

η^2 - und η^4 -[(Dimethylamino)vinylboran]eisencarbonyl-Komplexe¹⁾

Günter Schmid*, Felix Alraun und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

Eingegangen am 10. Mai 1991

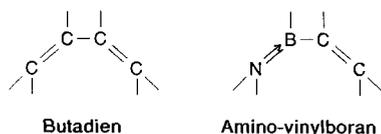
Key Words: Boranes, amino-vinyl- / Iron complexes η^2 - and η^4 -[(Dimethylamino)vinylborane]iron Carbonyl Complexes¹⁾

Amino-vinylboranes can act as η^2 (via the C=C bond) and as η^4 ligands (via the C=C and B=N group) in iron carbonyl complexes. From bromo(dimethylamino)vinylborane and (dimethylamino)methylvinylborane and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [η^2 -bromo(dimethylamino)vinylborane]tetracarbonyliron (**1**) and tetracarbonyl[η^2 -(dimethylamino)methylvinylborane]iron (**2**), respectively, are formed in the absence of light. The η^2 coordination via the C=C group in **1** is proved by an X-ray structure analysis. The C_2BN frame is *trans*-arranged. By the action of light,

1 and **2** are transferred into the very unstable tetrahapto complexes [η^4 -bromo(dimethylamino)vinylborane]tricarbonyliron (**3**) and tricarbonyl[η^4 -(dimethylamino)methylvinylborane]iron (**4**), which can only be investigated in solution. By using *tert*-butyl(dimethylamino)vinylborane the reaction leads, even in the absence of light, directly to [η^4 -*tert*-butyl(dimethylamino)vinylborane]tricarbonyliron (**5**), a compound likewise easily unstable. The transition of the η^2 into the η^4 complexes can be followed IR- and ¹¹B-NMR-spectroscopically.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Ligandeneigenschaften von Bor-Stickstoff-Verbindungen berichteten wir 1970 über die Synthese von [Brom(dimethylamino)vinylboran]tricarbonylisen (**3**)²⁾. Das Amino-vinylboran kann als Derivat des Butadiens aufgefaßt werden, in welchem eine C_2 -Gruppe durch die isoelektronische BN-Einheit ersetzt ist (Schema 1).

Schema 1



Dieses System bietet sich zum Vergleich von C=C- mit B=N-Einheiten besonders an, da beide Gruppierungen im gleichen Molekül nebeneinander vorliegen, jedoch nicht, wie z. B. in den von uns intensiv untersuchten cyclischen, heteroaromatischen 1,2-Azaborolyl- oder 1,3,2-Diazaborol-Systemen, miteinander gekoppelt sind^{3,4)}.

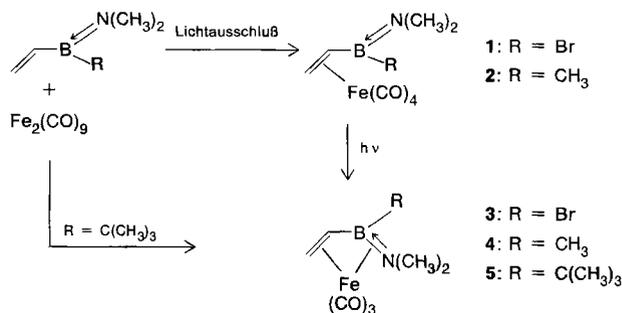
Wir haben nunmehr das Amino-vinylboran-System wieder aufgegriffen, um gerade diese Unterschiede zu den cyclischen, BN-gestörten Aromaten genauer zu studieren. Zu diesem Zweck wurde sowohl das früher benutzte Brom(dimethylamino)vinylboran als auch (Dimethylamino)methylvinylboran und *tert*-Butyl(dimethylamino)vinylboran zur Komplexierung eingesetzt.

Diskussion der Ergebnisse**Präparatives**

Läßt man Brom(dimethylamino)vinylboran und (Dimethylamino)methylvinylboran unter Lichtausschluß in Ether-

bzw. Pentanlösung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagieren, so kann in beiden Fällen der entsprechende (η^2 -Amino-vinylboran)tetracarbonylisen-Komplex isoliert werden. Finden die Reaktionen unter Lichteinwirkung statt oder bestrahlt man die η^2 -Amino-vinylboran-Komplexe mit UV-Licht, so werden unter Abspaltung von CO die (η^4 -Amino-vinylboran)tricarbonylisen-Komplexe gebildet, die allerdings recht instabil sind und sich nur in Lösung bzw. im Gemisch mit den η^2 -Komplexen nachweisen lassen. Die Bildung stabiler (η^2 -Amino-vinylboran)tetracarbonylisen-Komplexe ist offensichtlich Substituenten-abhängig, da bei Verwendung von *tert*-Butyl(dimethylamino)vinylboran der η^2 -Komplex nicht mehr nachgewiesen werden kann; vielmehr führt dessen Reaktion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auch bei Lichtausschluß gleich zu [η^4 -*tert*-Butyl(dimethylamino)vinylboran]tricarbonylisen (**5**).

Schema 2



3 ist identisch mit der von uns früher¹⁾ beschriebenen Verbindung, wenngleich es uns nicht mehr gelang, den Komplex wie damals in fester Form zu isolieren. Der η^2 -Komplex **1** wurde früher nicht beobachtet, da unter Lichteinfluß gearbeitet worden war. Der in Schema 2 dargestellte Reaktions-

ablauf zeigt, daß für die beiden weniger anspruchsvoll substituierten Liganden die C=C-Gruppe für die Koordination an das Eisen der BN-Gruppe mit ihrem nur partiellen Doppelbindungsanteil vorgezogen wird. Erst bei Lichteinwirkung wird ein weiterer CO-Ligand abgespalten, was zur Koordination auch des BN-Teils führt. Dieser Vorgang kann insbesondere ^{11}B -NMR-spektroskopisch gut verfolgt werden. Daß ein η^2 -Komplex des *tert*-Butyl(dimethylamino)vinylborans nicht beobachtet werden kann, mag darauf zurückzuführen sein, daß die sperrige *tert*-Butylgruppe in **5** weniger hinderlich sein sollte als in einem Komplex vom Typ **1** oder **2** mit *trans*-orientiertem C–C–B–N-Skelett, wo sie offensichtlich zu nahe an der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe ist. Dreht sich die $\text{B}(\text{R})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in eine günstigere Position, d. h. bewegt man die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe auf das Eisenatom zu, kommt es zur Bildung des η^4 -Komplexes **5**.

Von **1** erhielten wir gut ausgebildete gelbe Kristalle, so daß die Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Aus ihr geht die hier bzw. in Schema 2 angesprochene *trans*-Orientierung in den η^2 -Komplexen hervor. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**.

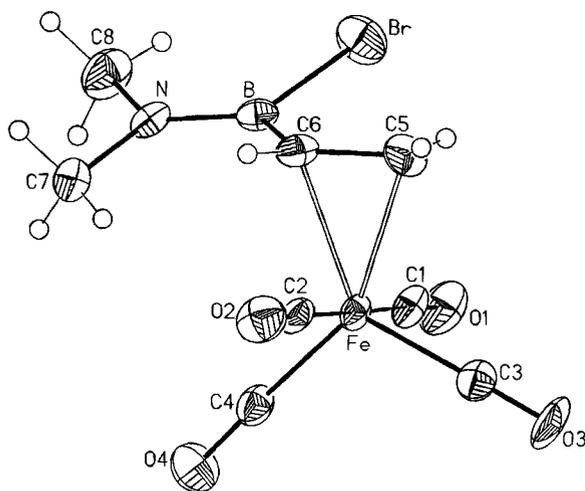


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C5–C6 1.403(15); B–C6 1.516(17); B–N 1.416(14); C1–Fe–C2 178.1(5); C3–Fe–C4 112.4(5)

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ist das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment an das *trans*-orientierte BNC_2 -Gerüst nur über die beiden C-Atome koordiniert. Die Fe–C-Abstände sind annähernd gleich lang, bindende Wechselwirkungen zwischen Eisen und dem Bor- bzw. Stickstoffatom werden nicht beobachtet. In der berechtigten Annahme, daß die C=C-Doppelbindung im unkomplexierten Amino-vinylboran etwa 1.36 Å beträgt, ist diese in **1** mit 1.403 Å erwartungsgemäß deutlich aufgeweitet. Sie ist damit aber erkennbar kürzer als die C–C-Bindungslänge in (Butadien)tricarbonylisen mit 1.46 Å^{5,6}. Der Grund hierfür dürfte die Delokalisierung der π -Elektronen in (Butadien)tricarbonylisen liegen, während in **1** die B=N- und die C=C- π -Bindungselektronen nicht über die B–C-Bindung delokalisiert sind. Der B–C-Abstand beträgt nämlich 1.516 Å und liegt damit im typischen

Bereich für B–C-Einfachbindungen³. Die B–N-Bindungslänge in **1** beträgt 1.416 Å und reiht sich damit problemlos in die Reihe der Bor-Stickstoff-Abstände in unkoordinierten Aminoboranen ein⁷. Das Boratom ist verzerrt trigonal-planar von den Atomen N, C6 und Br umgeben, während das Eisenatom eine pseudo-trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre besitzt, sofern man die C_2 -Einheit des Liganden vereinfacht als eine Koordinationsstelle betrachtet. Die C1–Fe–C2-Gruppierung ist mit einem Winkel von 178° nahezu linear, während C3–Fe–C4 einen Winkel von 112° bilden.

Spektroskopische Untersuchungen

Das Studium der ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR- sowie der IR-Spektren (Daten im experimentellen Teil) ist weitgehend problemlos, die erhaltenen Daten lassen sich mit den η^2 - bzw. η^4 -Amino-vinylboran-Komplexen gut in Übereinstimmung bringen. Aus diesem Grunde sei an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Befunde hingewiesen. Der Übergang von den η^2 -Komplexen **1** und **2** in die η^4 -Komplexe **3** und **4** läßt sich am besten ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgen, da die Einbeziehung des Boratoms in die Wechselwirkung der Liganden mit dem Metallatom zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals führt. Beim Übergang von **1** nach **3** wird eine Verschiebung von $\delta = 35.8$ nach 23.1 (frühere Angaben $\delta = 27.2$ ¹), beim Übergang von **2** nach **4** von $\delta = 40.6$ nach 24.5 beobachtet. Da ein η^2 -Komplex von *tert*-Butyl(dimethylamino)vinylboran nicht beobachtet wurde, ist ein Vergleich mit dem η^4 -Komplex **5** nicht möglich, doch liegt dessen ^{11}B -NMR-Signal mit $\delta = 27.5$ im gleichen Bereich wie dasjenige der η^4 -Komplexe **3** und **4**. Der Übergang von den η^2 - in die η^4 -Komplexe läßt sich auch IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen verfolgen. **3** und **4** zeigen gegenüber **1** und **2** langwellige Verschiebungen der CO-Valenzfrequenzen. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß koordinierte BN-Gruppen stärkere Donoren bzw. schwächere Akzeptoren sind als C=C-Funktionen. Durch die erhöhte Elektronendichte am Metall kommt es zur langwelligeren Verschiebung der CO-Frequenzen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche und Messungen wurden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Gitterspektrometer PE 597 und B 283. – NMR: Varian XL-200, Bruker AC 80. – MS: Varian MAT 312. – Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

[η^2 -Brom(dimethylamino)vinylboran]tetracarbonylisen (**1**): Eine Lösung von 3.4 g Brom(dimethylamino)vinylboran⁸⁾ (21.0 mmol) in 150 ml Diethylether wird mit 6.5 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (17.9 mmol) versetzt und unter Lichtausschluß im Eisbad intensiv gerührt. Im Verlaufe von 8 h ist alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt. Die orangefarbene Lösung wird von wenig Ungelöstem abgetrennt, und alle flüchtigen Bestandteile werden bei -40°C i. Vak. entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 10 ml Petrolether gelöst. Stehenlassen bei -30°C führt zu Bildung gelber Kristalle von **1**. Zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan (-30°C) ergibt 2.68 g **1** (42%). Es kann zur Reinigung auch bei $40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert werden, doch wird dabei partielle Zersetzung beobachtet. – IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2080$ (st), 2010

(sst), 1980 (sst) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.15$ (dd, $^3J_{\text{cis}} = 9.9$, $^3J_{\text{trans}} = 13.2$ Hz, 1H, CH), 2.41 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.49 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.9$ Hz, 1H, CH_2), 2.59 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.71 (d, $^3J_{\text{trans}} = 13.2$ Hz, 1H, CH_2). — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 35.8$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 38.9$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.9 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.0 (CH), 44.5 (CH_2), 210.9 (CO).



Ber. C 29.18 H 2.75 Fe 16.94 N 4.25

Gef. C 29.50 H 3.00 Fe 17.34 N 4.22

Molmasse 329 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von 1: $\text{C}_8\text{H}_9\text{BBrFeNO}_4$, Molmasse 329.73. Ein Kristall der Größe von etwa $0.37 \cdot 0.31 \cdot 0.13$ mm wurde mit einem R3m/V-Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 200 K vermessen. Eine stärkere Abkühlung war wegen Verschlechterung der Kristallqualität nicht möglich. Kristallsystem triklin, Zelldimensionen verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 30 zentrierten Reflexen im 2Θ -Bereich $20-25^\circ$, $a = 6.643(3)$, $b = 7.258(2)$, $c = 14.337(5)$ Å, $\alpha = 79.30(3)$, $\beta = 89.62(3)$, $\gamma = 64.17(3)^\circ$, $V = 609.2(4)$ Å³, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.797$ gcm^{-3} , $\mu = 4.48$ mm^{-1} , Absorptionskorrektur wegen des Verlustes des Kristalls unmittelbar nach der Datensammlung basierend auf $F_o - F_c$ -Differenzen eines mit isotropen Versetzungsfaktoren verfeinerten Atommodells, $2\Theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 2091 unabhängige Intensitäten, davon 1366 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung erfolgten mit dem SHELXTL-Plus-Programmpaket (Vers. 4.11/V), 149 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungsfaktoren, die Wasserstoffatome als starre Gruppen in berechneten Atompositionen (C—H-Abstand 0.96 Å, H—C—H-Winkel 109 bzw. 120°) mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungsfaktoren. $R = 0.074$, $R_w = 0.074$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00572 F_o^2]$, maximale Restelektronendichte 1.45 e Å⁻³ im Abstand von 0.84 Å vom Bromatom. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320270, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Atomkoordinaten und Versetzungsfaktoren finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für 1; äquivalente isotrope U -Werte, definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
Fe	6901(2)	5647(2)	1558(1)	28(1)*
Br	1893(2)	8253(2)	3424(1)	54(1)*
B	4634(18)	5644(15)	3443(8)	31(4)*
N	4593(13)	3774(11)	3925(6)	33(3)*
O(1)	2015(14)	7703(12)	1060(6)	57(4)*
O(2)	11761(13)	3453(11)	2073(6)	52(4)*
O(3)	7555(15)	8119(12)	-179(6)	58(4)*
O(4)	6940(14)	1785(11)	1204(6)	60(4)*
C(1)	3906(17)	6945(14)	1270(7)	32(4)*
C(2)	9924(18)	4284(14)	1888(7)	34(4)*
C(3)	7284(17)	7181(14)	483(8)	36(4)*
C(4)	6929(17)	3265(14)	1365(7)	37(4)*
C(5)	6639(19)	7659(15)	2474(8)	41(5)*
C(6)	6656(17)	5845(15)	3033(7)	34(4)*
C(7)	6508(22)	1775(15)	3912(9)	55(5)*
C(8)	2812(21)	3541(19)	4431(10)	58(6)*

Tetracarbonyl[η^2 -(dimethylamino)methylvinylboran]eisen (2): Eine Lösung von 0.80 g (Dimethylamino)methylvinylboran⁹⁾ (8.0 mmol) in 50 ml Pentan wird mit 3.1 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (8.5 mmol) versetzt und unter Lichtausschluss 8 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert von Ungelöstem ab und entfernt bei -40°C i. Vak. alle flüchtigen Anteile. 2 verbleibt als braunes Öl, das bei Raumtemp./ 10^{-3} Torr umkondensiert wird. Ausb. 0.70 g (33%). — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2094$ (st), 2031 (sst), 1992 (sst) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.06$ (s, 3H, BCH_3), 2.1–2.6 (m, 3H, CH, CH_2), 2.43 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.61 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 40.6$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.1$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 22.8 (CH_2), 210.6 (CO) (das Bor-benachbarte C-Atom kann nicht beobachtet werden).



Ber. C 40.81 H 4.57 Fe 21.09 N 5.29

Gef. C 39.51 H 4.96 Fe 21.24 N 5.61

Molmasse 265 (MS)

[η^4 -Brom(dimethylamino)vinyllboran]tricarboneisen (3): Eine Lösung von 1.0 g 1 (3.0 mmol) in 200 ml Pentan wird bei -60°C mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Um freigesetztes CO zu verdrängen, wird ein ständiger Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Der Fortschritt der Reaktion wird $^{11}\text{B-NMR}$ - und IR-spektroskopisch verfolgt. Wenn keine Intensitätszunahme der von 3 verursachten Signale und Banden (s. unten) mehr zu beobachten ist, wird die Reaktion abgebrochen, da sonst zunehmende Zersetzung eintritt. Versuche, den Komplex aus der Lösung durch Kristallisation oder nach Entfernen des Lösungsmittels durch Sublimation in reiner Form zu isolieren, führte nur zu Spuren an 3, überwiegend wurden Zersetzungsprodukte erhalten. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2050$ (st), 2000 (sst), 1965 (st) cm^{-1} [Lit.¹⁾ 2080 (st), 2000 (sst), 1975 (sst) in Nujol-Verreibung]. — $^{11}\text{B-NMR}$ (Pentan): $\delta = 23.1$ (Lit.¹⁾ 27.2).

Tricarbonyl[η^4 -(dimethylamino)methylvinylboran]eisen (4): Man löst 0.6 g (Dimethylamino)methylvinylboran in 50 ml Pentan, fügt 2.2 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (6.0 mmol) hinzu und erhitzt unter Lichtzutritt 4 h unter Rückfluß. Gebildetes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wird durch Abkühlen auf -30°C ausgefällt und abgetrennt. Man engt das Filtrat auf ca. 10 ml ein, kühlt auf -78°C ab und filtriert erneut. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei -40°C werden 0.45 g eines braunen Öls erhalten, das laut $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum etwa zu gleichen Teilen aus 2 und 4 besteht. Trennungsversuche scheiterten an der raschen Zersetzung von 4. Komplex 4 wird auch, ebenfalls im Gemisch mit 2, erhalten, wenn 2 unter Lichteinwirkung (Quecksilberdampfampe) bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr mehrmals umkondensiert wird. Der Anteil an 4 beträgt hier etwa 2/3. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2063$ (st), 2009 (sst), 1984 (sst) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.68$ (s, 3H, BCH_3), 1.25 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.81 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.54 (br, 2H, CH_2), 3.84 (t oder dd, $J = 11.3$ Hz, 1H, CH). (Wegen der unterschiedlichen Konzentration an 2 und 4 und der bekannten Signale von 2 können die Signale für 4 ebenfalls sicher zugeordnet werden.) — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24.5$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.1$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 34.5 (CH_2), 210.6 (CO). Das Bor-benachbarte C-Atom kann nicht beobachtet werden.

[η^4 -tert-Butyl(dimethylamino)vinyllboran]tricarboneisen (5): Eine Lösung von 1.0 g tert-Butyl(dimethylamino)vinyllboran¹⁰⁾ (14.4 mmol) und 5.8 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (16.0 mmol) in Pentan wird unter Lichteinwirkung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach filtriert man vom festen Rückstand ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der ölige Rückstand wird bei $40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr umkondensiert. Man erhält 0.72 g 5 als braunes, zersetzliches Öl. Kristallisationsversuche scheiterten. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2080$ (st), 2030 (st), 2010 (sst), 1980 (sst). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.27$ [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.21 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.01 [s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.24 (d, $^3J = 12.1$ Hz, 1H,

CH₂), 2.28 (d, ³J = 12.1 Hz, 1H, CH₂), 3.80 (dd, ³J = 12.1 Hz, 1H, CH). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 27.5. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 20 (br, CH), 31.2 [C(CH₃)₃], 49.7 (CH₂), 52.7 [N(CH₃)₂], 66 [br, C(CH₃)₃], 211.7 (CO).

CAS-Registry-Nummern

1: 135146-04-2 / 2: 135146-05-3 / 3: 135146-06-4 / 4: 135146-07-5 / 5: 135146-08-6 / H₂C=CHB(Br)N(CH₃)₂: 14090-71-2 / H₂C=CHB(CH₃)N(CH₃)₂: 16032-34-1 / H₂C=CHB[C(CH₃)₃]N(CH₃)₂: 135146-03-1 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4

- ¹⁾ Herrn Professor *Paul Binger* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ²⁾ G. Schmid, *Chem. Ber.* **103** (1979) 528.
- ³⁾ G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 17.
- ⁴⁾ G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4421.
- ⁵⁾ M. I. Davis, C. S. Speed, *J. Organomet. Chem.* **21** (1976) 401.
- ⁶⁾ O. S. Mills, G. Robinson, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 758.
- ⁷⁾ R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Struct. Chem.*, im Druck.
- ⁸⁾ P. Fritz, K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 626.
- ⁹⁾ P. Fritz, K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 778.
- ¹⁰⁾ Darstellung analog Lit.⁷⁾

[191/91]