

Neue Organometall-Imide des Molybdäns und Wolframs – die direkte Einführung der Cyclopentadienyl-Gruppe durch Maskierung der hohen Oxidationsstufe

Jörg Sundermeyer

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

Eingegangen am 10. April 1991

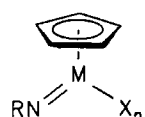
Key Words: Imido ligands / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Organometallic Imido Complexes – Higher Valent Derivatives of the d-Metal Acids, 1. – New Organometallic Imido Complexes of Molybdenum and Tungsten – Direct Introduction of the Cyclopentadienyl Group by Masking the High-Oxidation State

The molybdenum(VI) bis(*tert*-butylimido) complex $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$ is converted into the novel organomolybdenum(VI) derivative $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (**1**) in excellent yield. The prep-

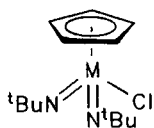
aration of the pyridine complex $\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2\text{py}_2$ (**2**) provides a convenient starting material for an effective synthesis of the related complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}$ (**4**).

Das Interesse an Übergangsmetall-Imido-Komplexen ist in den letzten Jahren stark angestiegen. Spezies mit Metall–Stickstoff-Mehrfachbindungen $[\text{M}=\text{NR}]$ oder verbrückenden $[\text{M}-\text{NR}-\text{M}]$ -Einheiten werden als reaktive Zwischenstufen bei enzymatischen¹⁾ wie auch industriellen Prozessen²⁾ angenommen, so beispielsweise bei der technisch wichtigen Ammonoxidation des Propens am Bismutmolybdat-Kontakt (SOHIO-Prozeß). Anwendung in der präparativen organischen Chemie hat weiterhin eine homogenkatalytische Version der Ammonoxidation³⁾ sowie die Aminierung von Allylalkoholen zu isomeren Allylaminen⁴⁾ gefunden. Auch bei der homogenkatalytischen Olefinmetathese mittels Molybdän- und Wolfram-Alkylen-Komplexen hat sich gezeigt, daß die Aktivität dieser Katalysatoren durch Organoimido-Coliganden um ein Vielfaches gesteigert werden kann⁵⁾. Als Forschungsmotiv sei abschließend die Synthese flüchtiger Derivate der Metallimide als Vorstufen für Metallnitrid- oder -carbonitrid-Beschichtungen nach dem MOCVD-Verfahren genannt.



Typ A

Metall mit d^0 -Elektronenkonfiguration
n anionische Liganden X



Typ B

M = Mo, W

Erste Erkenntnisse bezüglich der Synthese von Halbsandwich-Komplexen mit der kleinsten gemeinsamen Struktureinheit A sind in der Literatur für die Übergangsmetalle Vanadin⁶⁾, Niob⁷⁾, Tantal⁸⁾ sowie erst kürzlich für Chrom⁹⁾ und Rhenium¹⁰⁾ zu finden. Einen Monohydrazido-Komplex des Wolframs von Schrock et al. ausgenommen¹¹⁾, fehlen unseres Wissens bis heute Angaben zur

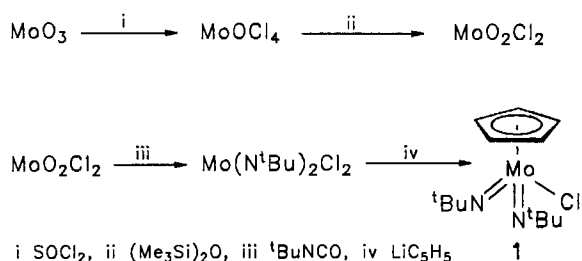
Synthese von Halbsandwich-Komplexen des Molybdäns und Wolframs vom Typ B. Dieses nahmen wir zum Anlaß, nach einer Synthese der Grundkörper B zu suchen.

Eine direkte und damit wirtschaftliche Synthese von Monocyclopentadienyl-Derivaten der V.–VII. Nebengruppe ausgehend von d^0 -Metallchloriden oder -oxochloriden und NaC_5H_5 oder LiC_5H_5 ist in der Regel nicht möglich, da C_5R_5 -übertragende Reagenzien mit ausgeprägt carbanionischem Charakter zu einer Reduktion der d^0 -Metallspezies führen¹²⁾. Wie wir jetzt fanden, kann diese insbesondere für den Einsatz der Oxochloride MO_2Cl_2 und MOCl_4 (M = Mo, W) ungünstige Situation jedoch umgangen werden, indem die analogen Organoimido-Derivate eingesetzt werden. Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$ (M = Mo, W) oder ihre Pyridin-Addukte lassen sich in hervorragender Ausbeute mit NaC_5H_5 oder LiC_5H_5 in die entsprechenden Halbsandwich-Komplexe überführen. Der Ersatz zweier Oxo-Funktionen durch die vergleichsweise stärker σ, π -basischen Imido-Funktionen führt zu einer weitgehenden Kompensation der Lewis-Acidität des Komplexes, zu einer Verringerung der Elektrophilie des Metallzentrums und damit zu einer Stabilisierung der formal hohen Oxidationsstufe gegen Reduktion. Der Begriff „Maskierung der Oxidationsstufe“ scheint angebracht, da die Imido-Funktionen nach Einführung der C_5R_5 -Gruppe hydrolytisch sehr leicht in entsprechende Oxo-Funktionen übergeführt werden können¹³⁾. Konzeptionell ähnliche Synthesestrategien führten bereits zur Synthese der Methylmolybdän(VI)- und Methylwolfram(VI)-Komplexe vom Typ $[\text{M}(\text{NtBu})(\mu\text{-NtBu})(\text{CH}_3)_2]_2$ durch Nugent¹⁴⁾ und zur stabilen σ -Organochrom(VI)-Verbindung $\text{Me}_2\text{Cr}(\text{NtBu})_2$ durch die Arbeitsgruppe um Wilkinson¹⁵⁾ sowie kürzlich zu den weniger stabilen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Chrom(VI)-Komplexen durch Schaverien et al.⁹⁾.

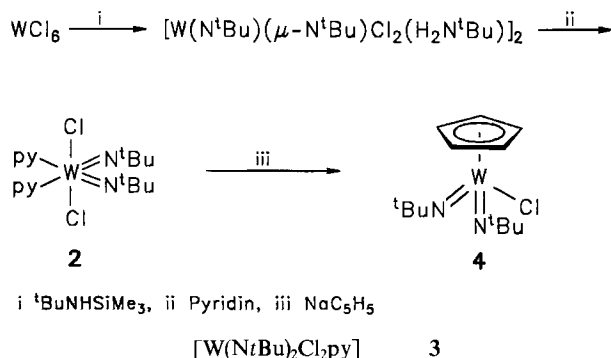
Beschreibung der Versuche

Der bei der Synthese eingesetzte Bis(*tert*-butylimido)-Komplex $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$ wurde durch dreistufige Reaktion, ausgehend von MoO_3 und Na_2MoO_4 , synthetisiert, wobei literaturbekannte Verfahren in leicht modifizierter Ausführung kombiniert wurden^{16–18)}.

Als bestes Reagens für die Übertragung der C_5H_5 -Gruppe hat sich LiC_5H_5 in einer Ether/THF-Mischung bei $-70^\circ C$ bewährt. Nach Aufarbeitung läßt sich der Komplex **1** in dunkelroten Prismen aus Pentan kristallisieren. Aus den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geht die η^5 -Koordination der C_5H_5 -Gruppe und die Äquivalenz der beiden *tert*-Butylimido-Funktionen hervor. Die thermische Stabilität von **1** ist größer als die der analogen Chrom(VI)-Verbindung⁹⁾. Um einiges höher ist auch die für **1** erzielte Ausbeute von 89%.



Die Schlüsselsubstanz für eine ergiebige Synthese des homologen Wolfram(VI)-Komplexes mußte erst gefunden werden. Eine koordinationspolymere Verbindung $W(N^tBu)_2Cl_2$ ist unseres Wissens bis heute noch nicht isoliert worden, wohl aber deren Addukte mit Elektronenpaar-Donor-Liganden¹⁹⁾. Erste Versuche der Umsetzung des von Nielson als Dimer beschriebenen Trimethylphosphan-Komplexes $[W(N^tBu)(\mu-N^tBu)Cl_2(PMe_3)]_2$ ¹⁹⁾ mit LiC_5H_5 oder NaC_5H_5 ergaben ölig anfallende Produktgemische. Erfolg brachte die Überführung des aus WCl_6 und tBuNHSiMe_3 erhaltenen Amin-Adduktes $[W(N^tBu)(\mu-N^tBu)Cl_2(H_2N^tBu)]_2$ ¹⁹⁾ in den monomeren Bis(pyridin)-Komplex **2** durch Reaktion mit sechs Äquivalenten Pyridin. Die denkbare Dehydrohalogenierung des Amin-Komplexes zu einem Amido-Komplex stellt keine bedeutende Konkurrenzreaktion dar. Den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zufolge läßt sich als einziges Beiprodukt noch **3** spektroskopisch nachweisen.



Durch Umsetzung von **2** (oder aber des Komplexes **3**) mit dem vergleichsweise zu LiC_5H_5 etwas stärker basischen NaC_5H_5 läßt sich mit 81% Ausbeute der homologe Bis(*tert*-butylimido)wolfram(VI)-Komplex **4** synthetisieren. Bei dem Austausch eines Chloro-Liganden gegen den organischen Substituenten C_5H_5 geht die ursprüngliche Lewis-Acidität des Startkomplexes weitgehend verloren. Spektroskopisch läßt sich diese Aussage auch durch einen Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten belegen. Da die Entschirmung des quartären C-Atoms der *tert*-Butylimido-Funktion direkt abhängig ist von der Lewis-Acidität des Metallzentrums, kann die Differenz $\Delta\delta$ der ^{13}C -Resonanzen des quartären und der primären C-Atome als ein Maß für die Elektronendichte am Metall angenommen werden²⁰⁾. Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, nimmt die Metall-Lewis-Acidität bei der Substitution eines Chloro-Liganden durch die 6-Elektronen-Donor-

Funktion $[C_5H_5]^-$ deutlich ab. Andererseits läßt sich qualitativ abschätzen, daß die Metall-Lewis-Acidität in Verbindung **2** durch den Donor-Charakter eines Chloro-Liganden und zusätzlich zweier Pyridin-Liganden nur annähernd so gut kompensiert wird, wie durch eine Cyclopentadienyl-Gruppe in Komplex **4**.

Tab. 1. Charakteristische ^{13}C -NMR-Resonanzen (δ -Werte) der Komplexe **1**–**4** ($CDCl_3$, $25^\circ C$)

	(NCCH ₃)	(NCCH ₃)	$\Delta\delta$
$Mo(N^tBu)_2Cl_2$ ¹⁸⁾	74.13	30.11	44.02
$(\eta^5-C_5H_5)Mo(N^tBu)_2Cl$ (1)	71.02	30.20	40.82
$W(N^tBu)_2Cl_2py_2$ (2)	67.70	31.06	36.64
$W(N^tBu)_2Cl_2py$ (3)	69.52	31.65	37.87
$(\eta^5-C_5H_5)W(N^tBu)_2Cl$ (4)	67.35	31.58	35.77

Das Gelingen des aufgezeigten Syntheseweges hängt sehr stark von den sterischen, insbesondere aber elektronischen Eigenschaften der *tert*-Butylimido-Liganden ab. Versuche, auf analoge Weise das von uns synthetisierte Koordinationspolymer $W(NR)_2Cl_2$ ($R = SO_2Ph$)²¹⁾ als lösliches Bis(pyridin)-Addukt in einen Bis(*N*-phenylsulfonyl)imido-substituierten Halbsandwich-Komplex zu überführen, scheiterten. Bei der Reaktion mit LiC_5H_5 wurde bereits bei tiefer Temperatur Reduktion zu unlöslichen Produkten beobachtet. Diese führen wir in erster Linie auf die wesentlich geringere σ, π -Donor-Fähigkeit des $[NSO_2Ph]^2-$ -Liganden verglichen mit $[N^tBu]^2-$ zurück.

Die hier beschriebenen Halbsandwich-Komplexe des sechswertigen Molybdäns und Wolframs eignen sich für eine variationsreiche metallorganische Folgechemie an den beiden reaktiven Bindungen $M-Cl$ und $M=NR$. Alkylierungs-Reaktionen mit Organolithium-Verbindungen verlaufen in der Regel ohne Reduktion des Metallzentrums und nahezu quantitativ. Hierüber werden wir demnächst berichten¹³⁾.

Herrn Prof. Dr. Helmut Werner möchte ich für die großzügige Förderung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Würzburg für die finanzielle Unterstützung danken. Die Firma H. C. Starck förderte diese Arbeit in dankenswerter Weise durch eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Schutzgas-Atmosphäre von trockenem Argon ($P_{4O_{10}}$) durchgeführt. Die Standard-Schlenk-Gefäße wurden im Vakuum (10^{-2} mbar) ausgeheizt und Lösungsmittel nach üblichen Methoden getrocknet und frisch destilliert. — Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in verschlossenen Kapillaren (Büchi-SMP 20) oder durch Differential-Thermoanalyse (DuPont 9000) bestimmt. — IR (Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Fenstern): Perkin-Elmer 283. — 1H -NMR: Jeol FX 90 Q. — ^{13}C -NMR: Jeol FX 90 Q oder Bruker AC 200. — EI-MS: Finnigan MAT 90. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

Bis(tert-butylimido)chloro(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(VI) (**1**): 3.60 g (50 mmol) LiC_5H_5 werden in einer Mischung von 50 ml Ether und 50 ml THF gelöst. Bei $-70^\circ C$ werden unter Argon 14.8 g (48 mmol) festes $Mo(N^tBu)_2Cl_2$ zugegeben, und die Reaktionsmischung wird innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach 6 h bei Raumtemp. wird die rote Lösung im Vakuum vollständig eingedampft und das verbleibende Öl in 120 ml *n*-Hexan aufgenommen. $LiCl$ wird durch Filtration über ausgeheiztes Celite

abgetrennt und das auf 40 ml eingeeengte Filtrat bei -30°C der Kristallisation überlassen. Die dunkelroten Prismen werden mit wenig *n*-Pentan bei -30°C gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausb. 14.5 g (89%), Schmp. 71°C . — IR: $\tilde{\nu} = 3090\text{ cm}^{-1}$ s $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$, 1453 st, 1418 s, 1355 st, 1246 sst, 1214 sst, 1207 sst $\nu(\text{Mo}=\text{NC})$, 1111 m, 1020 m, 992 m, 844 s, 834 s, 812 st, 794 sst, 782 m, 589 m, 540 m, 459 m, 374 s $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$. — $^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.27$ (s, 18H, *NtBu*), 6.25 (s, 5H, C_5H_5). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 30.20$ (s, NCCH_3), 71.02 (s, NCCH_3), 108.49 (s, C_5H_5). — EI-MS: m/z (%) = 340 [M^+] (20), 325 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (76), 269 [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$] (100), 213 [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (48).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClMoN}_2$ (338.7) Ber. C 46.10 H 6.84 N 8.27
Gef. C 46.02 H 7.02 N 8.31

Bis(tert-butylimido)dichlorobis(pyridin)wolfram(VI) (2): 14.1 g (15 mmol) $[\text{W}(\text{NtBu})(\mu\text{-NtBu})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{NtBu})_2]$ werden in 80 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemp. 7.12 g (90 mmol) Pyridin hinzugefügt. Nach 3 h bei Raumtemp. wird die Reaktionsmischung im Vakuum auf 40 ml eingeeengt, mit 25 ml *n*-Hexan versetzt, und Spuren unlöslicher Anteile werden durch Filtration über Celite abgetrennt. Beim Einengen des Filtrates auf 25 ml kristallisiert 2 in Form orangegelber Nadeln aus. Die Ausfällung wird nach erneuter Zugabe von 50 ml *n*-Hexan und Abkühlen auf -30°C vervollständigt. Das Produkt wird abfiltriert, mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausb. 15.3 g (92%), Schmp. 138°C . — IR: $\tilde{\nu} = 3066\text{ cm}^{-1}$ s, 3054 s $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$, 1636 s, 1603 sst, 1573 st sh, 1489 sst, 1377 m, 1355 st, 1287 st, 1246 sst $\nu(\text{W}=\text{NC})$, 1222 st, 1212 st, 1153 m, 1139 s, 1072 st, 1039 st, 1021 s, 1006 st, 798 m, 763 st, 759 st, 699 sst, 623 m, 597 m, 561 m, 477 m, 433 m, 350 s $\nu(\text{W}-\text{Cl})$. — $^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.39$ (s, 18H, *NtBu*), 7.21–7.67 (m, 4H, $\beta\text{-H}$), 7.67–7.75 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$), 8.88–8.97 (m, 4H, $\alpha\text{-H}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.49 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 31.06$ (NCCH_3), 67.70 (NCCH_3), 123.50 (C- β), 137.26 (C- γ), 151.54 (C- α).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{W}$ (555.2) Ber. C 38.94 H 5.08 N 10.09
Gef. C 38.61 H 5.19 N 9.87

Bis(tert-butylimido)dichloro(pyridin)wolfram(VI) (3): Wird 2 längere Zeit bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar von Lösungsmittelspuren befreit; so läßt sich in dem auf diese Weise getrockneten Produkt auch das Mono(pyridin)-Addukt 3 im Gemisch mit 2 spektroskopisch nachweisen. — $^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.41$ (s, 18H, *NtBu*), 7.21–7.67 (m, 2H, $\beta\text{-H}$), 7.67–7.75 (m, 1H, $\gamma\text{-H}$), 8.88–8.97 (m, 2H, $\alpha\text{-H}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.49 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 31.65$ (NCCH_3), 69.52 (NCCH_3), 125.82 (C- β), 139.71 (C- γ), 153.30 (C- α).

Bis(tert-butylimido)chloro(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram(VI) (4): 1.76 g (20 mmol) NaC_5H_5 werden in einer Mischung von 50 ml Ether und 50 ml THF gelöst. Bei -70°C werden unter Argon 11.1 g (20 mmol) festes 2 dazugegeben, und die Mischung wird innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach 4 h bei Raumtemp. und 1 h bei 50°C wird die orangefarbene Reaktionslösung im Vakuum vollständig eingedampft und das verbleibende Öl in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen. NaCl wird durch Filtration über ausgeheiztes Celite abgetrennt und das auf 30 ml eingeeengte Filtrat bei -30°C der Kristallisation überlassen. Die dunkelgelben Kristalle werden mit wenig *n*-Pentan bei -30°C gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausb. 6.91 g (81%), Schmp. 52°C . — IR: $\tilde{\nu} = 3087\text{ cm}^{-1}$ s $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$, 1454 st, 1422 s, 1353 st, 1282 sst, 1240 sst $\nu(\text{W}=\text{NC})$, 1213 sst, 1138 m, 1020 m, 996 m, 848 m, 837 s, 825 st,

797 sst, 570 m, 543 m, 468 m, 320 s $\nu(\text{W}-\text{Cl})$. — $^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.23$ (s, 18H, *NtBu*), 6.30 (s, 5H, C_5H_5). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.49 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 31.58$ (NCCH_3), 67.35 (NCCH_3), 107.90 (C_5H_5). — EI-MS: m/z (%) = 426 [M^+] (13), 411 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100), 355 [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$] (72), 299 [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (40).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{W}$ (426.6) Ber. C 36.60 H 5.43 N 6.56
Gef. C 36.66 H 5.50 N 6.58

CAS-Registry-Nummern

1: 134782-36-8 / 2: 134782-37-9 / 3: 134782-38-0 / 4: 134782-39-1 / $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2$: 84416-75-1 / $[\text{W}(\text{NtBu})(\mu\text{-NtBu})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{NtBu})_2]$: 111489-78-2 / LiC_5H_5 : 16733-97-4 / NaC_5H_5 : 4984-82-1

- 1) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **78** (1978) 589; D. Mansuy, P. Battioni, J. P. Mahr, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4487.
- 2) J. D. Bunting, R. K. Grasselli, *J. Catal.* **59** (1979) 79; J. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6763; A. Jones, B. D. McNicol, *J. Catal.* **47** (1977) 384.
- 3) D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2628; E. Herran, S. A. Biller, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3596.
- 4) G. W. Parshall, W. A. Nugent, D. M.-T. Chan, W. Tam, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1809; D. M.-T. Chan, W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1422.
- 5) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2771; J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **6** (1987) 1373; G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062.
- 6) D. D. Devore, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7408; E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2560; F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch., Teil B.* **42** (1987) 881; F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *ibid.* **43** (1988) 1195.
- 7) V. C. Gibson, D. N. Williams, W. Clegg, D. C. R. Hockless, *Polyhedron* **8** (1989) 1819; Y.-W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4592.
- 8) J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2651; H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 485; I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 183.
- 9) N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **9** (1990) 774.
- 10) W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **9** (1990) 489.
- 11) R. C. Murray, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4557.
- 12) R. C. Murray, L. Blum, A. L. Liu, R. R. Schrock, *Organometallics* **4** (1985) 953; P. Diversi, G. Ingrassio, A. Lucherini, M. Landucci, *Polyhedron* **6** (1987) 281.
- 13) J. Sundermeyer, U. Radius, unveröffentlichte Ergebnisse, Publikation in Vorbereitung.
- 14) W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1759; D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *ibid.* **103** (1981) 357.
- 15) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1398; A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 53.
- 16) R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **18** (1965) 447.
- 17) V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **7** (1988) 579.
- 18) G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062.
- 19) A. J. Nielson, *Polyhedron* **6** (1987) 1657.
- 20) W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasovsky, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **65** (1982) L91.
- 21) H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, P. G. Jones, M. Noltemeyer, T. Schroeder, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B.* **40** (1985) 736.

[159/91]