

## Thioketon-Komplexe durch Insertion des Schwefels von Organyl-isothiocyanaten in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung

Helmut Fischer\* und Robert Märkl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 10. August 1981

(Arylphenylcarben)pentacarbonylwolfram-Komplexe,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**1**) [ $\text{R} = \text{H}$  (**a**),  $\text{OMe}$  (**b**),  $\text{Me}$  (**c**),  $\text{Br}$  (**d**),  $\text{CF}_3$  (**e**)], reagieren mit Organyl-isothiocyanaten,  $\text{R}'\text{-N}=\text{C}=\text{S}$  (**2**) [ $\text{R}' = \text{Me}$  (**a**),  $\text{Et}$  (**b**),  $\text{Ph}$  (**c**)], unter Insertion des Schwefels von **2** in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung von [(Aryl)(phenyl)thioketon]pentacarbonylwolfram-Komplexen,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**3**). Die Verbindungen **3** wurden mit Hilfe von spektroskopischen Methoden charakterisiert.

### Thioketone Complexes via Insertion of Sulfur from Organyl Isothiocyanates into the Metal-Carbene Bond

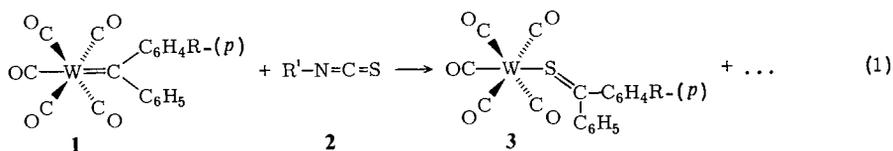
(Arylphenylcarbene)pentacarbonyltungsten complexes,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**1**) [ $\text{R} = \text{H}$  (**a**),  $\text{OMe}$  (**b**),  $\text{Me}$  (**c**),  $\text{Br}$  (**d**),  $\text{CF}_3$  (**e**)], react with organyl isothiocyanates,  $\text{R}'\text{-N}=\text{C}=\text{S}$  (**2**) [ $\text{R}' = \text{Me}$  (**a**),  $\text{Et}$  (**b**),  $\text{Ph}$  (**3c**)], inserting sulfur from **2** into the metal-carbene bond to give (aryl phenyl thioketone)pentacarbonyltungsten complexes,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**3**). The compounds **3** were characterized by spectroscopic means.

Carben-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_5\text{M}(\text{CR}^1\text{R}^2)$  reagieren mit Mehrfachbindungssystemen in vielfältiger Weise. Während man z. B. bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$  mit Diaryl-, Dialkyl- bzw. Alkylacetylenen Tricarbonyl(naphthol)chrom(0)-Komplexe erhält<sup>1)</sup>, erfolgt mit (Dialkylamino)-<sup>2)</sup> bzw. Ethoxyacetylenen<sup>3)</sup> oder Cyanamiden<sup>4)</sup> Einschlebung der Mehrfachbindung ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$  bzw.  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung unter Bildung neuer Carben-Komplexe. Die Reaktionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren wiederum führen unter Abspaltung und Übertragung des Carbenliganden zu Cyclopropanderivaten<sup>5)</sup>, und die Umsetzung mit Ethylvinylether schließlich liefert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen  $\alpha$ -Methoxystyrol bzw. substituierte Cyclopropane<sup>6)</sup>.

Wir untersuchten jetzt das Reaktionsverhalten von (Arylphenylcarben)pentacarbonylwolfram-Komplexen gegenüber einem polaren Heterocumulensystem, Organyl-isothiocyanaten.

### Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Die (Arylphenylcarben)pentacarbonylwolfram-Komplexe **1a–e** reagieren bereits bei Raumtemperatur sowohl in polaren als auch in unpolaren Solventien im Verlauf von zwei bis 10 Stunden mit den Organyl-isothiocyanaten **2a–c** unter Einschlebung des Schwefelatoms in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung. Die Bildung der [(Aryl)(phenyl)thioketon]pentacarbonylwolfram-Komplexe **3a–e** kann gut anhand der Farbänderung der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Blauviolett verfolgt werden.



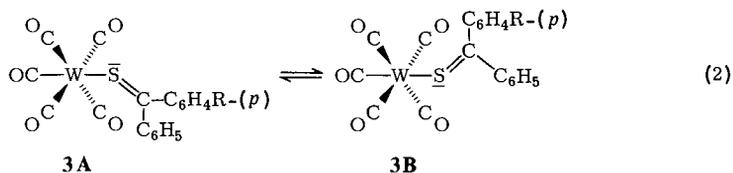
1, 3		a	b	c	d	e	2		
R	H	OMe	Me	Br	CF <sub>3</sub>	R'	Me	Et	Ph

Außerdem läßt sich noch die Bildung geringer Mengen (< 5%) der Pentacarbonyl(isonitril)wolfram-Komplexe,  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CNR}')$ , sowie eines weiteren labilen, nicht isolierten Carbonyl-Komplexes (wahrscheinlich als Produkt der Reaktion von  $\text{R}'\text{NC}$  mit **1** analog Lit.<sup>7)</sup> spektroskopisch nachweisen. Die Entstehung von freiem  $\text{R}'\text{NC}$  in größeren Mengen konnte dagegen nicht beobachtet werden. Die zu **3a** analoge Chrom-Verbindung entsteht bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CPh}_2)$  mit **2b**. Sie wurde spektroskopisch nachgewiesen. Die blauviolettten, fast schwarzen, festen Komplexe **3** (Ausnahme **3c**: Schmp.: 0 bis  $-5^\circ\text{C}$ ) sind bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. In Lösung zersetzen sie sich langsam. Sie sind sowohl in polaren als auch in unpolaren Solventien sehr gut löslich.

Die IR-Spektren von **3b** – **e** (**3a** wurde bereits mehrfach beschrieben, vgl. Lit.<sup>8)</sup>) zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Absorptionen (Tab. 1). Die für  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie formal IR-verbotene  $\text{B}_1$ -Bande besitzt jedoch nur sehr geringe Intensität. In der Reihe von **3e** zu **3b** hin werden die Absorptionen gleicher Rasse (besonders stark die  $\text{A}_1$ -Bande) entsprechend zunehmender Donorfähigkeit des Thioketon-Liganden nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande. Wie ein Vergleich mit den Spektren der Ausgangsverbindungen **1** zeigt, kommen jedoch für die  $\text{C}=\text{S}$ -Streckschwingungen nur zwei Absorptionen in Frage: eine bei  $1280 - 1295 \text{ cm}^{-1}$  und eine bei  $1218 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ . Eine eindeutige Festlegung ist allerdings im Augenblick noch nicht möglich.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $\delta$ -Werte, int. TMS) beobachtet man bei Raumtemperatur für **3b** jeweils ein Dublett bei  $\delta = 7.07$  und bei  $7.74$  ( $J = 9 \text{ Hz}$ , Protonen des MeO-substituierten Rings), ein Multipllett bei  $7.6$  sowie ein Singulett bei  $3.95$  ( $\text{OCH}_3$ ) der relativen Intensitäten 2:2:5:3, für **3c** ein Multipllett bei  $\delta = 7.5$  ( $9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$ ) und ein Singulett bei  $2.39$  ( $3, \text{CH}_3$ ), für **3d** ein Multipllett bei  $\delta = 7.8$  sowie für **3e** zwei Multiplletts bei  $\delta = 7.9$  ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ) und  $7.6$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) der relativen Intensitäten 4:5. Das Vorliegen nur eines  $\text{CH}_3$ -Signals in **3b** und **3c** deutet auf eine rasche gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren **3A** und **3B** bei Raumtemperatur hin [Gl. (2)]. (Wie eine an  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{S}=\text{CMe}_2)$  durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, ist der Thioketon-Ligand über eines der beiden freien Elektronenpaare am Schwefel an das Zentralmetall gebunden:  $\text{Cr}-\text{S}-\text{C}$ -Winkel  $120.8(4)^\circ$ <sup>9)</sup>).

Im Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3c** sind die beiden Isomeren **3A** und **3B** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) ab ca.  $-80^\circ\text{C}$  beobachtbar: die Methylresonanz spaltet in zwei Signale bei  $\delta = 2.46$  und  $2.35$  (ungefähre relative Intensitäten 1:3) auf.



Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der C=S-Kohlenstoffatome erscheinen zwischen  $\delta = 227.7$  und  $230.1$  (Tab. 1). Sie sind damit gegenüber denjenigen im freien Liganden geringfügig nach höherem Feld verschoben ( $236.3$  in  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{S})\text{Ph}$  und  $237.3$  in  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{S})\text{Ph}^{10}$ ).

In den Massenspektren von **3b**, **3c** und **3e** beobachtet man jeweils den Molekülpeak sowie die sukzessive Abspaltung von zwei, drei und fünf Carbonyl-Liganden.

Tab. 1.  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe **3b**–**e** in Methylcyclohexan (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und CO-Kraftkonstanten (in N/m) sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  ( $\delta$ -Werte rel.  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\delta = 205.1$ )

a) IR

Komplex	$\nu(\text{CO})^{\text{a)}$			$A_1^1$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c'$
	$A_1^2$	$B_1$	E						
<b>3b</b>	2070	1986	1951	1932	1523	1596	58	30	28
<b>3c</b>	2070	1987	1953	1935	1527	1599	57	30	27
<b>3d</b>	2070	1990	1955	1940	1537	1601	57	29	28
<b>3e</b>	2072	1991	1956	1945	1545	1603	57	29	28

b)  $^{13}\text{C}$ -NMR<sup>b)</sup>

	$\text{CO}_{\text{trans}}$	$\text{CO}_{\text{cis}}$	C=S	C'	C''	$\text{C}_{\text{Aromat}}$				$\text{CH}_3$	
<b>3b</b>	201.8	196.8	228.9	139.6	146.7	165.6, 132.8, 132.0, 129.1, 114.8					55.8
<b>3c</b>	201.1	196.0	230.1	144.5	146.0	143.3, 131.9, 129.2, 128.5					20.5
<b>3d</b>	201.7	196.4	228.9	146.2	145.3	133.1, 132.4, 130.9, 129.3, 127.6					
<b>3e<sup>c)</sup></b>	201.3	195.7	227.7	149.4	145.4	133.4, 130.8, 128.8, 125.8					

a) Rel. Intensitäten:  $A_1^2(\text{m})$ ,  $B_1(\text{vvw})$ , E(vs),  $A_1^1(\text{s})$ . – b) C' = C-1-Atom des *p*-substituierten Rings; C'' = C-1-Atom des unsubstituierten Rings. – c)  $\text{CF}_3$ -Resonanz nicht beobachtet.

Tab. 2. UV-VIS-Absorptionen (in nm) der Komplexe **3b**–**e** in Hexan (lg  $\epsilon$  in Klammern)

Komplex	$\lambda_{\text{max}}$ (lg $\epsilon$ )					
<b>3b</b>	550 (4.25),	355 (4.26),	315 sh (3.57),	243 (4.68),	224 (4.74)	
<b>3c</b>	549 (4.21),	372 (3.43),	331 (4.18),	312 (4.05),	248 (4.60),	225 (4.71)
<b>3d</b>	560 (4.18),	375 sh,	330 (4.11),	315 (4.62),	228 (4.63)	
<b>3e</b>	559 (4.22),	367 sh,	322 (4.05),	289 (4.12),	244 (4.63),	223 (4.68)

Die Verbindungen **3** sind in Lösung intensiv blau. Das erste Absorptionsmaximum (Tab. 2) liegt zwischen 549 und 560 nm ( $\epsilon = 15000 - 17600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). In den nicht komplexierten, monomeren Bisarylthioketonen erscheint das erste Maximum, das einem  $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet wird, mit wesentlich geringerer Intensität bei etwas längeren Wellen, z. B. für 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(S)Ph in Benzol bei 591.2 nm ( $\lg \epsilon = 2.25$ )<sup>11a)</sup> und in Ethanol bei 580 nm ( $\lg \epsilon = 2.24$ )<sup>11b)</sup>. Die hohe Intensität dieser Absorption in den Komplexen **3** spricht dafür, daß es sich primär um einen „Charge-transfer“-Übergang handelt, der die  $n-\pi^*$ -Absorption des Thioketon-Liganden überdeckt.

## Diskussion

Bisher wurden einkernige Thioketon-Komplexe von Metallen der 6. Nebengruppe durch Umsetzung von freiem bzw. intermediär gebildetem Thioketon mit  $(\text{CO})_5\text{M}(\text{OCMe}_2)$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>8b)</sup>,  $[(\text{CO})_{10}\text{W}_2]^{2-}$ ,  $[(\text{CO})_6\text{M}_2\text{Cl}_3]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>8c,12)</sup> bzw.  $(\text{CO})_6\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (auf photochemischem Wege)<sup>8a)</sup> dargestellt. Die Einschlebung von Schwefel in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung stellt somit eine neue Variante für die Synthese von Verbindungen des Typs **3** dar. Diese Thioketon-Komplexe reagieren mit Nucleophilen unter Verdrängung des Thioketon-Liganden<sup>8b)</sup>. Ein früherer Versuch, **3a** durch Entschwefelung mit  $\text{PPh}_3$  bzw. auf photochemischem Weg in den Carben-Komplex **1a** überzuführen, war daher erfolglos<sup>8a)</sup>.

Aus der kinetischen Untersuchung der Umsetzung der Verbindungen **1** mit **2** folgt, daß im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein nucleophiler Angriff von  $\text{R}'\text{NCS}$  am Carbenkohlenstoff von **1** erfolgt<sup>13)</sup>. Das „Addukt“ reagiert dann in schnellen Folgeschritten hauptsächlich unter formaler „ $\text{R}'\text{NC}$ “-Eliminierung zu den Komplexen **3** und nur in sehr geringem Ausmaß unter Thioketon-Abspaltung zu  $(\text{CO})_5\text{WCNR}'$  ab. Ungewöhnlich ist dabei die mit einem  $\text{C}=\text{S}$ -Bindungsbruch und der „ $\text{R}'\text{NC}$ “-Eliminierung verbundene Addition des Schwefels von **2** an einen Metallkomplex, während der umgekehrte Vorgang (Koordination des  $\text{R}'\text{NC}$ -Teils von **2** unter Substitution eines Liganden) bereits mehrfach beobachtet wurde, so z. B. bei der Reaktion von **2a** mit  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{NCMe})$ <sup>14)</sup> und von **2c** mit  $(\text{CO})_6\text{Mo}$  oder  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>15)</sup>. Auch die Umsetzung von **2a** mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ <sup>16)</sup> oder neutralen basischen Metallkomplexen wie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Co}(\text{PMe}_3)_2$ <sup>17)</sup> oder  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ <sup>18)</sup> führt unter Abspaltung des Schwefels als  $\text{Na}_2\text{S}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{PS}$  zu Isonitril-Komplexen. Im Gegensatz zur Reaktion von Gl. (1) dürfte hier jedoch im ersten Schritt ein *elektrophiler* Angriff von  $\text{MeNCS}$  am Metallkomplex erfolgen. Eine intramolekulare Kombination beider Reaktionsweisen (Isonitril-Komplex-Bildung und Insertion) schließlich findet man bei der Bildung von (Isonitril)(dithiocarbonimidato)-Komplexen,  $(\text{PhNC})(\text{PhNCS}_2)\text{ML}_n$ , aus z. B.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ <sup>19)</sup>,  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ ,  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Ru}$ <sup>20)</sup> oder  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}(\text{S}=\text{PPh}_2)$ <sup>21)</sup> und **2c**.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.063–0.2 mm, Fa. Merck)  $N_2$ -gesättigt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte unter  $N_2$  in abgeschmolzenen Kapillaren; die Werte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. –  $^1H$ -NMR: Jeol PMX-60. –  $^{13}C$ -NMR: Jeol FX 60. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – UV-VIS: Cary 17 D. – Die Komplexe **1a**<sup>22)</sup>, **1b**<sup>23)</sup>, **1c**<sup>22b)</sup>, **1d**<sup>23)</sup> und **1e**<sup>22b)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt, die Organyl-isothiocyanate waren Handelsprodukte: **2a** (Fluka), **2b** und **2c** (Merck, Darmstadt).

Die Verbindung **3a** wurde bereits mehrfach beschrieben<sup>8)</sup>. Sie wurde daher nicht isoliert, sondern nur auf spektroskopischem Weg identifiziert.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **3b–e**

2.0 mmol **1b–e** und 3.0 mmol **2a** bzw. **2b** in 30 ml Pentan werden 6 h (**1b**), 2 h (**1c**), 1 h (**1d**) bzw. 30 min (**1e**) bei Raumtemp. gerührt. Im Verlauf der Umsetzung färbt sich die dunkelrote Lösung blauviolett. Sie wird über Kieselgel bei  $-20^\circ C$  zunächst mit Pentan und dann mit  $CH_2Cl_2$ /Pentan-Gemischen mit steigendem  $CH_2Cl_2$ -Gehalt (bis max. 10%) chromatographiert. Die vorauslaufende gelbe Zone wird verworfen und die blauviolette Zone aufgefangen. Nach Abziehen des Solvens i. Hochvak. bei  $-10^\circ C$  wird der blauschwarze Rückstand noch mehrmals aus jeweils 5 ml Pentan umkristallisiert. Bei Verwendung von **2c** an Stelle von **2a** oder **2b** sind die Reaktionszeiten um den Faktor 6 länger.

*Pentacarbonyl*[(4-methoxyphenyl)(phenyl)thioketon]wolfram (**3b**): Blauschwarze, grün schillernde Kristalle, Schmp.  $72–73^\circ C$  (Lit.<sup>8c)</sup>  $86–88^\circ C$ ), Ausb. 36% (bez. auf **1b**).

$C_{19}H_{12}O_6SW$  (552.2) Ber. C 41.33 H 2.19 O 17.38 W 33.29  
Gef. C 41.61 H 2.50 O 17.27 W 33.27  
Molmasse 552 (MS, bez. auf  $^{184}W$ )

*Pentacarbonyl*[(4-methylphenyl)(phenyl)thioketon]wolfram (**3c**): Bei Raumtemp. blauschwarzes Öl, Ausb. 53% (bez. auf **1c**).

$C_{19}H_{12}O_5SW$  (536.2) Ber. C 42.56 H 2.25 O 14.92 W 34.29  
Gef. C 42.38 H 2.39 O 14.95 W 34.58  
Molmasse 536 (MS, bez. auf  $^{184}W$ )

[(4-Bromphenyl)(phenyl)thioketon]pentacarbonylwolfram (**3d**): Blauschwarze Kristalle, Schmp.  $44–46^\circ C$ , Ausb. 34% (bez. auf **1d**).

$C_{18}H_9BrO_5SW$  (601.1) Ber. C 35.97 H 1.51 O 13.31 W 30.59  
Gef. C 35.64 H 1.44 O 13.20 W 30.99

*Pentacarbonyl*[(phenyl)[4-(trifluormethyl)phenyl]thioketon]wolfram (**3e**): Blauschwarze Kristalle, Schmp.  $77–78^\circ C$ , Ausb. 49% (bez. auf **1e**).

$C_{19}H_9F_3O_5SW$  (590.2) Ber. C 38.67 H 1.54 W 31.15  
Gef. C 38.82 H 1.64 W 31.21 Molmasse 590 (MS, bez. auf  $^{184}W$ )

<sup>1)</sup> K. H. Dötz, Angew. Chem. **87**, 672 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 644 (1975); K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, Chem. Ber. **109**, 2033 (1976); K. H. Dötz und R. Dietz, ebenda **110**, 1555 (1977).

<sup>2)</sup> K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975); K. H. Dötz, Chem. Ber. **110**, 78 (1977).

- 3) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman und C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7282 (1979).
- 4) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.* **93**, 482 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 461 (1981); H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.* **114**, 3412 (1981).
- 5) E. O. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **103**, 1273 (1970); K. H. Dötz und E. O. Fischer, ebenda **105**, 1356 (1972).
- 6) E. O. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **105**, 3966 (1972).
- 7) R. Aumann und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968); C. G. Kreiter und R. Aumann, ebenda **111**, 1223 (1978).
- 8) <sup>8a)</sup> J. A. Gladysz und R. W. Avakian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **5**, 247 (1975). – <sup>8b)</sup> R. G. W. Gingerich und R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **132**, 377 (1977). – <sup>8c)</sup> H. Alper und H.-N. Paik, *J. Organomet. Chem.* **155**, 47 (1978).
- 9) B. A. Karcher und R. A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.* **132**, 387 (1977).
- 10) B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87**, 223 (1978).
- 11) <sup>11a)</sup> W. A. Lees und A. Burawoy, *Tetrahedron* **20**, 1533 (1964). – <sup>11b)</sup> P. Brocklehurst und A. Burawoy, *Tetrahedron* **10**, 118 (1960).
- 12) H. Alper und R. Sachdeva, *J. Organomet. Chem.* **169**, 63 (1979).
- 13) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 14) R. Goddard, S. O. Killops, S. A. R. Knox und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1255.
- 15) T. A. Manuel, *Inorg. Chem.* **3**, 1703 (1964).
- 16) W. P. Fehlhammer und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **191**, 153 (1980).
- 17) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **209**, 197 (1981).
- 18) H. Werner und B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* **209**, 211 (1981).
- 19) F. L. Bowden, R. Giles und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 578.
- 20) R. O. Harris, J. Powell, A. Walker und P. V. Yanoff, *J. Organomet. Chem.* **141**, 217 (1977).
- 21) D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192**, 115 (1980).
- 22) <sup>22a)</sup> C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2127 (1977). – <sup>22b)</sup> E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 656 (1977).
- 23) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **197**, 303 (1980).

[296/81]