(2)	0.08(2)	-0.05(2)
C(3)	0.013(3)	0.162(2)	0.097(1)	0.11(2)	0.18(3)	0.04(1)	-0.00(1)	0.01(1)	-0.02(2)
C(4)	0.064(3)	0.247(2)	0.133(1)	0.32(6)	0.37(7)	0.04(2)	-0.01(3)	-0.01(2)	-0.20(5)
C(5)	-0.057(3)	0.292(2)	0.167(1)	0.44(8)	0.53(10)	0.09(3)	-0.09(4)	-0.09(4)	0.37(8)
C(6)	-0.183(3)	0.234(2)	0.152(1)	0.22(4)	0.26(4)	0.03(2)	-0.01(2)	-0.08(2)	0.05(3)
C(7)	-0.140(3)	0.153(2)	0.108(1)	0.18(4)	0.36(6)	0.02(1)	0.00(2)	-0.03(2)	-0.01(4)
C(8)	-0.260(5)	0.080(3)	0.083(4)	0.24(6)	0.33(7)	0.33(6)	0.13(5)	0.09(5)	-0.08(5)

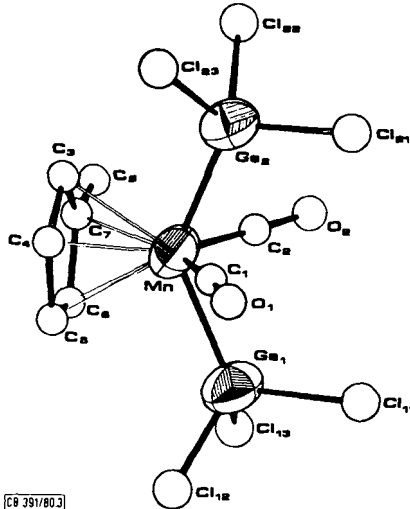


Abb. 3. Molekülstruktur von 2

Ein Einkristall (0.1 × 0.1 × 0.3 mm) wurde, wie vorher beschrieben, bis  $\Theta = 22^\circ$  vermessen und lieferte 1354 Reflexe. Die anisotrope Strukturverfeinerung ergab als abschließenden Wert  $R$

= 0.077 (ohne H-Atome). In Tab. 2 sind die Strukturparameter und in Abb. 3 und 4 die Molekülstruktur mit den wichtigsten Atomabständen wiedergegeben.

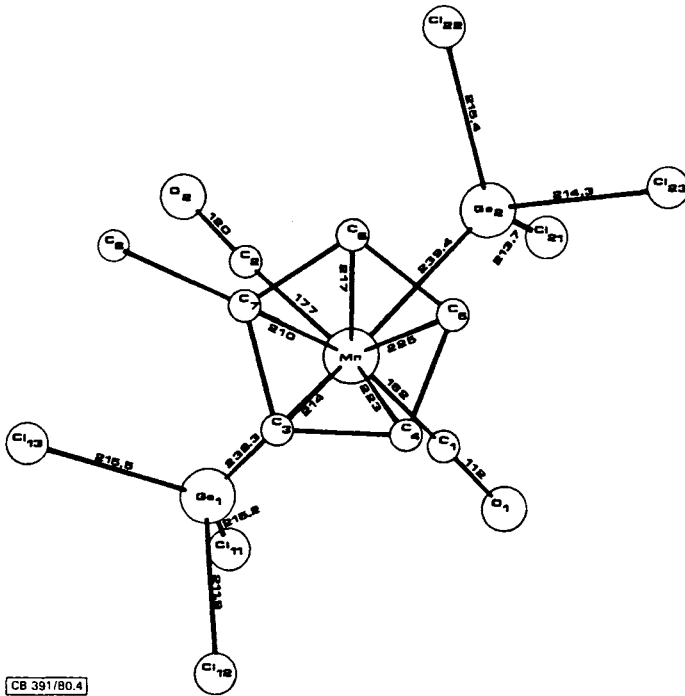


Abb. 4. Bindungsabstände (pm) von 2

Im Molekül besetzt das Mn-Atom das Zentrum einer tetragonalen Pyramide mit dem Methylcyclopentadienyl-Ring an der Spitze. Die Trichlorgermyl- und Carbonyl-Gruppen sind jeweils *trans*-ständig angeordnet.

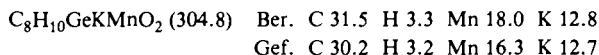
Die Mn – Ge-Abstände mit 239.4(4) bzw. 238.3(4) pm zeigen eine verkürzte Einfachbindung an. Andererseits sind die Ge – Cl-Bindungsabstände (Mittelwert 214.4 pm) im Vergleich zu GeCl<sub>4</sub> (209 pm) vergrößert. Durch Wechselwirkung besetzter Mn-Orbitale mit unbesetzten Ge-Orbitalen resultiert eine erhöhte Elektronendichte am Ge-Atom, die wiederum zu einem größeren Ge – Cl-Abstand führt. Die ideale Tetraedersymmetrie am Germanium ist dabei verzerrt durch eine Aufweitung des Mn – Cl-Winkels auf 115.5° (Mittelwert). Von den weiteren Bindungswinkeln seien genannt: Ge(1) – Mn – Ge(2) 133.7(2), Ge(1) – Mn – C(1) 79.1(8), Ge(1) – Mn – C(2) 77.6(8), Ge(2) – Mn – C(1) 75.9(9), Ge(2) – Mn – C(2) 78.0(7) und C(1) – Mn – C(2) 114.1(11)°.

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung der Kristalle. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

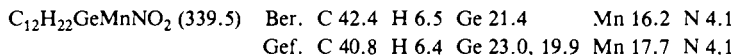
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutz und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. –  $^1H$ -NMR: Bruker WH 90, 90 MHz. – Gernylkalium wurde aus  $GeH_4$  (Firma Matheson Gas Products) und Kalium in 1,2-Dimethoxyethan dargestellt<sup>6)</sup>.

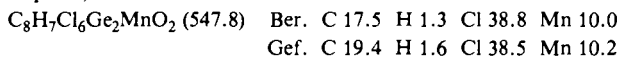
*Kalium-dicarbonyl(germyl)(methylcyclopentadienyl)manganat*,  $K[\eta-CH_3C_5H_4Mn(CO)_2GeH_3]$ : Die Lösung von 2.0 g  $GeH_3K$  (17 mmol) in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan wird unter Rühren bei Raumtemp. zu einer Lösung von 5.5 g  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  (25 mmol) in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan getropft. Nach 4 h wird zur Trockne eingengt und durch zweimaliges Extrahieren mit je 200 ml Hexan das überschüssige  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$  entfernt. Der Rückstand wird anschließend so lange mit Ether extrahiert, bis die Etherlösung fast farblos bleibt. Die Etherextrakte werden vereinigt und zur Trockne eingengt.  $K[CH_3C_5H_4Mn(CO)_2GeH_3]$  fällt dabei in Form eines gelben Kristallbreis an. Durch Ausfällen mit Hexan aus der Etherlösung läßt sich das Salz als hellgelbes pyrophores Pulver isolieren. Ausb. 2.6–3.1 g (50–60%), löslich in Ether, Methylenchlorid, Dimethoxyethan und Wasser, unlöslich in Hexan, Pentan und Toluol. Schmp. ab 150°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu_{GeH}$  2010 w,  $\nu_{CO}$  1925 s, 1885  $cm^{-1}$ .



*Tetramethylammonium-dicarbonyl(germyl)(methylcyclopentadienyl)manganat (1)*: Aus der wäßrigen Lösung der K-Verbindung wird mit  $[(CH_3)_4N]Cl$  das schwerlösliche **1** quantitativ ausgefällt. Gelbe Kristalle, löslich in Methylenchlorid, Dimethoxyethan und Acetonitril, Schmp. ab 170°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu_{CO}$  1900 s, 1850  $cm^{-1}$ ; (Acetonitril)  $\nu_{GeH}$  2070 w,  $\nu_{CO}$  1913 s, 1853  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ ):  $GeH_3$   $\delta = 2.79$  (s),  $CH_3$  1.82 (s),  $C_5H_4$  3.93, 3.94, 4.10.



*Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)bis(trichlorgermyl)mangan (2)*: Eine Lösung von 1.85 g  $K[\eta-CH_3C_5H_4Mn(CO)_2GeH_3]$  (6.1 mmol) in 50 ml Ether wird unter Rühren bei Raumtemp. mit 2 ml  $GeCl_4$  (3.7 g, 17 mmol) in 25 ml Ether versetzt. Nach 60 min wird zur Trockene eingengt. Durch mehrmaliges Extrahieren mit 200 ml Hexan und Abkühlen der Hexanlösung erhält man blaßgelbe Nadeln, Ausb. 1.5 g (2.75 mmol, 45%), gut löslich in Ether, Toluol, Acetonitril und Methylenchlorid, etwas löslich in Hexan und Pentan. Schmp. 155–157°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu_{CO}$  2030 s, 1995  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3$   $\delta = 2.18$  (s),  $C_5H_4$  5.69 und 5.89 (Schwerpunkte zweier Triplets).



<sup>1)</sup> J. D. Cotton und R. M. Peachey, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 727 (1970).

<sup>2)</sup> O. Kahn und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **10**, 137 (1967).

<sup>3)</sup> A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und F. S. Denisov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 1419.

<sup>4)</sup> R. D. George, K. M. Mackay und S. R. Stobart, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1505.

<sup>5)</sup> M. G. Massey, A. J. Park und F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2021 (1963).

<sup>6)</sup> G. Thirase, E. Weiss, H. J. Hennig und H. Lechert, Z. Anorg. Allg. Chem. **417**, 221 (1975).

<sup>7)</sup> D. W. H. Rankin und A. Robertson, J. Organomet. Chem. **85**, 225 (1975).

<sup>8)</sup> Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova und A. N. Nesmeyanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **172**, 15 (1967).

<sup>9)</sup> B. P. Biryukov und Yu. T. Struchkov, Itogi Nauki, Kristalloghim. **7**, 142 (1971).