

## DARSTELLUNG VON $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$ UND $CITl[Mn(CO)_5]_2$

H.-J. HAUPT und F. NEUMANN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juli 1972)

### SUMMARY

$(C_6H_5)_2TiCl$  reacts with  $NaMn(CO)_5$  in ether to give  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  the first isolated organometallic compound of this type of the third main group.  $CITl[Mn(CO)_5]_2$  is prepared by the reaction of  $C_6H_5TiCl_2$  with  $NaMn(CO)_5$  in molar ratio 1/1.

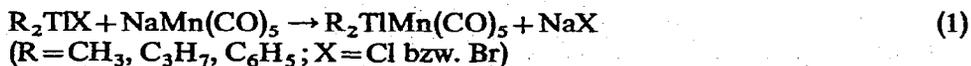
### ZUSAMMENFASSUNG

$(C_6H_5)_2TiCl$  bildet mit  $NaMn(CO)_5$  in Äther  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  die erste isolierte Organometallverbindung der 3. Hauptgruppe dieser Art.  $CITl[Mn(CO)_5]_2$  wurde aus der Umsetzung von  $C_6H_5TiCl_2$  und  $NaMn(CO)_5$  im Molverhältnis 1/1 erhalten.

### EINLEITUNG

Verbindungen des Typs  $R_{3-n}Me[Mn(CO)_5]_n$  (I) und  $[Me(R)Mn(CO)_5]_2$  (II) ( $R = \text{org. Rest, Me} = \text{Al, Ga, In, Tl; } n = 1, 2$ ) wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben. Von Versuchen, entsprechende Komplexe (I) mit Mangan bzw. anderen Übergangsmetallen herzustellen, berichtet Hieber und Breu<sup>1</sup> und Hsieh und Mays<sup>2,3</sup>. Hieber formulierte als instabiles Zwischenprodukt der Umsetzung von  $HCo(CO)_4$  mit  $Tl(CH_3)_3 : (CH_3)_2TiCo(CO)_4$ . Mays erhielt bei Umsetzungen sowohl von  $(CH_3)_3\text{-In}$  mit  $C_5H_5(CO)_3MH$  ( $M = W, Mo$ )<sup>2</sup> als auch von  $(CH_3)_3Ti$  mit  $HMn(CO)_5$  keine Produkte des Typs  $(CH_3)_{3-n}In[M(CO)_3C_5H_4]_n$  oder  $(CH_3)_{3-n}Tl[Mn(CO)_5]_n$ , sondern nur Produkte mit  $n = 3$ .

Von uns wurde jetzt der Versuch unternommen, mit der sog. Alkalisalzmethode durch Umsetzung von Organothalliumhalogeniden mit  $NaMn(CO)_5$  gemäss den Reaktionsgleichungen (1) und (2) Organothalliummangancarbonyle und damit einen ersten Vertreter dieses Typs mit Metallen der 3. Hauptgruppe darzustellen und zu isolieren.



Der Ausgang derartiger Experimente war ausserdem im Hinblick auf die

Anwendbarkeit der "Alkalisalzmethode" für die Gewinnung von Verbindungen (I) und (II) von Interesse, weil gerade diese Methode breite Anwendung zur Darstellung entsprechender Verbindungen mit Metallen der 4. Hauptgruppe, insbesondere mit Ge, Sn und Pb, gefunden hat.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In THF suspendiertes  $R_2TiCl$  ( $R=CH_3, C_6H_5$ ) wurde bei  $-20^\circ$  ( $R=C_6H_5$ ) bzw.  $-40^\circ$  ( $R=CH_3$ ) mit  $NaMn(CO)_5$  in THF im Molverhältnis 1/1 umgesetzt, wobei in Anlehnung an Reaktionsgleichung (1) als Reaktionsprodukt  $R_2TiMn(CO)_5$  neben NaCl erwartet wurde. Die nach der Abtrennung eindeutig identifizierten Produkte waren jedoch:  $Ti[Mn(CO)_5]_3$ ,  $C_6H_5COC_6H_5$  ( $R=C_6H_5$ );  $CH_3COCH_3$  ( $R=CH_3$ ), NaCl und nahezu zwei Drittel der unumgesetzten jeweiligen Organothalliumverbindung  $CO_{(g)}$  wurde während der Reaktion nicht freigesetzt.

Bei einem weiteren Versuch wurde  $(C_3H_7)_2TiBr$  mit THF-freiem  $NaMn(CO)_5$  bei  $-30^\circ$  zur Reaktion gebracht; auch unter den modifizierten Bedingungen, Ersatz des Lösungsmittels THF durch Diäthyläther, entsprach das Ergebnis den bisherigen, denn als Produkt wurden  $Ti[Mn(CO)_5]_3$ , Heptanon-4, NaCl, kein  $CO_{(g)}$  und fast zwei Drittel unumgesetztes  $(C_3H_7)_2TiBr$  erhalten.

Interessanterweise führt dieser Lösungsmittelwechsel vom THF zum Äther bei der Umsetzung von  $(C_6H_5)_2TiCl$  mit THF-freiem  $NaMn(CO)_5$  in absolutem Diäthyläther zur Abtrennung eines gelben, sich bei  $55^\circ$  zersetzenden Produktes, welchem aufgrund der C-, H-, Mn und Ti-Analysen die Formulierung  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  zukommt. Die  $\nu(CO)$ -Bandenlagen der Verbindung sind in Tabelle 1 aufgeführt; die Phenylbanden wurden im Erwartungsbereich festgestellt. Die Aufnahme

TABELLE 1

IR-BANDEN VON  $CITi[Mn(CO)_5]_2$  UND  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$

Substanz	Technik	Bandenlage ( $cm^{-1}$ ) (Intensität) <sup>e</sup>	Zuordnung
$CITi[Mn(CO)_5]_2$	$CH_2Cl_2^a$	2072 m, 2042 w, 2010 v st, 1965 w,	$\nu(CO)$
	Nujol <sup>a</sup>	2100 w, 2075 st, 2060 m, 2047 m, 2030 w, 1990 v st, 1985 (sh), 1980 (sh), 1969 st	$\nu(CO)$
$(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5^d$	Polyäthylen- Pressling <sup>b</sup>	168 st 144 m(sh)	$\nu(TiCl)$ $\nu(TiMn)^c$
	Nujol <sup>a</sup>	2102 w, 2085 m, 2054 st, 2013 m, 1985 v st, 1966 v st, 1947 st, 1927 v st, 1909 m(sh)	$\nu(CO)$

<sup>a</sup> Messung mit IR-Spektrograph Modell 180 (Perkin-Elmer). <sup>b</sup> Messung mit FIS 3 (Perkin-Elmer). <sup>c</sup> Geschätzte Intensität: w=schwach, m=mittel, st=stark, v st=sehr stark, sh=Schulter. <sup>d</sup> Phenylbanden wurden im Erwartungsbereich nachgewiesen. <sup>e</sup> Vgl. Ref. 2.

eines Lösungsspektrums von  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  in Äther bei tiefen Temperaturen scheiterte an apparativen Schwierigkeiten.

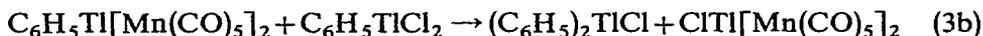
$(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  ist das erste isolierte Organothalliummangancarbonyl und darüber hinaus die derzeit einzig bekannte Verbindung dieser Art mit Metallen der 3. Hauptgruppe. Die "Alkalisalzmethode" kann wahrscheinlich wegen dieses Resultates auch auf analoge Umsetzungen von  $(C_6H_5)_2MeX$  ( $X = \text{Halogen; Me} = \text{Al, Ga, In}$ ) mit  $NaMn(CO)_5$  unter jeweils geeigneten Modifizierungen der Reaktionsbedingungen zur Erzielung von Komplexen (I) angewandt werden.

Die Umsetzungsergebnisse der Reaktionen von Organothalliumhalogenid-Suspensionen mit gelöstem  $NaMn(CO)_5$  (Molverhältnis 1/1), welche unter Bildung von Ketonen ohne Freisetzung von  $CO_{(g)}$  verlaufen, deuten nach unserem Dafürhalten auf folgenden Reaktionsablauf hin: die geringe Löslichkeit der  $R_2TiX$ -Verbindungen und eine im Vergleich zu den Reaktionsgeschwindigkeiten vermutlich kleine Lösungsgeschwindigkeit des suspendierten  $R_2TiX$  bedingen trotz der tropfenweisen Zugabe von  $NaMn(CO)_5$  einen Überschuss dieses Carbonylmetallats in der Reaktionslösung. Hierdurch kommt es zu einer Konkurrenz zwischen der primären Reaktion von  $R_2TiX$  mit  $NaMn(CO)_5$ , bei der z.B. das isolierte  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  entsteht, und der Folgereaktion von  $R_2TiMn(CO)_5$  mit  $NaMn(CO)_5$ . Bei der Folgereaktion, deren Verlauf wir augenblicklich aufklären, entstehen u.a. die erhaltenen Produkte  $Tl[Mn(CO)_5]_3$  und  $RCOR$  ohne Freisetzung von  $CO_{(g)}$ .

Bei diesen Versuchen entsteht mit  $Tl[Mn(CO)_5]_3$  das gleiche Produkt wie bei den einleitend erwähnten Umsetzungen von Hsieh und Mays<sup>2</sup> und wie bei eigenen Versuchen über das Verhalten von Organothalliumhalogeniden gegenüber einem Überschuss von  $NaMn(CO)_5$ <sup>4</sup>; unter den verschiedenen Bedingungen entstehen aber jeweils unterschiedliche organische Reaktionsprodukte.

Bei den hier beschriebenen Umsetzungen von Organothalliumhalogeniden mit  $NaMn(CO)_5$  ist auszuschliessen, dass die Bildung des  $Tl[Mn(CO)_5]_3$  über eine Disproportionierungsreaktion eines denkbaren Zwischenproduktes  $Tl[Mn(CO)_5]$  verläuft, da kein Thalliummetall nachgewiesen werden konnte<sup>5</sup>.

Nach der Reaktionsgleichung (2) setzte sich in THF suspendiertes  $C_6H_5TiCl_2$ , welches eine bessere Löslichkeit in THF als  $(C_6H_5)_2TiCl$  besitzt, bei  $-30^\circ$  mit  $NaMn(CO)_5$  (Molverhältnis 1/1) nicht zum erwarteten  $C_6H_5Ti(Cl)Mn(CO)_5$  um, sondern zu  $CITl[Mn(CO)_5]_2$  und  $(C_6H_5)_2TiCl$  mit Ausb.  $> 70\%$  und  $Tl[Mn(CO)_5]_3$  ( $< 20\%$  Ausb.). Die formelmässige Zusammensetzung dieser aus der Reaktionsmischung abgetrennten Produkte wurde durch Elementaranalyse gesichert. Die erzielten und in ihrer Grössenordnung ähnlichen Ausbeuten von  $CITl[Mn(CO)_5]_2$  und  $(C_6H_5)_2TiCl$  weisen darauf hin, dass diese Produkte in der Hauptreaktionsfolge (3a) und (3b) entstanden sind:



Die Bildung des  $Tl[Mn(CO)_5]_3$  erfolgt unter den Reaktionsbedingungen wegen der geringen Menge in einer Nebenreaktion; es liegt nahe, anzunehmen, dass dieses Produkt—analog wie bei den Umsetzungen von  $R_2TiX$  mit  $NaMn(CO)_5$  unter Ketonbildung—durch eine Folgereaktion zwischen  $C_6H_5Ti[Mn(CO)_5]_2$  und  $NaMn(CO)_5$  entsteht.

Die  $\nu(CO)$ -Banden von  $CITl[Mn(CO)_5]_2$  in Nujol-Verreibung und in  $CH_2-$

$\text{Cl}_2$ -Lösung sind in Tabelle 1 aufgeführt. An Polyäthylen-Presslingen wurden  $< 300 \text{ cm}^{-1}$  zwei Banden bei  $168$  und  $144 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die Bande bei  $144 \text{ cm}^{-1}$  kann durch Vergleich mit der Lage der (Ti-Mn)-Valenzschwingungsfrequenz in  $\text{Ti}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ <sup>3</sup>, der (Ti-Mn)Valenzschwingungen in  $\text{CITi}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  zugeordnet werden. Demzufolge sollte die Bande bei  $168 \text{ cm}^{-1}$  die (Ti-Cl)-Valenzschwingung sein. Einkristalluntersuchungen sind in Vorbereitung.

$\text{CITi}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  konnte über eine Einschiebung von  $\text{TiCl}$  in die Mn-Mn-Bindung des  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  nicht erhalten werden<sup>5</sup>. Analoge Einschiebungen mit  $\text{In}^{\text{I}}$ -Halogeniden<sup>6</sup> führten zum Erfolg, so dass dieser ungewöhnliche Reaktionsweg (3a) und (3b) den ersten Zugang für  $\text{CITi}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  darstellt.

#### EXPERIMENTELLES

##### (1) Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

Eine Lösung von  $4.6 \text{ g}$  ( $0.021 \text{ Mol}$ )  $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ <sup>7</sup> in  $50 \text{ ml}$  THF wurde bei  $-40^\circ$  tropfenweise zu einer Suspension von  $5.6 \text{ g}$  ( $0.021 \text{ Mol}$ )  $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}$  in  $50 \text{ ml}$  THF gegeben, wobei sich die zunächst farblose Lösung braunrot färbte. Mit hierfür geeigneten Nachweismethoden wurde festgestellt, dass  $\text{CO}_{(\text{g})}$  vom Reaktionsgemisch während der Reaktionsdauer nicht freigesetzt wurde. Nach einstündigem Rühren wurde der farblose Rückstand von der Reaktionsmischung abfiltriert und mit destilliertem Wasser behandelt, die Hauptmenge blieb ungelöst; im wässrigen Filtrat wurde  $\text{NaCl}$  nachgewiesen. Der wasserunlösliche Rückstand ( $3.4 \text{ g} = 61\%$ , bez. auf  $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}$ ) war aufgrund seiner Analysenwerte (Gef. C, 8.69; H, 2.18; Cl, 13.02.  $\text{C}_2\text{H}_6\text{TiCl}$  ber.: C, 8.88; H, 2.22; Cl, 13.15%) und des IR-Spektrums unumgesetztes  $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}$ .

Vom braunroten Filtrat hinterblieb nach der Abdestillation des THF braunrotes  $\text{Ti}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  (Gef. C, 23.02.  $\text{C}_{15}\text{Mn}_3\text{O}_{15}\text{Ti}$  ber.: C, 22.82%); das IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$ -Banden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $2063, 2002, 1994 \text{ cm}^{-1}$ ) stimmte mit dem einer Vergleichssubstanz<sup>2</sup> überein. Im THF-Destillat wurde gaschromatographisch Aceton festgestellt.

##### (2) Umsetzung von $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TiBr}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

$3.0 \text{ g}$  ( $0.008 \text{ Mol}$ )  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wurden mit Natriumamalgam (1%) in  $80 \text{ ml}$  THF zu  $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ <sup>7</sup> umgesetzt. Die erhaltene grügefärbte Lösung wurde durch Dekantation vom Rückstand abgetrennt und das THF abdestilliert. Hierbei verblieben  $0.015 \text{ Mol}$   $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ , welche nach dem Trocknen bei  $10^{-3} \text{ mm}$  und  $25^\circ$  in  $50 \text{ ml}$  Diäthyläther gelöst und bei einer Reaktionstemperatur von  $-30^\circ$  tropfenweise zu einer Suspension von  $5.3 \text{ g}$  ( $0.014 \text{ Mol}$ )  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TiBr}$  in  $50 \text{ ml}$  Diäthyläther zugesetzt wurden. Nach zweistündiger Reaktionsdauer, die ohne Freisetzung von  $\text{Co}_{(\text{g})}$  aus der Reaktionsmischung verlief, wurde das Reaktionsgemisch wie unter (1) beschrieben aufgearbeitet. Im einzelnen wurde aus der ätherischen Lösung  $\text{Ti}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  (Gef. C, 22.93.  $\text{C}_{15}\text{Mn}_3\text{O}_{15}\text{Ti}$  ber.: C, 22.82%) und durch fraktionierte Destillation  $0.3 \text{ g}$  einer Flüssigkeit abgetrennt, welche wegen übereinstimmender Ergebnisse im Gaschromatogramm und im IR-Spektrum mit einer Vergleichssubstanz als Heptanon-4 identifiziert wurde.

##### (3) Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$

(a) Darstellung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiMn}(\text{CO})_5$ . Aus  $3.0 \text{ g}$  ( $0.008 \text{ Mol}$ )  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

wurde  $NaMn(CO)_5$  (0.015 Mol) wie unter (2) beschrieben gewonnen. Dieses THF-freie  $NaMn(CO)_5$  wurde in 60 ml Diäthyläther gelöst und tropfenweise mit einer Suspension von 6.0 g (0.015 Mol)  $(C_6H_5)_2TiCl$  in 50 ml Diäthyläther bei  $-20^\circ$  bei ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Nach einstündiger Reaktionsdauer ohne nachweisbar vorhandene  $CO_{(g)}$ -Bildung wurde bei  $-20^\circ$  ein farbloser Rückstand, der als  $NaCl$  identifiziert wurde, abfiltriert und Diäthyläther aus dem gelben Filtrat bei  $-20^\circ$  im Wasserstrahlpumpenvakuum bis zur beginnenden Abscheidung eines festen gelben Produkts abdestilliert. Dieses wurde abfiltriert; es hatte die Zusammensetzung  $(C_6H_5)_2Ti[Mn(CO)_5]$  (Gef. C, 36.86; H, 2.19; Mn, 9.45; Ti, 36.40.  $C_{17}H_{10}MnO_5Ti$  ber.: C, 36.89; H, 1.82; Mn, 9.92; Ti, 36.92%). Ausb. 5.7 g = 67%, bez. auf  $Mn_2(CO)_{10}$ .  $(C_6H_5)_2TiMn(CO)_5$  zersetzt sich aufgrund von TG-Untersuchungen  $> 55^\circ$ .

(b) *Umsetzung von  $(C_6H_5)_2TiCl$  und  $NaMn(CO)_5$  in THF.* 3.4 g (0.016 Mol)  $NaMn(CO)_5$  wurden bei  $-20^\circ$  tropfenweise in 6.0 g (0.015 Mol)  $(C_6H_5)_2TiCl$ , welches in 50 ml THF suspendiert wurde, eingebracht. Nach einstündiger Reaktionsdauer ohne nachweisbar vorhandene  $CO_{(g)}$ -Bildung unter Rühren wurde die Reaktionsmischung wie unter (2) aufgearbeitet; das Reaktionsprodukt bestand zu fast zwei Drittel aus unumgesetztem  $(C_6H_5)_2TiCl$ ,  $NaCl$ ,  $Ti[Mn(CO)_5]_3$  (Gef. C, 23.14.  $C_{15}Mn_3O_{15}Ti$  ber.: C, 22.82%) und Benzophenon. Benzophenon wurde mit Petroläther vom  $Ti[Mn(CO)_5]_3$  abgetrennt (Fp.  $48^\circ$ , Tabellenwert  $48.1^\circ$ ; Ausb. 0.8 g = 29%, bez. auf  $(C_6H_5)_2TiCl$ ).

(4) *Umsetzung von  $C_6H_5TiCl_2$  mit  $NaMn(CO)_5$*

*Darstellung von  $CITl[Mn(CO)_5]_2$ .* 2.1 g (0.010 Mol)  $NaMn(CO)_5$  in 60 ml THF wurden tropfenweise innerhalb von 2 Stunden mit der Suspension von 4.0 g (0.11 Mol)  $C_6H_5TiCl_2$  in 30 ml THF bei  $-30^\circ$  unter ständigem Rühren vereinigt. Hierbei bildete sich an der Eintropfstelle eine dunkelbraune Färbung, der unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelblichen Niederschlags eine fast gelbe Lösungsfarbe folgte. Die  $NaMn(CO)_5$ -Zugabe wurde sofort beim Ausbleiben dieser Aufhellung der Lösungsfarbe der Reaktionsmischung eingestellt; hierbei entspricht das verwendete Molverhältnis dem Endpunkt der Reaktion (3a) und (3b). Danach wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum die Reaktionsmischung zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Rückstand in einer Soxhletapparatur mit  $CCl_4$  extrahiert. Aus dem  $CCl_4$ -Extrakt wurden nach dem Einengen 0.4 g = 16%, bez. auf  $Mn_2(CO)_{10}$ , einer braunen Substanz erhalten, die aufgrund eines mit dem IR-Spektrum einer Vergleichssubstanz<sup>2</sup> identischen Spektrums und ihrer C-Werte (Gef. C, 23.19.  $C_{15}Mn_3O_{15}Ti$  ber.: C, 22.82%) als  $Ti[Mn(CO)_5]_3$  erkannt wurde. Der Soxhlet-Extraktionsrückstand wurde in Acetonitril von  $0^\circ$  gegeben; ein Teil löste sich mit gelber Lösungsfarbe, ein Teil blieb als farbloser Rückstand zurück. Aus letzterem konnte nach Abfiltrieren  $NaCl$  mit destilliertem Wasser entfernt werden; der verbleibende Teil des farblosen Rückstands (1.6 g = 72%, bez. auf  $(C_6H_5)_2TiCl$ ) wurde durch IR-Spektrenvergleich und C-, H-Analyse (Gef. C, 36.49; H, 2.51.  $C_{12}H_{10}TiCl$  ber.: C, 36.58; H, 2.56%) als  $(C_6H_5)_2TiCl$  identifiziert. Aus der gelben Acetonitrillösung kristallisierte beim Einengen ein gelbes Produkt aus, welches nach Umkristallisation aus Acetonitril (Gef. C, 19.17; Cl, 5.58; Mn, 17.56; Ti, 32.25.  $C_{10}Mn_2O_{10}TiCl$  ber.: C, 19.06; Cl, 5.63; Mn, 17.46; Ti, 32.45%) die Formel  $CITl[Mn(CO)_5]_2$  aufwies. Die Ausbeute an fast reinem Rohprodukt betrug 2.40 g = 79%, bez. auf  $Mn_2(CO)_{10}$ , an umkristallisiertem

Produkt 1.52 g. Die Zersetzungstemperatur wurde mittels TG-Untersuchung zu  $>94^\circ$  ermittelt. Der im TG-Diagramm ausgewiesene Gewichtsverlust von 46.33% entspricht recht gut dem für den Verlust aller CO-Gruppen aus  $\text{CITl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  berechneten Wert von 44.48%. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden dieser Substanz sind in der Tabelle 1 verzeichnet.

#### LITERATUR

- 1 W. Hieber und R. Breu, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1270.
- 2 A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 29.
- 3 A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 11.
- 4 H.-J. Haupt und F. Neumann, unveröffentlicht.
- 5 H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C57.
- 6 J. Hoyano, D. J. Patmore und W. A. G. Graham, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 201; A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 223.
- 7 R. D. Closson, J. Kozikowski und T. H. Coffield, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 598.