

ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE X*. SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+[PF_6]^-$ MIT NEUTRALEN DONORLIGANDEN

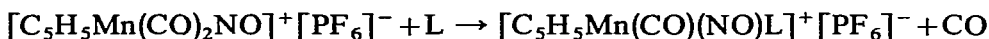
H. BRUNNER UND H.-D. SCHINDLER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Mai 1969)

SUMMARY

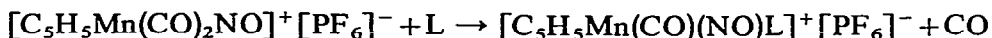
In order to further investigate the optical activity of the asymmetric manganese atom, a large number of complexes of the type $[C_5H_5Mn(CO)(NO)L]^+[PF_6]^-$ is needed. These compounds were prepared by the reaction of $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+[PF_6]^-$ with several neutral donors. According to the equation



monosubstituted products were formed with $L = P(C_4H_9)_3$, $P(C_6H_{11})_3$, $P(CH_2-C_6H_5)_3$, $P(OC_6H_5)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ and CNC_6H_{11} . In acetone the reactions proceed at room temperature. When $L = Sb(C_6H_5)_3$, $S(C_6H_5)_2$, C_5H_8 and C_6H_{10} a reaction was also observed, but the corresponding monosubstitution products could not be isolated. PCl_3 did not react with $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+[PF_6]^-$. The new compounds were investigated by IR and 1H NMR spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die weitere Untersuchung der optischen Aktivität am asymmetrischen Mangan-Atom ist das Vorhandensein einer grösseren Anzahl von Komplexen des Typs $[C_5H_5Mn(CO)(NO)L]^+[PF_6]^-$ Voraussetzung. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+[PF_6]^-$ mit verschiedenen neutralen Donatoren umgesetzt. Nach der Gleichung



entstanden monosubstituierte Verbindungen mit $L = P(C_4H_9)_3$, $P(C_6H_{11})_3$, $P(CH_2-C_6H_5)_3$, $P(OC_6H_5)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und CNC_6H_{11} . In Aceton laufen die Reaktionen bereits bei Raumtemperatur ab. Mit den Liganden $L = Sb(C_6H_5)_3$, $S(C_6H_5)_2$, C_5H_8 und C_6H_{10} trat zwar Reaktion ein, die entsprechenden Monosubstitutionsprodukte konnten jedoch nicht isoliert werden. PCl_3 reagierte nicht mit $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+[PF_6]^-$. Die neuen Verbindungen wurden IR- und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

Im Zuge unserer Arbeiten über die Basenreaktion von Nitrosyl-Verbindungen wurden die Umsetzungen der Mono- und Disubstitutionsprodukte von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ mit Natrium-alkoholaten und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid untersucht¹. Während das CO-freie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})(\text{PR}_3)_2]^+[\text{PF}_6]^-$ keine Basenreaktion an der Nitrosylgruppe eingeht, addiert $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ das OCH_3^- -Anion wie die unsubstituierte Verbindung^{2,3} am Carbonylkohlenstoff¹. Dabei bildet sich das neutrale Derivat $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOCH}_3)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹. Verwendet man anstelle des OCH_3^- -Ions das Anion des optisch aktiven Alkohols Menthol, so erhält man das Diastereomerenpaar (D,L-L,L) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁴. Die beiden Diastereomeren lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit voneinander trennen. Während sie im festen Zustand konfigurationsstabil sind, verlieren sie in Lösung ihre hohen Drehwerte durch Racemisierung am Mangan-Atom⁴. Die Untersuchung der Racemisierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den anstelle des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden eingeführten Substituenten sollte darüber Aufschluss geben, ob die Racemisierung über einen dissoziativen Mechanismus mit Abspaltung eines der vier verschiedenen Liganden oder über einen intramolekularen Mechanismus mit planarem Übergangszustand erfolgt. Voraussetzung ist das Vorhandensein einer grösseren Anzahl von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}]^+[\text{PF}_6]^-$ -Derivaten. In der vorliegenden Arbeit wurde daher $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ mit verschiedenen Donatoren umgesetzt, wobei die Bedingungen so gewählt wurden, dass möglichst nur die Monosubstitutionsprodukte entstanden.

1. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}]^+[\text{PF}_6]^-$

Von jedem Ligandentyp wurde ein charakteristischer Vertreter für die Umsetzung mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ verwendet. So ergab das Alkylphosphin Tri-n-butylphosphin, wie das Arylphosphin Triphenylphosphin¹, in siedendem Methanol das entsprechende Monosubstitutionsprodukt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]^+[\text{PF}_6]^-$. In Acetonitril führte Ligandenüberschuss zum Disubstitutionsprodukt $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\}^+\{\text{PF}_6\}^-$, das nicht näher untersucht wurde. Bei der Umsetzung mit Tribenzylphosphin in Methanol dagegen bildeten sich nur geringe Mengen der erwarteten monosubstituierten Verbindung, während beim Kochen am Rückfluss in Acetonitril auch das Disubstitutionsprodukt $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})[\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+\{\text{PF}_6\}^-$ entstand. In ähnlicher Weise führte die Umsetzung mit Triphenylarsin in Methanol nur zu Spuren von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$; bei der Reaktion in Acetonitril trat jedoch Zersetzung ein.

In Aceton dagegen erhält man sowohl mit Tribenzylphosphin als auch mit Triphenylarsin bereits bei Raumtemperatur die gewünschten Monosubstitutionsprodukte. Die Vorteile des Lösungsmittels Aceton gegenüber dem Solvens Methanol sind die Löslichkeit der Reaktionspartner und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Substitution. In Aceton entstehen die monosubstituierten Verbindungen unter so milden Bedingungen, dass es nicht wie im früher verwendeten Lösungsmittel Acetonitril¹ zur unvermeidlichen Bildung von disubstituierten Verbindungen als Nebenprodukten kommt.

Auch Tricyclohexylphosphin ergab mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ in

Aceton bei Raumtemperatur in lebhafter Reaktion das Monosubstitutionsprodukt. Die Reaktionen der Liganden $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ in Aceton sind in wenigen Minuten beendet. Dabei muss streng auf ein Molverhältnis von 1/1 geachtet werden, um die Bildung disubstituierter Verbindungen zu verhindern.

Neben diesen Umsetzungen, die die Isolierung und Identifizierung der entsprechenden reinen Produkte erlaubten, wurden noch die Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ mit einer Anzahl weiterer Liganden untersucht, bei denen jedoch die erwarteten Komplexe teils nur in geringen Mengen teils überhaupt nicht gebildet wurden.

So konnte bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ mit Triphenylstibin in Aceton auch bei Anwendung eines grossen Ligandenüberschusses die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ nur in sehr geringer Menge neben etwas $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}^+\{\text{PF}_6\}^-$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Daneben traten schwarze Zersetzungsprodukte auf. Versucht man die Ausbeute dadurch zu steigern, dass man die Reaktion statt bei Raumtemperatur in siedendem Aceton ablaufen lässt, so tritt vollständige Zersetzung der Verbindungen ein. Der Triphenylstibin-Komplex ist also instabiler als die entsprechenden Triphenylphosphin- und Triphenylarsin-Komplexe. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche, eine Carbonylgruppe in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ durch olefinische Liganden wie Cyclopenten oder Cyclohexen auszutauschen. In beiden Fällen trat Reaktion ein und in den erhaltenen Produkten liessen sich die CO- und NO-Banden der entsprechenden monosubstituierten Verbindungen im IR-Spektrum nachweisen. Die Komplexe zersetzten sich jedoch so rasch, dass eine weitere Charakterisierung nicht möglich war. Auch bei der Reaktion von $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ färbte sich die Lösung dunkel und es waren nur Zersetzungsprodukte festzustellen. PCl_3 dagegen setzte sich mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ auch in siedendem Aceton nicht um. Bei Bestrahlung mit UV-Licht zersetzte sich das Ausgangsmaterial $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$, ohne dass substituierte Verbindungen nachweisbar waren.

Im Gegensatz zu Carbonyl-Verbindungen, die nach $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismen reagieren^{5,6}, erfolgt die Substitution von CO-Gruppen in Nitrosyl-Komplexen nach $\text{S}_{\text{N}}2^{5-8}$. Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Donatoren gegenüber $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ weist darauf hin, dass auch diese Reaktionen unter Beteiligung des Nucleophils nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufen. Die gegenüber den isoelektronischen Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3^{9-11}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}^{12}$ erleichterte CO-Substitution ist sowohl auf den aktivierenden Einfluss des starken π -Akzeptors NO als auch auf die positive Ladung des Komplexes zurückzuführen. Beides bedingt, dass die Rückbindung vom Mangan zu den Carbonylgruppen nur schwach ausgeprägt ist, was sich in ihrer leichten Substituierbarkeit äussert.

2. IR-SPEKTREN

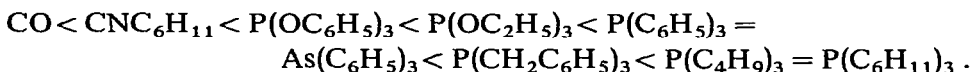
Tabelle 1 enthält die CO-, NO- und CN-Valenzschwingungen der neu dargestellten Verbindungen vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}]^+[\text{PF}_6]^-$. Wie zu erwarten, verschieben sich bei Substitution des starken π -Akzeptors CO gegen schwächer rückbindende Liganden die Valenzschwingungen der verbleibenden CO- und NO-

TABELLE 1

LAGE DER CO- UND NO-VALENZSCHWINGUNGSFREQENZEN VON $[C_5H_5Mn(CO)(NO)L]^+[PF_6]^-$
(AUFGENOMMEN IN ACETON)

L	$\nu(NC)$ (cm^{-1})	$\nu(CO)$ (cm^{-1})	$\nu(NO)$ (cm^{-1})
CO		2118; 2074	1848
$P(C_6H_5)_3$		2039	1799
$P(C_4H_9)_3$		2028	1786
$P(CH_2C_6H_5)_3$		2035	1791
$P(C_6H_{11})_3$		2028	1784
$As(C_6H_5)_3$		2038	1798
$P(OC_2H_5)_3$		2046	1805
$P(OC_6H_5)_3$		2058	1814
$CN-C_6H_{11}$	2212	2064	1815

Gruppen nach tieferen Wellenzahlen. Ordnet man die Liganden nach der Verschiebung der $\nu(CO)$ und $\nu(NO)$ zu tieferen Wellenzahlen, so ergibt sich folgende Reihe:



Diese Anordnung stimmt mit der an anderen CO- und NO-Verbindungen sowohl unter Verwendung der Kraftkonstanten als auch der Valenzschwingungsfrequenzen ermittelten Ligandenreihenfolge überein¹³⁻¹⁵.

Wegen der positiven Ladung liegen die CO- und NO-Valenzschwingungen in den kationischen Derivaten $[C_5H_5Mn(CO)(NO)L]^+[PF_6]^-$ bei sehr hohen Wellenzahlen. Die Verstärkung der CO- und NO-Bindungen gegenüber den Neutralkomplexen $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ geht aus einem Vergleich der Triphenylphosphinderivate hervor^{1,12}. Während die $\nu(CO)$ - und $\nu(NO)$ -Schwingungen im Mangan-Komplex bei 2039 und 1799 cm^{-1} liegen, treten die entsprechenden Banden in der Chrom-Verbindung bei 1921 und 1654 cm^{-1} auf.

3. 1H -NMR-SPEKTREN

Tabelle 2 enthält die Lage der 1H -NMR-Signale der Komplexe $[C_5H_5Mn(CO)(NO)L]^+[PF_6]^-$. In den Spektren der phosphorhaltigen Komplexe sind die Signale der Cyclopentadienyl-Wasserstoffatome infolge der Kopplung mit dem ^{31}P -Kern in Dubletts aufgespalten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Es werden zwei allgemeine Verfahren beschrieben, nach denen man die folgenden Verbindungen erhält: $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_4H_9)_3]^+[PF_6]^-$, $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(CH_2C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$, $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_{11})_3]^+[PF_6]^-$, $[C_5H_5Mn(CO)(NO)As(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$, $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(OC_2H_5)_3]^+[PF_6]^-$, $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(OC_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ und $[C_5H_5Mn(CO)(NO)CNC_6H_{11}]^+[PF_6]^-$.

Die jeweilige Anwendung der Varianten A oder B ist aus Tabelle 3 zu entnehmen.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE [C₅H₅Mn(CO)(NO)L]⁺[PF₆]⁻ (AUFGENOMMEN IN DEUTEROACETON, CD₃COCD₃)

L	Chem. Versch.			J (³¹ P-C ₅ H ₅) (Hz)
	τ ^a (ppm)	Rel. Int.	Zuordnung	
CO	s 3.75 ^b		C ₅ H ₅	
P(C ₆ H ₅) ₃	d 4.28	1	C ₅ H ₅	1.8
	s 2.37	3	C ₆ H ₅	
P(C ₄ H ₉) ₃	d 4.27	5	C ₅ H ₅	2.0
	m 8.0-9.1	27	C ₄ H ₉	
P(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	d 4.66	5	C ₅ H ₅	1.4
	s 2.65	15	C ₆ H ₅	
	d 6.22, 6.44	6	CH ₂	
P(C ₆ H ₁₁) ₃	d 4.12	5	C ₅ H ₅	1.2
	m 7.8-8.7	33	C ₆ H ₁₁	
As(C ₆ H ₅) ₃	s 4.17	1	C ₅ H ₅	
	s 2.42	3	C ₆ H ₅	
P(OC ₂ H ₅) ₃	d 4.16	5	C ₅ H ₅	1.6
	t 5.56, 5.68, 5.80	6	CH ₂	
	t 8.47, 8.58, 8.69	9	CH ₃	
P(OC ₆ H ₅) ₃	d 4.33	1	C ₅ H ₅	2.0
	s 2.52	3	C ₆ H ₅	
CN-C ₆ H ₁₁	s 4.12	5	C ₅ H ₅	
	m 5.72	1	CH	
	m 7.87-8.48	10	C ₅ H ₁₀	

^a s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; m: Multipl. ^b Lit.: 3.86.

TABELLE 3

DARSTELLUNG DER KOMPLEXE [C₅H₅Mn(CO)(NO)L]⁺[PF₆]⁻

L	Variante	Reaktionsdauer (Stdn.)	Ausbeute (% d. Th.)
P(C ₄ H ₉) ₃	A	1	55
P(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	B	2 ^a	96 (52) ^d
P(C ₆ H ₁₁) ₃	A	4	78
	B	1	86
As(C ₆ H ₅) ₃	B	12 ^b	90
P(OC ₂ H ₅) ₃	B	5 min	75
P(OC ₆ H ₅) ₃	B	2	95
CN-C ₆ H ₁₁	B	2 min ^c	82

^a Kochen am Rückfluss. ^b Beim Kochen am Rückfluss treten allmählich Zersetzungsprodukte auf. Die Reaktion kann daher nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden. ^c Die Reaktionsmischung muss sofort nach Zugabe des Liganden aufgearbeitet werden, da sonst ölige Zersetzungsprodukte auftreten und Disubstitutionsprodukte gebildet werden. ^d Die Verbindung [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(CH₂C₆H₅)₃]⁺[PF₆]⁻ ist in Methylenchlorid nur wenig löslich. Es können daher bei der Reinigung erhebliche Verluste auftreten.

*Variante A*¹

351 mg (1 mMol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^{-16}$ werden mit 1 mMol des Liganden in 5 ml Äthanol unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Man beobachtet dabei eine Farbänderung von gelb nach rot bis rotorange und eine allmählich abklingende CO-Entwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand zur Reinigung mehrmals mit geringen Mengen Methylchlorid aufgenommen und nach Filtration mit Hexan gefällt. Die gereinigten Produkte sind im festen Zustand luftstabil, während sie sich in Lösung unter der Einwirkung von Sauerstoff langsam zersetzen.

Variante B

351 mg (1 mMol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+[\text{PF}_6]^-$ werden unter Stickstoffschutz in 10 ml wasserfreiem Aceton gelöst und anschliessend bei Raumtemperatur

TABELLE 4

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}]^+[\text{PF}_6]^-$

L	Farbe	Schmp. ^a (°C)	Löslichkeit in CH_2Cl_2^b
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	Gelborange	128	++
$\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gelbbraun	178	—
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Ocker	183	+
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Dunkelbraun	176	+
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Gelbbraun	117	++
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Hellgelb	166	+
$\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	Braun	121	++

^a Die Verbindungen schmelzen alle unter Zersetzung. ^b ++ : sehr gut löslich; + : gut löslich; — : schwer löslich.

TABELLE 5

ANALYSENERGEBNISSE DER VERBINDUNGEN $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}]^+[\text{PF}_6]^-$

L	Analysen gef. (ber.) (%)			
	C	H	Mn	N
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	41.26 (41.15)	6.07 (6.14)	10.68 (10.46)	2.58 (2.67)
$\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	51.24 (51.69)	4.31 (4.19)	8.97 (8.76)	2.13 (2.23)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	47.85 (47.77)	6.31 (6.35)	9.22 (9.10)	2.34 (2.32)
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	46.13 (45.81)	3.32 (3.20)	8.34 (8.73)	2.09 (2.23)
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	29.18 (29.46)	4.13 (4.12)	11.46 (11.23)	2.73 (2.86)
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	45.18 (45.50)	3.17 (3.18)	8.85 (8.68)	1.92 (2.21)
$\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	35.79 (36.13)	3.80 (3.73)	12.99 (12.71)	6.33 (6.48)

unter gutem Rühren mit 1 mMol des Liganden versetzt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung zieht man das Lösungsmittel ab und arbeitet den Rückstand wie bei A auf.

Die Reaktionszeiten und physikalischen Eigenschaften der nach den Methoden A und B erhaltenen Verbindungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst. Die Analyseergebnisse finden sich in Tabelle 5.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. BRUNNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 R. B. KING, M. B. BISNETTE UND A. FRONZAGLIA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 256.
- 3 R. B. KING, M. B. BISNETTE UND A. FRONZAGLIA, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 341.
- 4 H. BRUNNER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 382.
- 5 H. WERNER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 930.
- 6 W. STROHMEIER, *Fortschr. Chem. Forsch., Anorg. Chem.*, 10 (1968) 306.
- 7 D. E. MORRIS UND F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2531.
- 8 D. E. MORRIS UND F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2536.
- 9 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, *Experientia, Suppl.*, 9 (1964) 259.
- 10 W. STROHMEIER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 11 R. S. NYHOLM, S. S. SANDHU UND M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5916.
- 12 H. BRUNNER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 119.
- 13 G. R. VAN HECKE UND W. D. HORROCKS, JR., *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1960.
- 14 W. BECK UND K. LOTTES, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2657.
- 15 W. STROHMEIER UND F. J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.
- 16 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.

J. Organometal. Chem., 19 (1969) 135-141