

DERIVATIVE DES BOROLS

II *. PENTAPHENYLBOROL: SYNTHESE, REDUKTION ZUM DIANION UND KOMPLEXE VON KOBALT UND PLATIN

G.E. HERBERICH *, B. BULLER, B. HESSNER und W. OSCHMANN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 5. März 1980)

Summary

Analytically pure, dark blue pentaphenylborole (PPB) can be synthesized from 1,1-dibutyl-2,3,4,5-tetraphenylstannole and $C_6H_5BCl_2$ in toluene in 95% yield. Reduction of PPB with elemental potassium in THF produces brownish red $K_2[PPB]$ which is derived from the new 6π -electron anion $[PPB]^{2-}$. The new complexes $(C_5H_5)Co(PPB)$ and $(COD)Pt(PPB)$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) are obtained by irradiation of a toluene solution of $(C_5H_5)Co(CO)_2$ and PPB and by ligand substitution reaction from $Pt(COD)_2$ and PPB respectively.

Zusammenfassung

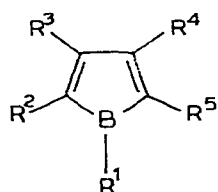
Analytisch reines, tief blaues Pentaphenylborol (PPB) kann aus 1,1-Dibutyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol und $C_6H_5BCl_2$ in Toluol in 95% Ausbeute erhalten werden. Reduktion von PPB mit elementarem Kalium in THF liefert bräunlich rotes $K_2[PPB]$, welches sich von dem neuen 6π -Elektronen-Anion $[PPB]^{2-}$ ableitet. Die neuen Komplexe $(C_5H_5)Co(PPB)$ und $(COD)Pt(PPB)$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) werden erhalten durch Bestrahlung einer toluolischen Lösung von $(C_5H_5)Co(CO)_2$ und PPB bzw. durch Ligandensubstitution aus $Pt(COD)_2$ und PPB.

Über die Chemie des 4π -Elektronensystems Borol (I) ist bisher nur wenig bekannt. 1969 wurde von Eisch et al. das Prinzip einer Synthese von Pentaphenylborol (Ia, PPB), jedoch ohne Angabe einer präparativen Vorschrift, mitgeteilt [2]. In dieser Arbeit konnte das Pyridin-Addukt $C_5H_5N \cdot Ia$ isoliert und charakterisiert werden [2], doch ist PPB selbst wegen seiner extremen Reaktivi-

* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

tät, insbesondere wegen seiner extremen Empfindlichkeit gegen Spuren von Sauerstoff und Wasser, offenbar nicht in Substanz erhalten worden. In späteren Arbeiten wurden PPB und die verwandten Derivate Ib–Ie erwähnt, jedoch wieder ohne präparative Vorschriften und ausreichende Charakterisierung [3–5]. Ein im Typ abweichendes Borol If ist in jüngerer Zeit von Killian und Wrackmeyer dargestellt worden [6].

Wir haben mit der Darstellung der Tripeldecker-Komplexe $(OC)_3Mn(\mu-L)Mn(CO)_3$ [7] und $(C_5H_5)Fe(\mu-L)Fe(C_5H_5)$ [8] und des Komplexes $LFe(CO)_3$ [1] mit $L = Ig$ gezeigt, dass Borole mit Übergangsmetallen Pentahapto-Komplexe zu bilden vermögen. Dies veranlasste uns, die Chemie des PPB aufzugreifen und führte zur Darstellung der Komplexe $(PPB)Fe(CO)_3$ und $(PPB)Ni(CO)_2$ [1]. Hier berichten wir nun über weitere Ergebnisse.



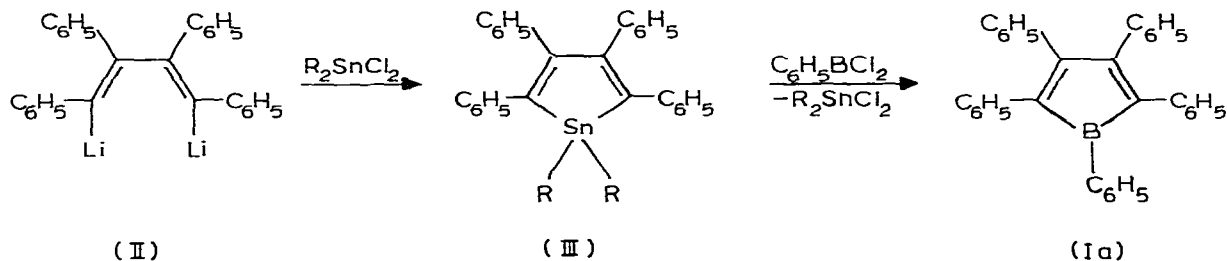
(I)

- a: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = C_6H_5$
 b: $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = C_6H_5$
 c: $R^1 = Cl, R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = C_6H_5$
 d: $R^1 = C_6H_5, R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = p-CH_3C_6H_4$
 e: $R^1 = Cl, R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = p-CH_3C_6H_4$
 f: $R^1 = Cl, R^2 = C(CH_3)_3, R^3 = B(C_2H_5)_2, R^4 = C_2H_5, R^5 = CH_3$
 g: $R^1 = C_6H_5, R^2 = C_2H_5, R^3 = R^4 = R^5 = H$

Ergebnisse

Die Synthese von Pentaphenylborol

Nach dem Syntheseprinzip von Eisch et al. [2] wird zunächst das aus Lithium und Diphenylacetylen leicht zugängliche 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien (II) [9,10] in das 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (IIIa) [10–12] überführt; aus diesem erhält man in Toluol mit $C_6H_5BCl_2$ in quantitativer Umsetzung ein Reaktionsgemisch von PPB und $(CH_3)_2SnCl_2$, aus dem durch Zusatz von Pyridin und fraktionierende Kristallisation $C_5H_5N \cdot PPB$ erhalten werden kann [2].



a: $R = CH_3$

b: $R = n-C_4H_9$

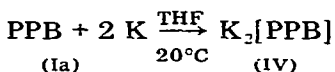
Wenn die Umsetzung des Stannols IIIa bei richtig gewählter, hoher Konzentration durchgeführt wird, fällt PPB aus dem Reaktionsgemisch als mikrokristallines Pulver aus, während $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ in Lösung bleibt. Man erhält so eine Ausbeute von 79% an PPB in Substanz [13]. Ein beträchtlicher Anteil des Produkts bleibt dabei in Lösung und geht verloren.

Die Synthese konnte weiter verbessert werden, indem das Di-n-butylstannol (IIIb) anstelle der Dimethyl-Verbindung IIIa eingesetzt wurde. In Toluol sind die Löslichkeiten der Butyl-Verbindungen (ca. 5.5 mol/l für IIIb und 2.0 mol/l für $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$) wesentlich höher als die der Methyl-Verbindungen (ca. 0.2 mol/l für IIIa und 0.4 mol/l für $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$), so dass mit kleinerem Reaktionsvolumen und wenig Waschflüssigkeit gearbeitet werden konnte. Dadurch werden die Ausbeuteverluste vermindert und Nebenreaktionen durch Sauerstoff- und Wasserspuren weiter vermindert. Tatsächlich kann PPB so mit 95% Ausbeute in Substanz erhalten werden.

Analytisch reines PPB ist tiefblau (Lit.: grün [2], tief blau-grün [3], tiefblau [5]) und ist mit einem Schmp. von 243–245°C (Zers.) (Lit.: ca. 120°C (Zers.) [2]) von beachtlicher thermischer Stabilität. Die grüne Farbe unreiner Proben ist als Mischfarbe vom Tiefblau des PPB und vom Gelb seiner Oxidations- und Hydrolyseprodukte zu verstehen. PPB löst sich in nichtbasischen Lösungsmitteln wie Toluol und CH_2Cl_2 mit tiefblauer Farbe und in Donorlösungsmitteln wie THF oder Acetonitril unter Adduktbildung gelb. Da PPB offenbar mit seinen eigenen Abbauprodukten Diels–Alder-Reaktionen einzugehen vermag (vgl. Ref. 3), hängt die beobachtete thermische Beständigkeit sowohl in festem Zustand wie in Lösung sehr empfindlich von seiner Reinheit ab.

Die Reduktion von Pentaphenylborol

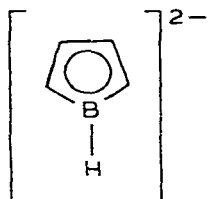
Borole (I) müssen aufgrund einer qualitativen MO-Betrachtung, die sie als gestörte Cyclopentadienyl-Systeme behandelt, ein energetisch tiefes LUMO besitzen. Man erwartet daher leichte Reduzierbarkeit. Tatsächlich lässt sich PPB in THF mit Kalium sehr glatt zum bräunlich roten Dikalium-Salz $\text{K}_2[\text{PPB}]$ reduzieren*, welches in Substanz aus THF/ Et_2O -Gemischen als mikrokristallines, bräunlich rotes Pulver von extremer Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit erhalten werden kann.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man als Ergebnis der Reduktion eine Hochfeldverschiebung aller Protonensignale um 0.6–0.9 ppm. Die ^{11}B -Resonanz von IV (Tabelle) von 29 ± 2 ppm, gemessen gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ist um ca. 26 ppm gegen die von PPB hochfeldverschoben (für Vergleichsmaterial siehe Ref. 14). Offenbar wird das LUMO von Ia bei der Reduktion mit zwei Elektronen gefüllt und damit die π -Elektronendichte am B-Atom stark erhöht. Beim nächstvergleichbaren Borinat-Ion in $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5]$ findet sich das ^{11}B -Signal von 27 ppm [15] übrigens im gleichen Bereich. Offenbar liegt also in $\text{K}_2[\text{PPB}]$

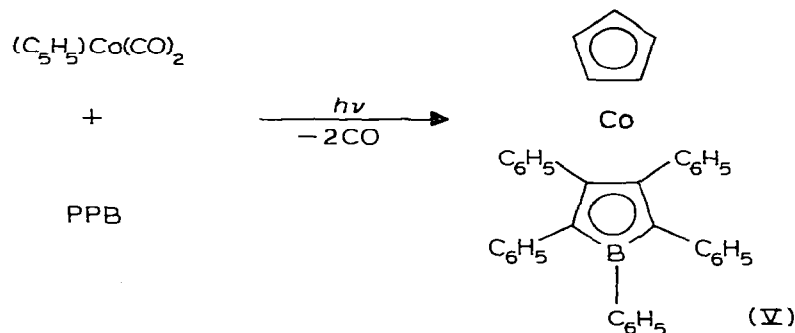
* Bei der Reduktion wird eine scharlachrote, diamagnetische Zwischenstufe beobachtet, welche nicht näher untersucht wurde. Diese Zwischenstufe liegt auch in 1/1-Gemischen von PPB und $\text{K}_2[\text{PPB}]$ in THF vor.

das erste Derivat des neuen 6π -Elektronensystems $[C_4BH_5]^{2-}$ (Borol-Dianion) vor.

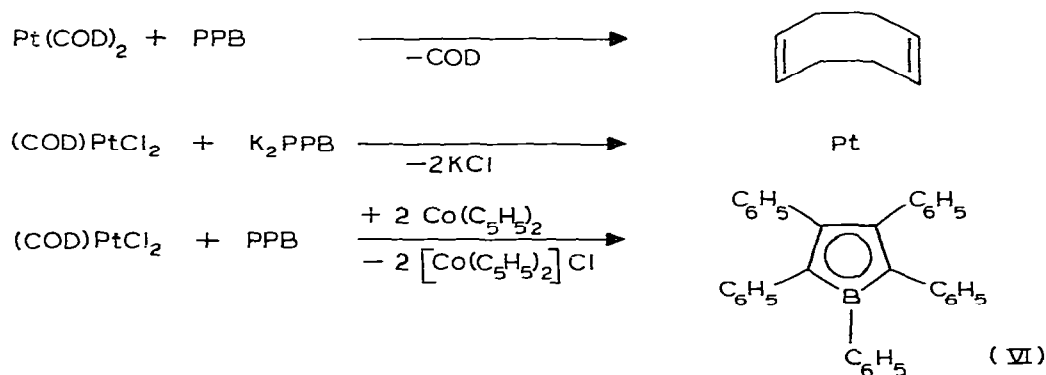


Komplexe von Kobalt und Platin

In Fortführung unserer früheren Arbeit [1] berichten wir hier über die Synthese von zwei weiteren Komplexen von PPB. PPB lässt sich photochemisch mit $(C_5H_5)Co(CO)_2$ zu $(C_5H_5)Co(PPB)$ (V) komplexieren. Dieser in orangenen Nadeln kristallisierende Komplex ist ausserordentlich robust, völlig beständig gegen Luft, Wasser und Licht und schmilzt ohne Zersetzung bei $325-329^\circ C$.



Zur Darstellung des Platin-Komplexes $(PPB)Pt(COD)$ (VI) (mit $COD = 1,5$ -Cyclooctadien) wurden drei Wege eingeschlagen.



Ligandensubstitution an $Pt(COD)_2$, mit Olefinen bei -30 bis $0^\circ C$ ablaufend [16], ergibt mit PPB in sehr guter Ausbeute den gemischten Komplex VI. Der gleiche Komplex kann auch aus $(COD)PtCl_2$ mit $K_2[PPB]$ oder mit PPB und $Co(C_5H_5)_2$ durch reduzierende Komplexierung erhalten werden, jedoch nur mit

TABELLE 1

 ^{11}B -NMR-SPEKTREN

Verbindung	δ (ppm) ^a	Solvens
PPB ^b	55 \pm 5	CD ₂ Cl ₂
K ₂ [PPB]	29 \pm 2	THF-d ₈
(PPB)Fe(CO) ₃ [1]	17 \pm 2	CD ₂ Cl ₂
(PPB)Co(C ₂ H ₅)	17 \pm 2	CD ₂ Cl ₂
(PPB)Ni(CO) ₂ [1]	24 \pm 2	CD ₂ Cl ₂
(PPB)Pt(COD)	16 \pm 2	CD ₂ Cl ₂

^a Gemessen gegen externes BF₃ · OEt₂; alle Signale sind breit. ^b Die Messung ist durch die geringe Löslichkeit sehr erschwert.

geringer Ausbeute und unter Bildung von nicht untersuchten Nebenprodukten.

Die neuen Komplexe sind durch Elementaranalysen und Massenspektren identifiziert. Die Bor–Metall-Bindung ist in den ^{11}B -NMR-Spektren (Tabelle 1) durch Hochfeldverschiebungen von ca. 30–40 ppm gegen das ^{11}B -Signal von PPB erkennbar.

Experimentelles

Alle Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Dazu wird die übliche Schlenktechnik unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas verwendet.

1,1-Di-n-butyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (IIIb)

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer werden 74.3 g (0.245 mol) Di-n-butylzinnchlorid in 100 ml Diethylether bei 0°C vorgelegt. Dazu gibt man portionsweise unter intensivem Kühlen und Rühren eine Suspension von 89.1 g (0.241 mol) 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien (II) [10] in 400 ml Ether. Man rührt noch 0.5 h bei Raumtemperatur, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Das rohe Produkt lässt sich aus 500 ml Pentan bei –80°C kristallisieren. Dekantieren, schnelles Nachwaschen mit zweimal 25 ml Pentan (vorgekühlt auf –80°C) und Trocknen im Hochvakuum ergibt 112 g (0.190 mol, 79%) beige, schuppige Kristalle. Schmp. 62–65°C, luftbeständig, löslich in organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Toluol, Ether und Pentan. Gef.: C, 73.23; H, 6.49. C₃₆H₃₈Sn ber.: C, 73.36; H, 6.50%.

^1H -NMR (C₂Cl₄): τ 3.0–3.5 (4 C₆H₅), 8.1–9.2 (2 C₄H₉). Massenspektrum (70 eV): *m/e* 590 (34%; M⁺), 476 (53; M⁺ – 2 C₄H₉), 356 (94; C₄(C₆H₅)₄⁺), 197 (49; C₆H₅Sn⁺), 178 (100; C₂(C₆H₅)₂⁺).

Pentaphenylborol (Ia)

Für diese Präparation sind möglichst kleine Gefäße zu verwenden und vor Gebrauch im Hochvakuum auszuheizen. Zu 3.536 g (6.00 mmol) IIIb in 11 ml Toluol gibt man unter Kühlen mit einem Eisbad und Rühren in einer Portion 0.81 ml (6.1 mmol) frisch destilliertes Phenyldichlorboran. Die Lösung färbt sich nach einigen Sekunden tiefblau. Man rührt dann 3 h bei Raumtemperatur, filtriert und wäscht den blauen Niederschlag mehrmals mit 2 ml Toluol, bis das

Filtrat rein blau durchläuft. Trocknen im Hochvakuum ergibt 2.527 g (5.69 mmol, 95%) tiefblaues, mikrokristallines PPB. Schmp. 243–245°C (Zers.), sehr mässig löslich mit blauer Farbe in Toluol und CH_2Cl_2 , löslich in THF und Acetonitril unter Bildung gelber Addukte. Gef.: C, 91.66; H, 5.71; B, 2.33.

$\text{C}_{3.4}\text{H}_{2.5}\text{B}$ ber.: C, 91.90; H, 5.67; B, 2.43%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): τ 2.56–3.66m; (THF- d_6): τ 1.88m (1 H), 2.36m (2 H), 3.09m (20 H), 3.47m (2 H). Massen-Spektrum (70 eV): m/e 444 (100%; M^+), 366 (5; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), 288 (8; $M^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_6$), 266 (9; $M^+ - \text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 222 (3; M^{2+}), 189 (31; $\text{C}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 144 (7; $M^{2+} - 2 \text{C}_6\text{H}_6$).

Dikalium-Salz von PPB (IV)

Zu 2 g (50 mmol) oxidfreien Kaliumschnitzeln gibt man 2.222 g (5.00 mmol) PPB in 60 ml THF. An der Metalloberfläche setzt sofort die Bildung roter Schlieren ein. Man rührt 0.5 h bei Raumtemperatur, filtriert, engt bis zur Sättigung ein und überschichtet mit der fünffachen Menge Diethylether. Kristallisation bei -30°C ergibt 2.277 g (4.36 mmol, 87%) dunkel rotbraunes, mikrokristallines $\text{K}_2[\text{PPB}]$ (IV). Extrem luft- und wasserempfindlich, löslich in THF und Acetonitril, unlöslich in Toluol. Gef.: C, 77.85; H, 4.99; K, 14.69;

$\text{C}_{3.4}\text{H}_{2.5}\text{BK}_2$ ber.: C, 78.14; H, 4.82; K, 14.97%.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): τ 2.7–3.8m (Maximum bei 3.3 ppm).

Cyclopentadienyl(pentaphenylborol)kobalt (V)

In einem Schlenkrohr werden 1.111 g (2.50 mmol) PPB und 0.35 ml (2.50 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ in 90 ml Toluol mit einer Quecksilberdampfampe (TQ 150, Hanau) bestrahlt. Nach der Entwicklung von 30 ml CO in ca. 24 h kommt die Gasentwicklung zum Stehen. Abziehen alles Flüchtigen und Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O) mit Pentan liefert zunächst zwei Vorzonen, dann mit Pentan/Ether (80/20) eine dritte Zone, aus der durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Ether 0.350 g (0.62 mmol, 25%) orange Nadeln von V gewonnen werden. Schmp. 325–329°C, mässig löslich in Toluol, CH_2Cl_2 , Aceton und Ether, unlöslich in Pentan, gegen Luft und Wasser auch in Lösung völlig beständig. Gef.: C, 82.22; H, 5.39; B, 1.90; Co, 10.27. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{BCo}$ ber.: C, 82.41; H, 5.32; B, 1.90; Co, 10.37%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): τ 2.87–3.36m (5 C_6H_5), 5.27s (C_5H_5). Massen-Spektrum (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$, ab 9%) 568 (100%; M^+), 503 (15; $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$), 325 (30; $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 251.5 (9; $M^{2+} - \text{C}_5\text{H}_5$), 189 (10; $\text{C}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 178 (11; $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 124 (12; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$), 59 (35; Co^+).

(1,5-Cyclooctadien)(pentaphenylborol)platin (VI)

(a) Man gibt zu 100 ml Toluol von -70°C 781 mg (1.90 mmol) $\text{Pt}(\text{COD})_2$ [16,17] und 889 mg (2.00 mmol) PPB, lässt unter Rühren die Temperatur bis 20°C ansteigen und erhitzt dann 1 h auf 75°C . Filtrieren über wenig Al_2O_3 (7% H_2O), Abziehen des Solvens im Vakuum und Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 - (3/1) liefert 1.072 g (1.43 mmol, 75%) gelbe Kristalle von VI. Schmp. 198°C (Zers.), in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CS_2 , Toluol, Aceton und THF löslich; in fester Form kaum, in Lösung mässig luftempfindlich. Gef.: C, 67.38; H, 4.95; B, 1.45. $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{BPt}$ ber.: C, 67.47; H, 4.98; B, 1.45%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): τ 2.6–3.5m (5 C_6H_5), 5.60s (br) und ^{195}Pt -Satelliten mit

$J(\text{Pt}-\text{H})$ 40 Hz (4 H), 7.64m (8 H). Massen-Spektrum (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$, ab 9%) 747 (100%; M^+), 561 (12; $M^+ - \text{C}_8\text{H}_{12} - \text{C}_6\text{H}_6$), 383 (10; 561 - $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 373.5 (9; M^{2+}), 189 (9; $\text{C}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 178 (28; $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 165 (17; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$).

(b) 785 mg (1.50 mmol) $\text{K}_2[\text{PPB}]$ (IV) in 30 ml THF werden mit 560 mg (1.50 mmol) $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ [18,19] versetzt. Man erwärmt unter Rühren 24 h auf 50°C , entfernt das Solvens im Vakuum und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O ; Säule: 75 cm lang, 1 cm weit) mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1). Aus der ersten Zone gewinnt man durch Kristallisation 166 mg (0.222 mmol, 15%) VI.

(c) Zu 1.111 g (2.50 mmol) PPB und 1.869 g (2.50 mmol) $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ in 120 ml Toluol tropft man bei Raumtemperatur in 2 h eine Lösung von 1.040 g (5.50 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 25 ml Toluol, rührt noch 0.5 h nach und filtriert über 0.5 g (5 mmol) CuCl und wenig Al_2O_3 (7% H_2O). Bei der Chromatographie wie oben eluiert man die erste Zone mit Pentan/ CH_2Cl_2 (9/1) und die zweite Zone mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1). Aus der zweiten Zone gewinnt man durch Kristallisation 257 mg (0.344 mmol, 14%) VI.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle und W. Oschmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 43; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 42.
- 2 J.J. Eisch, N.K. Hota und S. Kozima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4575.
- 3 J.J. Eisch und J.E. Galle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4436.
- 4 J.J. Eisch und J.E. Galle, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C9.
- 5 J.J. Eisch, *Advan. Organometal. Chem.*, 16 (1977) 67.
- 6 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 137.
- 7 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 450; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 433.
- 8 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse, 1976 und 1977.
- 9 E.H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4409.
- 10 H.H. Freedman, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2298.
- 11 F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas und D.S. Lehman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5099.
- 12 J.G. Zavistoski und J.J. Zuckerman, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 4197.
- 13 W. Oschmann, Diplom-Arbeit, RWTH Aachen, 1976.
- 14 H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausgeber), *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- 15 A.J. Ashe, III, und P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1804.
- 16 M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 271.
- 17 G.E. Herberich und B. Hessner, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 6 und dort zitierte Literatur.
- 18 J. Chatt, L.M. Vallarino und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413.
- 19 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 411.