

Komplexierung von 1,4-Dihydro-1,4-diborafulvenen mit Ni(cod)- und Pt(cod)-Fragmenten[☆]

Bernd Gangnus, Achim Feßenbecker, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 20. Juni 1994

Key Words: 1,4-Diborafulvenes, 1,4-dihydro- / Slipped triple-decker / Nickel complexes / platinum complexes

Complexation of 1,4-Dihydro-1,4-diborafulvenes with Ni(cod) and Pt(cod) Fragments[☆]

Reactions of the 1,4-diborapentafulvene derivatives **1** and **2a**, **b** with M(cod)₂ (M = Ni, Pt) yield the complexes [(η⁵-**1**)Ni(cod)] (**8**), [(μ,η²,η⁵-**2a**){Ni(cod)}₂] (**9a**), [(μ,η²,η⁵-**2b**){Ni(cod)}₂] (**9b**), and [(μ,η²,η⁵-**2a**){Pt(cod)}₂] (**10**). Compounds **9** and **10**

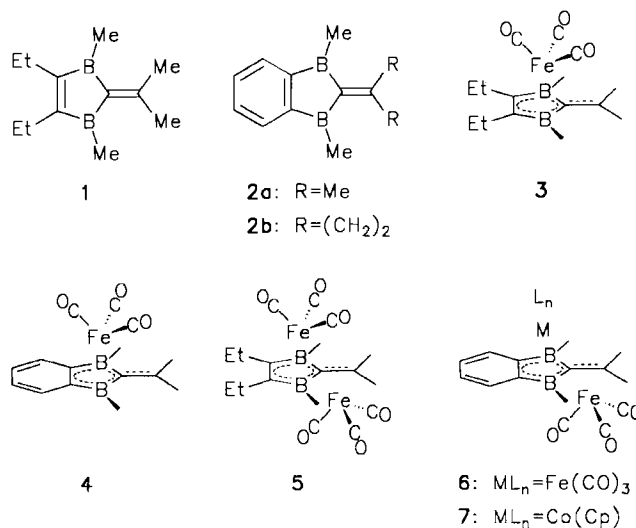
are the first examples of complexes with **2a**, **b** as a μ,η²,η⁵-ligand. The X-ray structure analyses of **9b** and **10** are described.

Durch Komplexierung der exo- und endocyclischen Doppelbindung in den 1,4-Dihydro-1,4-diborafulvenen **1** und **2** mit dem 14-VE-Metallkomplexfragment Fe(CO)₃ entstehen die Einkernverbindungen [(η⁵-**1**)Fe(CO)₃] (**3**) und [(η⁵-**2a**)Fe(CO)₃] (**4**)^[1]. Sie reagieren mit einer zweiten Fe(CO)₃-Gruppe zu den „slipped“ Tripeldeckerkomplexen [(μ,η⁴,η⁵-**1**){Fe(CO)₃}₂] (**5**) und [(μ,η⁴,η⁵-**2a**){Fe(CO)₃}₂] (**6**), in denen nun ein Fe(CO)₃-Fragment η⁴ an das B₂C=C-Gerüst gebunden ist^[2]. Aus MO-Rechnungen geht hervor, daß nach einer η⁵ → η⁴-Verschiebung von Fe(CO)₃ in **4** die zweite Fe(CO)₃-Gruppe η⁵ an den Heterocyclus unter Bildung von **6** komplexiert wird. Ein analoger Ablauf ist zu beobachten, wenn **4** mit einem CpCo-Fragment zu [(μ,η⁴,η⁵-**2**){Fe(CO)₃}{CoCp}] (**7**) reagiert, d.h. die ursprünglich η⁵-gebundene Fe(CO)₃-Gruppe ist η⁴-komplexiert^[3]. Dagegen ergibt die Umsetzung von **1** und **2** mit CpCo-Fragmenten unter intermolekularer H-Übertragung μ,η⁵,η⁵-2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Tripeldeckerkomplexe^[4]. Im folgenden berichten wir über die Komplexierung von **1**, **2** mit M(cod)-Fragmenten (M = Ni, Pt).

Ergebnisse und Diskussion

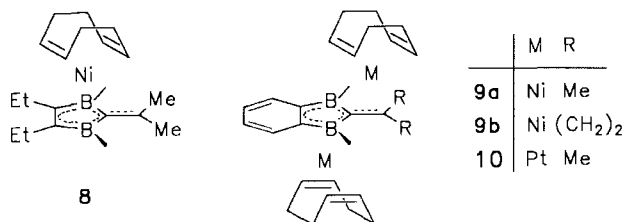
Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von **1** mit Ni(cod)₂ bei Raumtemperatur liefert nach chromatographischer Aufarbeitung orangerotes **8** als einziges Produkt mit 47% Ausbeute. Seine Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten. Überraschenderweise entstehen aus **2a**^[5] und **2b**^[6] mit Ni(cod)₂^[7] ausschließlich die roten Zweikernverbindungen **9a** bzw. **9b**, die auch bei einem Überschuß von **2a**, **b** gebildet werden. Eine bifaciale Komplexierung in **9a** und **9b** ist in den ¹¹B-NMR-Spektren erkennbar, deren Signale im Vergleich zu **8** (δ¹¹B = 35) hochfeldverschoben sind (**9a**: δ¹¹B = 23, **9b**: 26), während die analogen Zweikernkomplexe **6** und **7** ¹¹B-NMR-Werte von δ = 5 bzw. 8 zeigen. Diese Befunde weisen



auf eine schwächere Wechselwirkung des zweiten Metallkomplex-Fragments in **9a**, **b** mit den Akzeptororbitalen am Bor-Atom hin. Eine Komplexierung an dem im Benzoring fixierten Dien-System kann aufgrund der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Bei **6** erscheint das Signal für das dimethylsubstituierte C-Atom der exocyclischen Doppelbindung im ¹³C-NMR-Spektrum bei δ = 174.4, das somit im Vergleich zum unkomplexierten **1** um 20 ppm tieffeldverschoben ist. Ähnliche Tieffeldverschiebungen werden auch für die Einkernverbindungen **3** und **4** im Vergleich zu **1**, **2** beobachtet. Im Gegensatz dazu wird das Signal dieses Kohlenstoffatoms der Verbindungen **9a**, **b** bei δ = 73.8 und 85.1 beobachtet. Analoge Hochfeldverschiebungen treten auch bei den FeFe und FeCo-„slipped“-Tripeldeckern **5**, **6** und **7** auf. Eine symmetrische Anordnung beider Ni(cod)-Fragmente über dem Centroid des Heterocyclus kann ebenfalls aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum

werden insgesamt vier Signale für die olefinischen C-Atome der C_8H_{12} -Liganden beobachtet, somit können die Moleküle keine horizontale Spiegelebene besitzen.



Die Umsetzung von **2a** mit $Pt(cod)_2^{[8]}$ ergibt in guter Ausbeute den gelben Zweikernkomplex **10**. Im Vergleich zu **9a, b** ist der ^{11}B -NMR-Wert mit $\delta = 19$ zu hohem Feld verschoben, was die erwartete stärkere Wechselwirkung des Platin-Atoms mit dem Heterocyclus anzeigt. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **10** weisen große Ähnlichkeit mit denen von **9a** auf, sie sind jedoch durch Kopplungen zu ^{195}Pt komplexer. Auffällig in den ^{13}C -NMR-Spektren der drei untersuchten Zweikernverbindungen ist die Entschirmung eines der vier Signale für die olefinischen C-Atome der C_8H_{12} -Liganden. Bei **9a, b** liegt dieses um ca. 15 ppm und bei **10** um ca. 25 ppm bei tieferem Feld als die restlichen drei Signale. Bei Verbindung **10** weist dieses Signal auch die kleinste Kopplungskonstante zu ^{195}Pt auf. Diese beträgt 56 Hz, während sie bei den anderen drei Resonanzen im Bereich von 163 bis 218 Hz liegt. Um diese Besonderheiten aufzuklären, haben wir **9b** und **10** röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Die Massenspektren (70 eV) aller untersuchten Verbindungen ergeben die Molekül-Ionen mit geringer bis mittlerer Intensität, die Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein.

Kristallstrukturanalysen von **9b** und **10**

In beiden Strukturen ist das Metallatom M1 (Ni1 bzw. Pt1) pentahapto an den Heterocyclus gebunden (Abb. 1, 2). Der Abstand C2–M1 ist dabei deutlich kürzer als die Abstände C4(5)–M1. Die B–M1-Abstände zeigen in **10** im Vergleich zu den M–C-Abständen eine relative Verkürzung: während sie in **9b** im Bereich der Abstände C4(5)–Ni1 liegen, sind sie in **10** so groß wie C2–Pt1.

Das andere Metallatom (Ni2 bzw. Pt2) ist im Gegensatz zu der Geometrie in **5, 6** und **7** nur an die beiden C-Atome der exocyclischen Doppelbindung (C2 und C11) gebunden. Die Abstände zu den B-Atomen sind erheblich länger als die M1–B-Abstände (Ni2–B 2.62, 2.66 in **9b**, Pt2–B 2.81, 2.69 Å in **10**), so daß eine Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Dafür spricht auch die Lage des Metallatoms M2, das in **9b** und **10** über der exocyclischen Doppelbindung, in **5, 6** und **7** über dem Atom C2 sitzt. In diesen Strukturen ist der Heterocyclus entlang B1–B3 stark geknickt (16 – 20°) und die exocyclische Doppelbindung abgewinkelt. Dies ist notwendig, um die η^4 -Koordination des zweiten Metallatoms an die $C=CB_2$ -Gruppierung zu ermöglichen. In **9b** und **10** ist der Heterocyclus nahezu eben (max. Abweichungen 0.02 Å in **9b**, 0.036 Å in **10**), der Win-

kel zwischen den Ebenen durch B1 C2 B3 und durch B1 B3 C4 C5 beträgt 3.3° (**9b**) bzw. 5.2° (**10**). Man kann hier also von einer η^2 -Koordination sprechen, wobei sich kleinere Unterschiede zwischen **9b** und **10** zeigen: in **10** sitzt Pt2 nahezu symmetrisch über der Doppelbindung, in **9b** ist Ni2 mehr zu C2 hin verschoben.

Die Abstände von den Metallatomen zu den C-Atomen der Doppelbindungen in den COD-Molekülen sind für M1 praktisch gleich lang, für M2 ergibt sich ein Unterschied: die zu C11 *trans*-ständigen M2–C-Bindungen sind deutlich länger als diejenigen zu C2.

Der hier beschriebene neuartige Koordinationsmodus der Diborafulvene mit einer pentahapto-Komplexierung auf der einen Seite und einer dihapto-Komplexierung auf der anderen ist eine Folge der Tendenz von Nickel und Platin zur Ausbildung von d^{10} -Komplexen wie in $Ni(C_2H_4)_3^{[9]}$ und $Pt(C_2H_4)_3^{[10]}$. Allerdings können in **9** und **10** die drei Doppelbindungen wegen des COD-Liganden nicht in einer Ebene liegen. Die mögliche parallele Anordnung der Doppelbindungen wird ebenso wie in anderen $Pt(cod)$ -Komplexen^[11] nicht realisiert, die COD-Liganden nehmen die durch Rotation um 90° relativ zur exocyclischen Doppelbindung des Diborafulvens erhaltene Konformation ein.

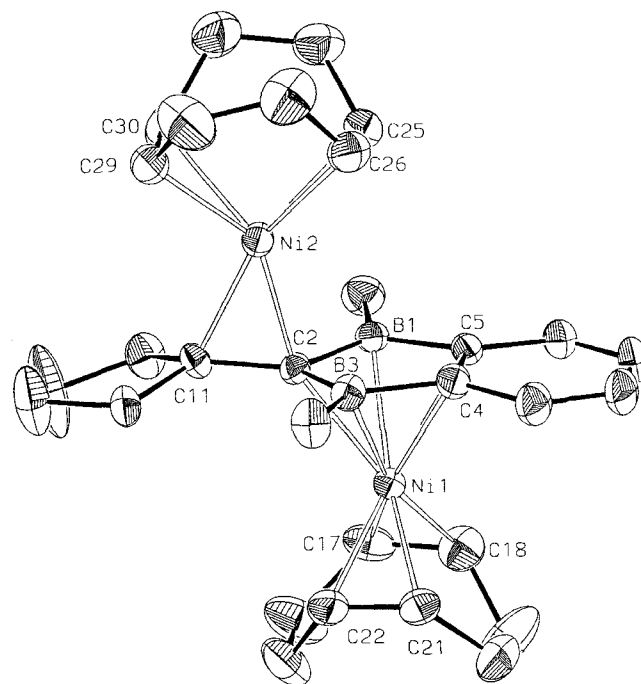


Abb. 1. Molekülstruktur von **9b**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Ni1–B1(3) 2.191, 2.198(6), Ni1–C2 2.135(5), Ni1–C4(5) 2.211, 2.209(6), Ni1– C_{COD} 2.080–2.097(6), Ni2–C2 1.955(5), Ni2–C11 2.031(5), Ni2–C25(26) 2.177, 2.181(6), Ni2–C29(30) 2.062, 2.079(7), C2–B1(3) 1.574, 1.582(8), C2–C11 1.426(7), B1–C5 1.550(8), B3–C4 1.542(8), C4–C5 1.439(7); B1–C2–B3 106.1(4), B1–C2–C11 126.8(5), B3–C2–C11 126.3(5), C5–B1–C2 106.2(5), C2–B3–C4 106.5(5), B3–C4–C5 110.3(5), C4–C5–B1 110.7(5)

Folgerungen

Die Bildung der Zweikern-Komplexe **9a, b** und **10** zeigt, daß eine symmetrische, bifaciale μ, η^5, η^5 -Koordination an

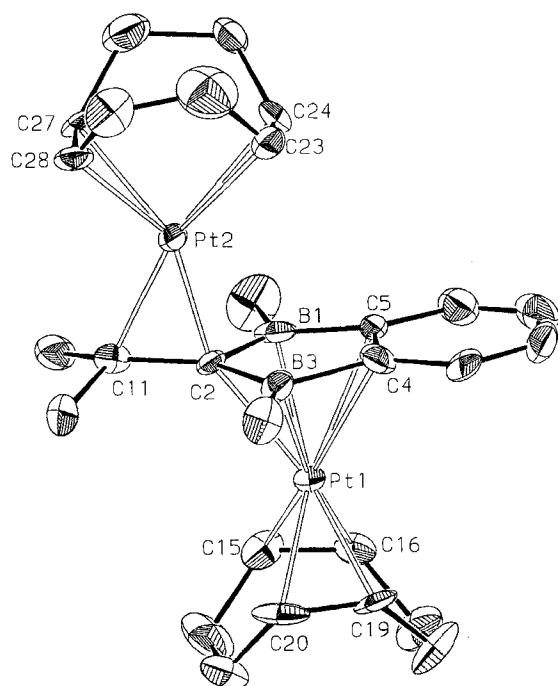


Abb. 2. Molekülstruktur von **10**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt1–B1(3) 2.267, 2.257(14), Pt1–C2 2.264(14), Pt1–C4(5) 2.373, 2.376(15), Pt1–C_{cod} 2.157–2.200(16), Pt2–C2 2.056(14), Pt2–C11 2.080, Pt2–C23(24) 2.294, 2.293(17), Pt2–C27(28) 2.146, 2.141(16), C2–B1(3) 1.56, 1.62(3), B1–C5 1.55(3), B3–C4 1.59(3), C4–C5 1.43(3), C2–C11 1.45(2); B1–C2–B3 105.8(15), B1–C2–C11 129.9(15), B3–C2–C11 123.6(15), C5–B1–C2 107.1(16), C2–B3–C4 105.5(16), B3–C4–C5 108.8(16), C4–C5–B1 112.5(15)

den Fünfring unter starker Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung und Ausbildung eines paramagnetischen 32-VE-Tripeldecker-Komplexes nicht erfolgt. Auch eine monofaciale Koordination an **2a**, **b**, die ebenfalls zu einer starken Entschirmung des C6-Kohlenstoffatoms in **2a**, **b** führen sollte, kann nicht nachgewiesen werden. Überraschenderweise wird aber gerade diese Koordinationsform im Falle des Liganden **1** beobachtet. Die bisher vorliegenden Daten weisen darauf hin, daß die Entschirmung von C6 im ¹³C-NMR-Spektrum und damit die Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung bei den benzoanellierten Diborafulvenen beträchtlich größer als in dem nichtanellierten Diborafulven **1** ist. Dies führen wir auf die geringere Donorfähigkeit der in das aromatische System eingebundenen Doppelbindung zurück.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und von Sauerstoff befreit. Al₂O₃ und SiO₂ zur Chromatographie wurde i. Vak. bei 200 bzw. 125°C getrocknet und Al₂O₃ dann mit 5% Wasser desaktiviert. – NMR: Bruker 200 AC und Jeol FX-90. – MS: Finnigan MAT 8230, Varian MAT CH7. – C,H-Analysen: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

(1,5-Cyclooctadien)(η^5 -2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-diborafulven)nickel (**8**): Zu 300 mg (1.1 mmol) Ni(cod)₂ in 20 ml Toluol werden bei 0°C 210 mg (1.1 mmol) **1** gegeben. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand an SiO₂ mit Hexan chromatographiert. Die erhaltene rote Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 182 mg (47%) orangerotes **8**, Schmp. 83°C (Zers.). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.51 (s, 6H, BCH₃), 1.30 (t, 6H, CH₂CH₃), 1.6–2.3 [m, 18H, Überlagerung von CH₂CH₃, CH₂ und =C(CH₃)₂], 3.95 (m, 2H, CH), 4.17 (m, 2H, CH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 2 (br, BCH₃), 15.5 (CH₂CH₃), 22.3 (CH₂CH₃), 28.8 [=C(CH₃)₂], 30.1 (CH₂), 30.5 (CH₂), 96.3 (CH), 97.3 (CH), 134 (CB, br.), 174 [=C(CH₃)₂], BCB nicht gefunden. – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 35. – MS (EI), *m/z* (%): 354 [M⁺] (36), 166 [Ni⁺(cod)] (47), 108 [cod⁺] (100).

Bis(1,5-cyclooctadien)(μ - η^2 , η^5 -1,4-dihydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-diborabenzob[*b*]fulven)nickel (**9a**): Zu einer Lösung von 582 mg (2.12 mmol) Ni(cod)₂ in 20 ml Toluol werden 192.5 mg (1.06 mmol) **2a** gegeben. Nach 15min. Rühren bei Raumtemp. wird das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand an Al₂O₃ mit Hexan chromatographiert. Die erhaltene rote Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 260 mg (48%) rotbraunes **9a**, Schmp. >280°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.73 (s, 6H, BCH₃), 1.22 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.4–1.7 (m, 8H, CH₂), 1.7–1.9 (m, 2H, CH₂), 1.9–2.1 (m, 4H, CH₂), 2.2–2.4 (m, 2H, CH₂), 4.00 (m, 2H, CH), 4.30 (m, 4H, CH), 4.35 (m, 2H, CH), 7.31 (m, 2H, CH), 7.61 (m, 2H, CH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.5 (br, BCH₃), 28.3 (CH₂), 29.0 (CH₃), 29.8 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.9 (CH₂), 73.8 [=C(CH₃)₂], 90.7 (CH), 92.0 (CH), 93.3 (CH), 107.9 (CH), 126.4 (CH), 129.8 (CH), CB und BCB nicht gefunden. – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 23. – MS (EI), *m/z* (%): 514 [M⁺] (15), 348 [M⁺ – Ni(cod)] (44), 240 [M⁺ – Ni(cod)₂] (100), 166 [Ni(cod)⁺] (98). – C₂₈H₄₀B₂Ni₂ (515.7): ber. C 65.22, H 7.82; gef. C 64.39, H 7.82.

Bis(1,5-cyclooctadien)(μ - η^2 , η^5 -1,4-dihydro-1,4-dimethyl-6,6-tetramethylen-1,4-diborabenzob[*b*]fulven)nickel (**9b**): Umsetzung und Aufarbeitung wie **9a**: Aus 720 mg (2.64 mmol) Ni(cod)₂ und 275 mg (1.32 mmol) **2b** in 30 ml Toluol entstehen 446 mg (62%) rotbraunes **9b**, Schmp. >280°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.65 (s, 6H, BCH₃), 1.55 (m, 16H, CH₂), 1.78 (m, 4H, CH₂), 1.93 (m, 2H, CH₂), 2.21 (m, 2H, CH₂), 4.06 (m, 2H, CH), 4.16 (m, 2H, CH), 4.34 (m, 2H, CH), 4.35 (m, 2H, CH), 7.30 (m, 2H, CH), 7.62 (m, 2H, CH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.4 (br, BCH₃), 27.9 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.8 (CH₂), 30.7 (CH₂), 31.1 (CH₂), 38.7 (CH), 85.1 [=C(CH₃)₂], 90.5 (CH), 92.2 (CH), 93.2 (CH), 108.4 (CH), 126.4 (CH), 130.0 (CH), CB und BCB nicht gefunden. – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 26. – MS (EI), *m/z* (%): 540 [M⁺] (5), 432 [M⁺ – C₈H₁₂] (2), 374 [M⁺ – Ni(cod)] (6), 266 [M⁺ – Ni(cod)₂] (4), 208 [M⁺ – Ni₂(cod)₂] (42). – C₃₀H₄₂B₂Ni₂ (541.7): ber. C 66.52, H 7.81; gef. C 65.97, H 7.84.

Bis(1,5-cyclooctadien)(μ - η^2 , η^5 -1,4-dihydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-diborabenzob[*b*]fulven)diplatin (**10**): Zu einer Lösung von 432 mg (1.05 mmol) Pt(cod)₂ in 20 ml Toluol werden 127 mg (0.70 mmol) **2a** gegeben. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand an Al₂O₃ mit Hexan chromatographiert. Die erhaltene gelbe Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus CH₂Cl₂ 330 mg (79%) gelbes **10**, Schmp. 157°C (Zers.). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.18 (s, 6H, BCH₃), 1.25 (m, 2H, CH₂), 1.48 (m, 8H, CH₂), 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.91 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 2.1 (m, 2H, CH₂), 4.28 (m, 4H, CH), 4.42 (m, 2H, CH), 4.54 (m, 2H, CH), 7.21 (m, 2H, CH), 7.63 (m, 2H, CH). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.5 (br, BCH₃), 28.2 (CH₂), 28.4 (CH₃), 31.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.5 (CH₂), 63.1

Tab. 1. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von **9b** und **10**

	9b	10
Formel	C ₃₀ H ₄₂ B ₂ Ni ₂	C ₂₈ H ₄₀ B ₂ Pt ₂
Molmasse	541.7	788.4
Kristallsystem	monoklin	rhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pcab
a [Å]	11.500(8)	16.289(7)
b [Å]	16.382(13)	17.471(8)
c [Å]	14.301(11)	18.379(9)
β [°]	92.62(6)	
Zellvolumen [Å ³]	2691	5230
Z	4	8
d [gcm ⁻³]	1.34	2.00
μ [cm ⁻¹]	14.2	107.0
Kristallgröße [mm]	0.2x0.2x0.2	0.4x0.6x0.6
Transmissionsber.	0.90-1.00	0.37-0.79
2θ _{max} [°]	48	51
Reflexe		
gemessen	4228	4865
beobachtet (I>2σ)	2478	2893
hkl-Bereich	±13, 18, 16	19, 21, 22
Zahl der Parameter	317	298
R	0.047	0.055
R _w	0.123	0.139
Δρ[eÅ ⁻³]	-0.35, +0.29	-1.3, +1.4

[=C(CH₃)₂], 77.0 (CH), 78.6 (CH), 81.3 (CH), 104.8 (CH), 125.6 (CH), 127.6 (CH), CB und BCB nicht gefunden. – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 19. – MS (EI), m/z (%): 788 [M⁺] (10), 680 [M⁺ – cod] (10), 485 [M⁺ – Pt(cod)] (38). – C₂₈H₄₀B₂Pt₂ (788.4): ber. C 42.66, H 5.11; gef. C 42.59, H 5.19.

Kristallstrukturanalyse von 9b und 10: Einzelheiten der Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω-Scan) gemessen. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden in berechneten Lagen eingegeben oder als Teil einer starren Gruppe (CH₃) behandelt. Für sie wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX86 und SHELXL93^[12] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401106 (**9b**) und -401107 (**10**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Herrn Professor *Hubert Schmidbaur* zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] G. Brodt, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 633; A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *ibid.* **1990**, *123*, 2273.
 [2] A. Feßenbecker, M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1505.
 [3] Z. Nagy-Magos, A. Feßenbecker, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2685.
 [4] M. Enders, B. Gangnus, R. Hettrich, Z. Magos-Martin, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2197.
 [5] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 987.
 [6] B. Gangnus, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
 [7] H. Lehmkuhl, W. Leuchte, W. Eisenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 388.
 [8] J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 213.
 [9] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 565.
 [10] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271.
 [11] H. Wadepohl, H. Römich, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2103.
 [12] G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**; *SHELXL93*, Univ. Göttingen, **1993**.

[232/94]