

Journal of Organometallic Chemistry, 134 (1977) 297–303
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

LXXXIX *. TRIPHENYLBORHTHIIN ALS KOMPLEXLIGAND

HEINRICH NÖTH * und ULF SCHUCHARDT **

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)
 und Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Sao Paulo (Brasilien)*
 (Eingegangen den 3. Februar 1977)

Summary

B, B', B'' -Triphenylborthiin reacts with $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) in dioxane solution forming the complexes $(C_6H_5BS)_3M(CO)_3 \cdot 1.5 C_4H_8O_2$ in which the metal coordinates to the B_3S_3 ring. The dioxane is probably bound via B—O bonds to the borthiin ring system.

Zusammenfassung

B, B', B'' -Triphenylborthiin reagiert mit $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) in Dioxan zu den Komplexen $(C_6H_5BS)_3M(CO)_3 \cdot 1.5 C_4H_8O_2$, in denen das Metall an den B_3S_3 -Ring koordiniert ist. Das Dioxan ist wahrscheinlich über B—O-Bindungen an den Borthiin-Ring gebunden.

Einleitung

Obwohl Borverbindungen meist als Lewis-Säuren angesehen werden, ist ihre Chemie nur dann zu verstehen, wenn man den "Base"-Charakter der Substituenten X mitberücksichtigt. Dementsprechend üben etwa Aminoborane nicht nur diese Säure-Base-Wechselwirkung mit sich selbst aus [3] (Di-, Tri- und Polymerisierung), sondern auch in Übergangsmetallverbindungen [4–6], wobei ihr Stickstoffatom Donor-, ihr Boratom Akzeptor-Funktion gegenüber dem Metallzentrum zu übernehmen scheint. Dies wird besonders deutlich bei Borazin-tricarbonyl-metallen [7], wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt [8].

Schwefel als der im Vergleich mit Stickstoff "weichere" Ligand sollte insbesondere gegenüber weichen Metallzentren der bessere Koordinationspartner

* LXXXVIII Mitteilung siehe Lit. 2.

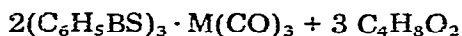
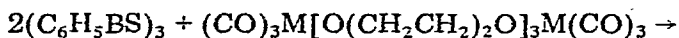
** Teil der Dissertation von U.S. [1].

sein. Die wenigen, bisher in der Literatur beschriebenen Thioboran-metallcarbonyle [9–12] sind thermisch alle instabil. Die mit der Koordination des Thioborans $R_{3-n}B(SR')_n$ an das Metallzentrum verbundene Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals spricht zwar für eine Akzeptorfunktion des Bors, die röntgenstrukturanalytische Sicherung dieser Folgerung steht allerdings noch aus; die Art der Metall–Bor-Wechselwirkung ist ungeklärt und in diesen Verbindungen noch spekulativ. Hingegen liegt in dem Benzothiadiborolen-tricarbonylisen [13] ein Komplex vor, der hinsichtlich seiner thermischen Stabilität mit Dieneisencarbonylen [14] vergleichbar ist, und die röntgenographisch gesicherte Planarität des C_2B_2S -Fünfrings sowie die Bindungsabstände weisen diesen Heterocyclus als h^5 -Liganden aus [13,15]. Analoges gilt für dieses Fünfringsystem in dem pentagonal bipyramidalen *closo*-1,2,5-Thiadiborolenbis(tricarbonylmangan) [16].

In den sechsgliedrigen Borthiinen liegt wie bei den Borazinen ein nahezu ebenes Ringsystem vor [17]. Sie sollten daher in Analogie zu anderen heterocyclischen 6π -Elektronensystemen ebenfalls h^6 -Tricarbonylchrom(0)-Komplexe bilden können. Als geeignete Modellverbindung wählten wir das B, B', B'' -Triphenylborthiin [18]. Hier kann eine $Cr(CO)_3$ -Gruppe sowohl mit dem B_3S_3 -Sechsring als auch mit dem Phenylring koordinieren, und somit könnte diese Verbindung zugleich Informationen über die relative π -Basizität geben. Hinzu kommt, dass das Borthiin-System positive Ladung gut delokalisieren kann, worauf massenspektroskopische Daten hinweisen [19].

Ergebnisse und Diskussion

Wegen der hohen Labilität von Acetonitril-metallcarbonylen sind diese Verbindungen besonders geeignet, eine Tricarbonylmetallgruppe auf andere Liganden zu übertragen. Dioxan wandelt die Tris(acetonitril)tricarbonylchrom-, molybdän- und wolfram-Komplexe in die entsprechenden Dioxan-Komplexe um [20]. Diese in situ dargestellten Verbindungen reagieren langsam mit B, B', B'' -Triphenylborthiin zu den Tricarbonyl-triphenylborthiin-Komplexen des Chroms (I), Molybdäns (II) und Wolframs (III).



(I, M = Cr; II, M = Mo; III, M = W)

Der Molybdän-Komplex bildet sich rascher als die Chrom- und Wolfram-Verbindungen. Aus der Dioxan-Lösung fällt Pentan keine Dioxan-freien Produkte, sondern Solvate mit definiertem Solvensgehalt: je Mol I–III sind 1.5 Mol Dioxan gebunden. Der Solvensgehalt ist analytisch und NMR-spektroskopisch belegt, er lässt sich auch i. Hochvak. nicht ohne Zersetzung der Komplexe entfernen. I–III entstehen auch bei der Umsetzung der Tricarbonyl-cycloheptatrien-Komplexe von Cr, Mo und W [21] mit Triphenylborthiin in Dioxan, jedoch in sehr viel langsamerer Reaktion, die nach 7 Tagen bei Raumtemperatur noch nicht beendet war. Zudem gelang es nicht, reine Verbindungen durch Umfällung zu erhalten. Mit Triammin-tricarbonylchrom und mit Tricarbonyl(hexamethylborazin)-chrom reagierte $(C_6H_5BS)_3$ in Dioxan nicht. Ebenso wenig gelang die Darstellung eines Tris(dimethylamino)borthiin-Komplexes aus $[(CH_3)_2NBS]_3$ und

TABELLE I

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND NMR-DATEN DER TRICARBONYL-TRIPHENYL-BORHTHIIN-KOMPLEXE DES CHROMS, MOLYBDANS UND WOLFRAMS

M	Zers. (°C)	Farbe	¹ H-NMR (δ, ppm) ^a			¹¹ B-NMR (δ, ppm) ^b
			Dioxan- Protonen	Phenyl- Protonen	Verhältnis	
Cr	~190	hellbraun	3.63	7.2	12 : 15.3	30.5 ± 0.5
Mo	~195	dunkelbraun	3.63	7.3	12 : 15.2	^c
W	163	braun	3.63	7.3	12 : 15.4	23 ± 2

^a In CH₂Cl₂-Lösung. Die Aufnahme der Spektren muss sofort nach dem Lösen vorgenommen werden. Angegeben ist bei den Phenylprotonen das Signalmaximum. ^b In Dioxan-Lösung. ^c In CH₂Cl₂ wurde für den Mo-Komplex ein sehr breites Signal bei 7 ± 1 ppm beobachtet.

Tris(acetonitril)tricarbonyl-chrom(0): hier setzte CO-Entwicklung und Metallabscheidung im Laufe der Umsetzung ein.

Tabelle 1 fasst einige wichtige Eigenschaften der neuen Verbindungen zusammen.

Die hell- bis dunkelbraunen Komplexe fallen als feinkristalline Pulver an, die unter Schutzgas stabil sind, sich an Luft jedoch sehr rasch zersetzen. In Dioxan lösen sie sich gut. Auch in Benzol und Methylenchlorid lösen sich die Verbindungen, doch zersetzen sie sich langsam. Daher waren in Benzol auch keine verlässlichen Molekülmassebestimmungen möglich.

Im Vergleich zum Dioxan ist das ¹H-NMR-Signal für die Dioxanprotonen von I–III in CH₂Cl₂-Lösung etwas verbreitert*. Das als breites Multiplett der Phenylprotonen auftretende Signal ist im Vergleich zum freien Liganden um 0.1–0.2 ppm hochfeldverschoben. Seine Intensität steht zu jener der Dioxanprotonen im Verhältnis 12 : ~15 und bestätigt damit die analytischen Ergebnisse. Zudem beweisen die ¹H-NMR-Signale, dass die M(CO)₃-Gruppen nicht an die Phenylgruppen des Phenylborthiins gebunden sind.

Die Frage, ob das Dioxan in den Komplexen I–III als Kristallsolvat vorliegt oder chemisch gebunden ist, kann das ¹H-NMR-Spektrum allein nicht beantworten. Die Stabilität der Verbindungen I–III in Dioxan im Gegensatz zur Instabilität in Benzol oder CH₂Cl₂ spricht für chemisch gebundenes Dioxan. Die Verbreiterung des ¹H-NMR-Signals der Dioxanprotonen in CH₂Cl₂ kann als Hinweis auf ein Abdissoziieren von Dioxan gedeutet werden. Ein zusätzliches Argument für chemisch gebundenes Dioxan liefern die ¹¹B-NMR-Spektren. Das ¹¹B-NMR-Signal von Triphenylborthiin liegt bei 62.7 ppm. Die Koordinationsverschiebung beträgt damit mehr als 30 ppm zu hohen Feld. Für II in CH₂Cl₂ beträgt sie sogar 55 ppm.

Koordinationsverschiebungen von 40–50 ppm beobachteten Siebert und Mitarbeiter [13] ohne Lösungsmittelbeteiligung bei den Benzothiadiborolen-Komplexen des Eisens. Auch für (CH₃S)₃B · Cr(CO)₃ [9] liegt sie ähnlich hoch. Somit ist die für I–III beobachtete Koordinationsverschiebung Δ(¹¹B) für sich allein kein starker Hinweis auf die Beteiligung von Dioxan an der Komplexbindung des

* Im Vergleich mit Dioxan sind die Dioxanprotonen praktisch nicht verschoben. Analoges gilt auch für die Dioxankomplexe der (CO)₃M-Gruppen [20].

Borthiins. Die beobachtete Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals in I–III könnte auf eine Metall–Bor-Wechselwirkung zurückzuführen sein, durch die negative Überschussladung, hervorgerufen durch die M–S-Bindungen, vom Metall zum Liganden abgeführt wird. Sie könnte aber auch darauf zurückgehen, dass durch die Ligandenfunktion der Schwefelatome des Borthiins die Planarität des Ringsystems aufgehoben wird. Dadurch müsste die Akzeptorfunktion der ohnehin relativ aciden Boratome des Borthiins weiter ansteigen und Koordination mit den Sauerstoffatomen des Dioxans könnte die Elektronenlücke am nun tetraedrisch konfigurierten Bor auffüllen. In Übereinstimmung mit diesem Modell steht die analytische Zusammensetzung der Komplexe I–III: Nimmt man an, dass zwei $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BS})_3\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch Dioxan-Moleküle verbrückt sind, dann sind dazu 6 B–O-Bindungen erforderlich, entsprechend drei Dioxan-Molekülen*.

Den IR-Spektren kann man weitere Informationen zur Struktur der Verbindungen entnehmen. Tabelle 2 enthält die beobachteten Banden. Eine vollständige Zuordnung gelang bisher nicht.

Die CO-Valenzschwingungen liegen im erwarteten Bereich. Drei CO-Banden belegen, dass die Punktsymmetrie geringer als C_{3v} ist. Die Aufspaltung der E-Bande ist in Dioxan-Lösung geringer als in Nujol-Suspension: die Banden bei 1885 cm^{-1} verschieben sich nach 1900 cm^{-1} .

Die durch eine Isotopenschulter charakterisierte BC-Valenzschwingung des Triphenylborthiins bei 1195 cm^{-1} wandert durch die Komplexbildung um $\sim 15\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen, zeigt aber keine Abhängigkeit von der Masse des Metalls M. Eine Abhängigkeit weist aber eine Bande bei 1012 cm^{-1} im Borthiin auf, wobei vom Chrom zum Wolfram hin die entsprechende Bande zu grösseren Wellenzahlen verschoben wird. Es kann sich hier aber nicht um eine Schwingung handeln, an der das Metall direkt beteiligt ist, da man sonst zum Wolfram hin eine Erniedrigung der Frequenz beobachten müsste.

Eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erfahren die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des Dioxans in I–III. Dies steht in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell, da durch die BO-Koordination die CO-Bindung verstärkt wird. Beispielsweise wird die $\nu(\text{C}_2\text{O})$ -Bande des Diethylethers in $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ von 1115 auf 1205 cm^{-1} angehoben [22].

Die BS-Schwingungen sind nur versuchsweise zugeordnet. Die entsprechenden Banden sollten durch die Koordination eine stärkere Verschiebung zu kleinen Wellenzahlen erfahren, jedoch ist der Einfluss des metallgebundenen Schwefels auf die Stärke der B–S-Bindung nicht einfach abzuschätzen.

Als relativ gesichert darf man hingegen die Zuordnung der koordinativen BO-Schwingungen ansehen. Sie zeigen eine geringe Abhängigkeit vom Metall M und liegen im Vergleich mit BF_3 -Äther-Addukten ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $678/664\text{ cm}^{-1}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ $637/626\text{ cm}^{-1}$) [22] entsprechend der geringeren Lewis-Acidität des Borthiins bei kleineren Wellenzahlen. Zugleich stützt die Beobachtung dieser Banden das vorgeschlagene Strukturmodell. Dieses geht, bedingt durch die Löslichkeit der Verbindungen I–III davon aus, dass die Molekülformel doppelt so gross wie die Summenformel ist. Höhere Oligomere können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

* Eine endgültige Lösung des Strukturproblems ist sicher nur mittels Röntgenstrukturanalyse möglich. Bisher konnten aber keine geeigneten Kristalle gezüchtet werden.

TABELLE 2

 IR-BANDEN (in cm^{-1}) VON DIOXAN, TRIPHENYLBORHTHIN UND DER TRIPHENYLBORHTHIN-KOMPLEXE I-III (IN NUJOL/HOSTAFLON)

Dioxan	(PhBS) ₃	(C ₆ H ₅ BS) ₃ M(CO) ₃ · 3/2 (C ₄ H ₈ O ₂)			Zuordnung	
		M = Cr	M = Mo	M = W		
	3068s	3066s	3066s	3068s	$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$	
	3043s	3042s	3047s	3050s		
2957sst		2958s	2957s	2958s	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$	
2908sst		2912s	2912s	2908s		
2882sst		2880ss	2882ss	2880ss		
2850sst		2850s	2852s	2850s		
2748mst		2748ss	2747ss	2747ss		
2690mst		2685ss	2685ss	2685ss		
		2055s	2065s	2065s		
		2000s	2000mst	2000mst		
1979mst		1981mst	1973st	1977st		$\nu(\text{C}=\text{O})$
		1930sst	1940sst	1930sst		
		1885sst	1885sst	1887sst		
		1627st	1627st	1627st	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
	1602mst	1599s	1600ss	1599s	$\delta(\text{CH}_2)$	
	1593st	1589s	1589s	1590s		
	1491s	1488s	1487s	1487s		
1453st						
1444(Sh)st	1441mst	1440mst	1439s	1438s		
	1434st	1430mst	1431mst	1430mst		
1365st	1365st	1364mst	1364mst	1363mst		
	1345sst	1345mst	1345s	1345mst		
	1307st	1308s	1308s	1308s		
1288st		1285ss	1285s	1283s		
1254sst		1253mst	1253mst	1251mst	$\nu(\text{BC})$	
	1209(Sh)st	1221(Sh)s	1223s	1222s		
	1195sst	1210mst	1212mst	1210mst		
1118sst		1180st	1180st	1174st		
1083st		1154mst	1152mst	1152mst		$\nu(\text{CO})$
1048st		1119mst	1119mst	1117mst		
	1084s	1078s	1078s	1076s		Gerüstschwingungen?
	1018(Sh)mst	1043(Sh)s	1046s	1057(Sh)s		
	1012st	1027mst	1029mst	1045mst		
	997(Sh)mst					
	988sst					
	924s	931s	931s	930s		
	918s	921s	921s	920s		
(888st)	875st	888mst	886mst	883mst	$\nu_{\text{as}}(\text{BS})''?$	
(873sst)	863st	873st	873st	870st		
	855st	858mst	858mst	852mst		
	745st	749st	749st	748st		
	703st	702st	702st	702st		
	682st	693(Sh)s	695(Sh)st	690st		
	638s	627mst	628mst	628mst		
(614mst)	621st	616mst	615mst	615mst		$\nu_{\text{as}}(\text{BS})''?$
		610Shs	610(Sh)s	608(Sh)mst		
	578mst	578s	579s	578s		$\nu(\text{BO})$
		548ss	548s	545s		
		535s	530mst	531mst		
	513st	523(Sh)s	508s	521s		
		480s	480s	478s		
276st		275(Sh)s	274s	274s		

Es ist zu hoffen, dass durch Variation der borständigen Substituenten einfachere Borthiin-Komplexe gewonnen werden können, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Unabhängig von der weiteren Präzisierung belegt die vorliegende Arbeit, dass der B_3S_3 -Ring im Vergleich zum Phenylring der bessere Donor ist.

Beschreibung der Versuche

B, B', B''-Triphenylborthiin erhielten wir aus einer 1 : 1-Mischung von Phenylbromid mit Hexamethyldisilthian [23] bei $150^\circ C$. Dabei destillierte $(CH_3)_3SiBr$ ab. Der Rückstand lieferte aus Benzol farblose Nadeln des Borthiins vom Schmp. $230-232^\circ C$ (Lit. [18] Schmp. $232-333^\circ C$). Ausbeute 90%.

Triacetonitril-tricarbonyl-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs stellten wir nach [24] aus $M(CO)_6$ und CH_3CN dar. Da die Umsetzung aber selbst nach 40 Stdn. noch nicht beendet war [7b], wurde solange unter Rückfluss erhitzt (bis zu 120 Stdn.), bis im IR-Spektrum nur mehr die Banden der *fac*-Tricarbonyl-Verbindung $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ erkennbar waren. Nach Abziehen des Lösungsmittels lagen die Komplexe analysenrein vor.

Alle Untersuchungen erfolgten in trockenen Lösungsmitteln unter N_2 - oder Ar-Schutzgas. Dioxan wurde mit Na unter Rückfluss, Pentan mit $LiAlH_4$ absolutiert.

NMR-Spektren registrierten wir mit den Varian-Geräten A-60A und HA-100. Als Standards dienten int. TMS und $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, extern. IR-Spektren wurden mit Perkin-Elmer-Geräten (110; 325) aufgenommen. Elementaranalysen führten das mikroanalytische Labor des Instituts sowie die Fa. Elhardt aus.

Tricarbonyl-triphenylborthiin-chrom(0) · 3/2 Dioxan. In ein mit 2.0 g (7.7 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und 2.8 g (7.8 mmol) $(C_6H_5BS)_3$ gefülltes Schlenk-Gefäß wurden bei Raumtemperatur 60 ml Dioxan pipettiert. Beim Rühren der Mischung löste sich der Acetonitril-Komplex relativ rasch zum gelb-orangen Dioxan-Komplex auf [20], während das Borthiin nur sehr langsam in Lösung ging und zu einem gelbbraunen Produkt abreagierte. Nach 20 Stdn. war das Borthiin weitgehend verbraucht. Durch Filtration wurde wenig hellbraunes Unlösliches abgetrennt. Zugabe von 70 ml Pentan zur klaren, gerührten Lösung fällte das Produkt. 30 Minuten nach der Fällung stellte man die Suspension in den Kühlschrank. Nach Stehen über Nacht wurde das Unlösliche abgetrennt, mehrmals mit 10 ml Pentan gewaschen und bei 1 Torr getrocknet; Ausbeute: 1.85 g (38%). Der hellbraune Borthiin-Komplex zersetzte sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei schnellem Aufheizen ab $190^\circ C$. (Gef.: C, 51.14; H, 4.27; B, 5.6; Cr, 8.60; S, 15.47. $C_{27}H_{27}B_3CrO_6S_3$ ber.: C, 51.63; H, 4.33; B, 5.16; Cr, 8.28; S, 15.3%.)

Tricarbonyl-triphenylborthiin-molybdän · 3/2 Dioxan. Wie oben brachte man 1.7 g (5.6 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ in 60 ml Dioxan mit 2.0 g (5.6 mmol) $(C_6H_5BS)_3$ unter Rühren zur Reaktion. Die Umsetzung erfolgte rascher als im Falle des Chroms; dennoch wurde erst nach 20 Stdn. das Unlösliche (~ 0.5 g) abgetrennt und aus dem Filtrat mit 70 ml Pentan der Borthiin-Molybdän-Komplex gefällt. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank liessen sich 1.3 g (34%) des dunkelbraunen $(C_6H_5BS)_3Mo(CO)_3 \cdot 3/2 C_4H_8O_2$, Zers. $\sim 195^\circ C$, isolieren (Gef.:

C, 47.48; H, 4.03; B, 5.1; Mo, 14.01; S, 14.08. $C_{27}H_{27}B_3MoO_6S_3$ ber.: C, 48.25; H, 4.05; B, 4.83; Mo, 14.23; S, 14.31%.)

Tricarbonyl-triphenylborthiin-wolfram · 3/2 Dioxan. Wie beim Mo-Komplex wurden 3.0 g (7.7 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ mit 2.75 g (7.64 g) $(C_6H_5BS)_3$ in 60 ml Dioxan umgesetzt und aufgearbeitet. Das mit Pentan gefällte Produkt wurde mehrmals mit 10 ml Pentan gewaschen. Ausbeute: 1.80 g (31%). Das braune mikrokristalline Produkt zersetzt sich bei raschem Aufheizen ab 163°C (Gef.: C, 43.06; H, 3.58; B, 4.7; W, 25.51; S, 11.92. $C_{27}H_{27}B_3O_6S_3W$ ber.: C, 42.67; H, 3.58; B, 4.27; W, 24.19; S, 12.66%.)

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF Aktiengesellschaft. Unser Dank gilt auch Frau G. Hanatschek, Fräulein G. Bienlein, Herrn Dr. G. Schmidt-Sudhoff und Herrn K. Schönauer für spektroskopische und analytische Arbeiten.

Literatur

- 1 U. Schuchardt, Dissertation, Universität München, 1973.
- 2 H. Fusstetter und H. Nöth, Chem. Ber. im Druck.
- 3 K. Niedenzu und J.W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
- 4 H. Nöth und W. Regnet, Z. Anorg. Allg. Chem., 352 (1967) 1.
- 5 G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz, Angew. Chem., 80 (1968) 282; Angew. Chem. Int. Ed., 7 (1968) 293.
- 6 G. Schmid, Chem. Ber., 103 (1970) 528.
- 7 (a) R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem., 79 (1967) 63; Angew. Chem. Int. Ed., 6 (1967) 91; (b) H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber., 102 (1969) 95; (c) E. Deckelmann und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 2189; (d) E. Deckelmann und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 53 (1970) 139.
- 8 G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber., 105 (1972) 3437.
- 9 H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 435.
- 10 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 103 (1970) 3563.
- 11 H. Nöth und U. Schuchardt, Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 97.
- 12 H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organometal. Chem., 125 (1977) 155.
- 13 W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 87 (1975) 286; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 262.
- 14 R. Pettit und G.F. Emerson, Adv. Organometal. Chem., 1 (1964) 1.
- 15 W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 20.
- 16 W. Siebert und K. Kinberger, Angew. Chem., 88 (1976) 451; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 434.
- 17 W. Schwarz, H.D. Hausen und H. Hess, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 596.
- 18 E. Wiberg und W. Sturm, Angew. Chem., 67 (1955) 483.
- 19 R.H. Cragg und A.F. Weston, Chem. Commun., (1974) 22.
- 20 H. Werner und E. Deckelmann, Angew. Chem., 80 (1968) 564; Angew. Chem. Int. Ed., 7 (1968) 544.
- 21 W. Strohmeier, Chem. Ber., 95 (1961) 2490.
- 22 G.M. Begun und A.A. Palko, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2112.
- 23 E. Louis und G. Urry, Inorg. Chem., 7 (1968) 1253.
- 24 P.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Angl, Inorg. Chem., 1 (1962) 433.