

ÜBER DIE NATUR DER ÜBERGANGSMETALL-KOHLLENSTOFF- σ -BINDUNG

IX *. ÜBER DIE DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON η^5 -CYCLOPENTADIENYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-NICKEL- η^1 -THIOANISOLYL UND SEINE THERMISCHE ZERSETZUNG IN NICKELTHIOPHENOLATOKOMPLEXE

RUDOLF TAUBE, DIRK STEINBORN und WOLFRAM HÖBOLD

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 5. September 1984)

Summary

The reaction of $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with PhSCH_2Li gives $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})$ (I), which has been isolated as green crystals and characterized by elemental analysis, magnetic measurement, ^1H NMR and mass spectroscopic investigations and by protolysis to form PhSCH_3 . Cp_2Ni also reacts with PhSCH_2Li in the presence of PPh_3 to give I containing 5–10% of $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiSPh}$ (II) and about 1% of $[\text{CpNiSPh}]_2$ (III) as impurities. In the absence of PPh_3 , III is formed, with the release of ethylene and cyclopropane, even at a temperature of -20°C . For comparison, II has been synthesized from Cp_2Ni , PPh_3 and LiSPh and from the reaction of III with PPh_3 .

I decomposes in boiling benzene to give II (ca. 33%) and III (ca. 13%). The conversion of the thioanisoyl into thiophenolato complexes can be understood on assuming that $\{\text{CpNi}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SPh})\}$ is formed as an unstable intermediate.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit PhSCH_2Li führt zu $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})$ (I), das in Form von grünen Kristallen isoliert und durch Elementaranalyse, magnetische Messung, ^1H -NMR- und Massenspektrum sowie Protolyse zu PhSCH_3 charakterisiert wurde. Cp_2Ni setzt sich mit PhSCH_2Li in Gegenwart von PPh_3 auch zu I um, das 5–10% $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiSPh}$ (II) und ca. 1% $[\text{CpNiSPh}]_2$ (III) als Verunreinigungen enthält. In Abwesenheit von PPh_3 entsteht unter Freisetzung von Ethylen und Cyclopropan, auch noch bei -20°C , nur III. II

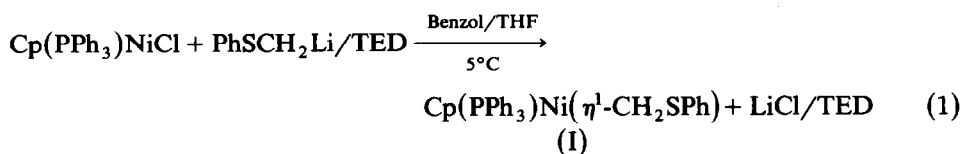
* VIII. Mitteilung siehe Ref. 9.

Unsere Untersuchungen über das koordinationschemische Verhalten des Thioanisolylliganden zeigten, dass Quecksilber und Zink die thermisch sehr stabilen Verbindungen $(\text{PhSCH}_2)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Zn}$) und $2 \text{ PhSCH}_2\text{HgCl} \cdot \text{HgCl}_2$ bilden [8], aber homoleptische Thioanisolylderivate der $3d$ -Elemente offenbar infolge ihrer ausgeprägten Tendenz in Thiophenolatokomplexe überzugehen eine sehr geringe Stabilität aufweisen und bislang noch nicht dargestellt werden konnten [9]. Über entsprechende Untersuchungen von komplexstabilisierten Thioanisolylverbindungen der $3d$ -Elemente wird hier berichtet*. Die Frage nach der Darstellbarkeit und Reaktivität der Komplexe $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})$ und $\text{CpNi}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SPh})$ erschien von besonderem Interesse, weil Verbindungen des Typs $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiR}$ bei breiter Variation der Organylgruppe R und $\text{CpNi}(\eta^3\text{-CH}_2\text{=CH=CH}_2)$ thermisch relativ stabil und verhältnismässig leicht zugänglich sind [11,12]. Die weitgehende koordinationschemische Äquivalenz der $\eta^2\text{-CH}_2\text{SMe}$ - und η^3 -Allylgruppierung ist von De Gil und Dahl [13] anhand der Molekülstruktur der Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SMe})$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$ nachgewiesen worden.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})$ (I)

Setzt man in Analogie zur Darstellung von η^5 -Cyclopentadienyltriphenylphosphin-nickelorganylverbindungen [11] $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ mit $\text{PhSCH}_2\text{Li}/\text{TED}$ ($\text{TED} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) [14] im Molverhältnis 1/1.1 in einem Benzol/THF-Gemisch bei 5°C um, erhält man eine intensiv grüne Lösung, aus der sich in 70%iger Ausbeute das gemäss Gl. 1 gebildete $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})$ (I) in Form gut ausgebildeter grüner Kristalle isolieren lässt.

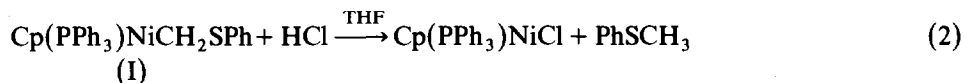


Die trockene Substanz ist einige Stunden an der Luft beständig und schmilzt bei $133\text{--}135^\circ\text{C}$ unter Zersetzung; die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der angegebenen Zusammensetzung, vgl. die Angaben im experimentellen Teil. I ist in Benzol monomer (gef. 507 g/mol ; ber. 509 g/mol) und, wie auch andere Organylverbindungen dieses Typs [11], diamagnetisch (χ_g (293 K) $-0.843 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; μ_{eff} 0 B.M.). Im Massenspektrum (Anregungsenergie 70 eV) tritt kein Molpeak auf. Charakteristische Fragmentpeaks liegen bei m/e 443 ($[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\text{SPh}]^+$), m/e 385 ($\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}^+$), m/e 262 ($[\text{PPh}_3]^+$) und m/e 246 ($[\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{SPh})]^+$ und/oder $[\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}]^+$). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, vgl. Tab. 1, bestätigt die Konstitution der Verbindung. Das auftretende Dublett der Methylenprotonen steht in Übereinstimmung mit einer η^1 -gebundenen Thioanisolylgruppe, die dem koordinativ gesättigten Charakter des Nickels in I entspricht. Die Kopplungskonstante $^3J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}_{\text{CH}_2})$ 7.5 Hz ist vergleichbar mit der des Methylkomplexes $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCH}_3$ ($^3J(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}_{\text{CH}_3})$ 6 Hz) [11]. Infolge des $-I$ -Effektes der Phenylthiogruppe sind die

* Kurzmitteilung siehe Ref. 10.

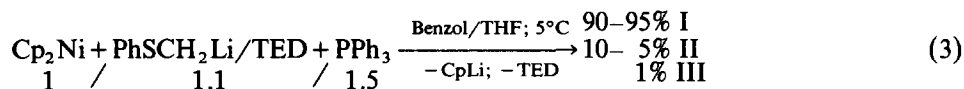
Methylenprotonen im Vergleich zur analogen Methylverbindung [11] um etwa 3 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Die saure Protolyse von I mit HCl in THF liefert gemäss Gl. 2 neben Spuren PhSCH₂CH₂SPh ausschliesslich PhSCH₃, womit bewiesen ist, dass I nicht durch den entsprechenden Thiophenolatokomplex verunreinigt ist.



Wird die Umsetzung von Cp(PPh₃)NiCl mit PhSCH₂Li/TED statt bei 5°C bei Raumtemperatur vorgenommen, entsteht I, allerdings verunreinigt mit etwa 5–10% Cp(PPh₃)NiSPh (II) und 1% [CpNiSPh]₂ (III).

Analog der Darstellung von Cp(PPh₃)NiMe aus Cp₂Ni, Me₂Mg und PPh₃ [11] gelingt auch die Synthese von I aus Nickelocen, Thioanisollythium und Triphenylphosphin. Das auf diesem Wege erhaltene Produkt ist durch 5–10% II und 1% III verunreinigt, vgl. Gl. 3.



Hierbei sollte als Zwischenverbindung {CpNi(CH₂SPh)} auftreten. Den entsprechenden Methylkomplex hat Yamazaki [11b] bei der Umsetzung von Cp₂Ni mit Me₂Mg und PPh₃ nachgewiesen; Komplexe des Typs {CpNiR} werden auch als Intermediate bei der Umsetzung von Cp₂Ni, RMgX oder RLi und Olefin angenommen [15]. Das veranlasste uns zu untersuchen, ob der η²-Thioanisolyllithiumkomplex CpNi(η²-CH₂SPh) analog der Darstellung von CpNi(η³-CH₂≡CH≡CH₂) [12] aus Nickelocen und Thioanisollythium zugänglich ist.

Über die Umsetzung von Cp₂Ni mit PhSCH₂Li

Nickelocen reagiert mit Thioanisollythium (1/1) in Ether bei –10°C zu einer tiefbraunen Lösung, aus der in 60%iger Ausbeute der Thiophenolatokomplex III als Reaktionsprodukt isoliert werden konnte, vgl. Gl. 4. Die abgespaltene CH₂-Gruppe

TABELLE 1

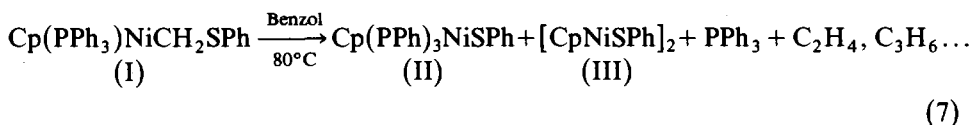
¹H-NMR-DATEN DER NICKELKOMPLEXE I–III

(in CS₂ als Lösungsmittel mit TMS als externer Standard, in C₆D₆ als Lösungsmittel mit C₆H₆ (δ 7.27 ppm) als innerer Standard)

Verbindung	Lösungs- mittel	Chem. Verschiebung (ppm)		Bemerkungen
		δ(CH ₂)	δ(C ₅ H ₅) ^a	
Cp(PPh ₃)NiCH ₂ SPh (I)	CS ₂	1.97 (D)	5.74 (S)	³ J(³¹ P– ¹ H _{CH₂}) 7.5 Hz ^b
	C ₆ D ₆	1.87 (D)	5.37 (S)	³ J(³¹ P– ¹ H _{CH₂}) 7.5 Hz
Cp(PPh ₃)NiSPh (II)	CS ₂		5.67 (S)	δ 5.15 ppm (geringe Int.) ^c
	C ₆ D ₆		5.15 (S)	δ 4.48 ppm (geringe Int.) ^c
[CpNiSPh] ₂ (III)	CS ₂		5.15 (S)	
	C ₆ D ₆		4.48 (S)	

^a δ(C₆H₅) 7.0–8.7 Multiplett. ^b In Lit. 10 ist irrtümlich ein anderer Wert angegeben. ^c Entspricht einer geringen Beimengung von III.

des Reaktionsverlaufes wurde die thermische Zersetzung in deuteriertem Benzol durchgeführt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Toluol als innerem Intensitätsstandard verfolgt, siehe Fig. 1. Nach 3 h Reaktionszeit haben sich 93% von I zersetzt; dabei haben sich gemäss Gl. 7 ungefähr 33% in II und 13% in III umgewandelt.



Nicht untersucht wurde, zu welchen Produkten sich der Hauptteil der abgespaltenen CH_2 -Gruppe umsetzt. In geringer Menge bildet sich Ethylen und Pro-

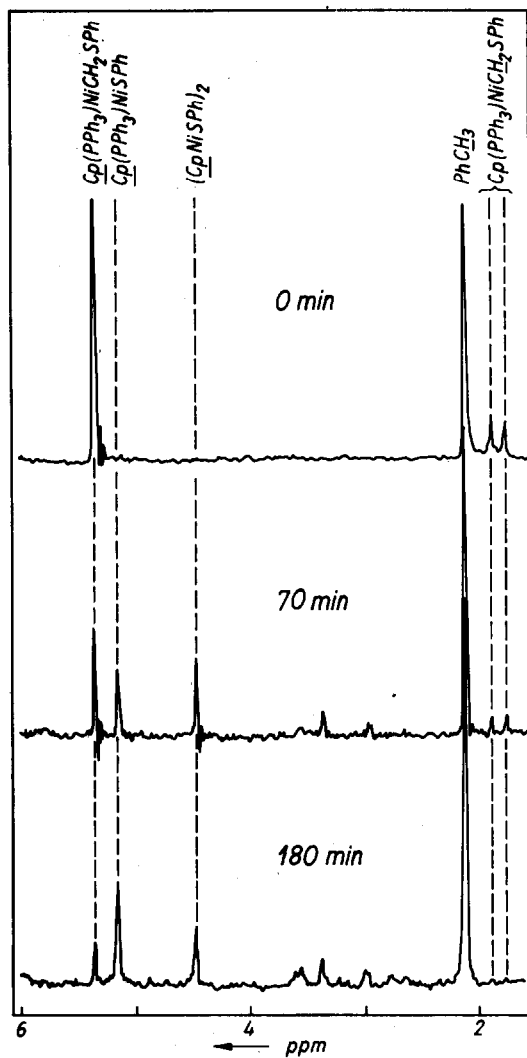
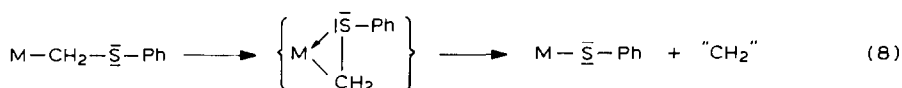


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der thermischen Zersetzung von $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCH}_2\text{SPh}$ (I) in siedendem C_6D_6 mit Toluol als innerem Intensitätsstandard.

Polymethylen ist nicht nachweisbar. Wird die Reaktion in einem Benzol/Cyclohexen-Gemisch durchgeführt, entstehen weder Toluol noch Norcaran.

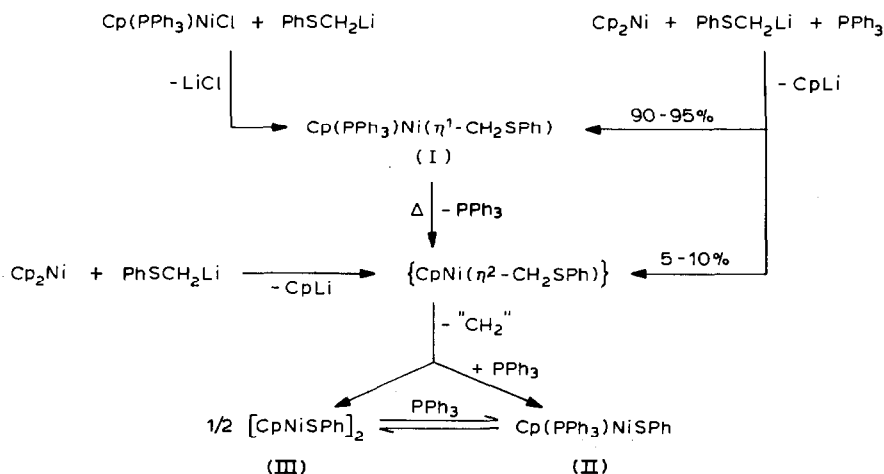
Schlussfolgerungen

Die Umwandlung eines η^1 -Thioanisolyl- in den entsprechenden Thiophenolato-komplex könnte als carbenoide Reaktion über eine instabile η^2 -Thioanisolylstruktur gemäss der schematischen Gl. 8 verlaufen; das in Gl. 8 formulierte Carben sollte, wie auch beim Zerfall anderer Carbenoide [1a, 1b], nicht frei auftreten.



Unter dieser Annahme kommt als instabiles Zwischenprodukt für die beschriebenen Umsetzungen nach Reaktionsschema 1 der Komplex $\{CpNi(\eta^2-CH_2SPh)\}$ in Betracht. Der einleitende Schritt der thermischen Zersetzung von I wäre die Abspaltung von PPh_3 . Das steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Brown und Mertis [18] über die Umwandlung von $Cp(PPh_3)NiCH_2CH_2CH=CH_2$ in $CpNi(\eta^3-CH_2\equiv CH\equiv CHMe)$ in siedendem Benzol.

SCHEMA 1



Mit den Untersuchungen wurde gezeigt, dass Thioanisolylkomplexe in Abhängigkeit von ihrer Konstitution unter Methyleneliminierung in Thiophenolatokomplexe übergehen können, wobei eine Wechselwirkung des Schwefels mit dem lewisaciden Zentralatom von wesentlicher Bedeutung zu sein scheint.

Experimenteller Teil

Alle Operationen sind unter anaeroben Bedingungen unter Argon als Schutzgas durchgeführt worden. Zur Lösungsmittelreinigung, Analytik und den physikalisch chemischen Untersuchungen vgl. die Angaben in [8,9]. Nickel ist nach Aufschluss der Substanz mit $HNO_3/HClO_4$ komplexometrisch durch Rücktitration mit

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gegen Xylenolorange als Indikator in urotropingepuffertem wässriger Lösung bestimmt worden.

Die Nickelverbindungen Cp_2Ni [19], $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ [20], $[\text{CpNiSPh}]_2$ [15] sowie die Lösung von $\text{PhSCH}_2\text{Li}/\text{TED}$ in THF [14] und $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ [8] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Cp(PPh₃)Ni(η¹-CH₂SPh) (I)

(1) Zu 7.0 g (16.6 mmol) $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ in 80 ml Benzol tropft man bei 5°C unter Rühren 18 mmol einer Lösung von $\text{PhSCH}_2\text{Li}/\text{TED}$ in ca. 50 ml THF/Hexan, rührt 2 h bei 0°C, setzt 3 ml Methanol zu und rührt eine weitere Stunde. Die filtrierte Lösung wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand in ca. 50 ml Benzol gelöst. Nach dem Filtrieren destilliert man im Vakuum das Benzol bis zur beginnenden Kristallisation von I ab und vervollständigt die Fällung durch langsame Zugabe des 2–3fachen Volumens an Pentan. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Ausbeute 5.7 g = 67% d. Theorie bezogen auf eingesetztes $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$).

Analyse: Gef.: C, 71.23; H, 5.20; Ni, 11.22; S, 6.44. $\text{NiC}_{30}\text{H}_{27}\text{PS}$ ber.: C, 70.75; H, 5.34; Ni, 11.52; S, 6.30%.

(2) 5.1 g (27.0 mmol) Nickelocen und 10.8 g (41.2 mmol) PPh_3 werden in 100 ml Benzol gelöst und tropfenweise bei 5°C mit 30 mmol einer Lösung von $\text{PhSCH}_2\text{Li}/\text{TED}$ in ca. 60 ml THF/Hexan versetzt. Die entstehende grünbraune Lösung wird wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. Die Produktzusammensetzung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch anhand des Intensitätsverhältnisses der C_5H_5 -Signale ermittelt. Bei verschiedenen Ansätzen ergab sich folgende durchschnittliche Zusammensetzung: 90–95% I, 10–5% II und ca. 1% III. Gaschromatographisch wurde nach Hydrolyse mit 1 M *p*-Toluolsulfonsäure in THF 90–95% PhSCH_3 und 10–5% PhSH gefunden.

Umsetzung von Cp₂Ni mit PhSCH₂Li

Zu einer auf –10°C gekühlten Suspension von 4.7 g (24.9 mmol) Nickelocen in 100 ml Ether tropft man eine auf –10°C gekühlte Lösung von 7.7 g (28.1 mmol) $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ in 50 ml Ether und rührt noch 2.5 h bei –10°C. Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen CpLi destilliert man den Ether bei –10°C im Vakuum weitgehend ab. Die abgeschiedenen Kristalle von $[\text{CpNiSPh}]_2$ (III) werden bei –10°C abfiltriert und bei der gleichen Temperatur aus Toluol umkristallisiert (Ausbeute 3.5 g = 60% d. Theorie bezogen auf eingesetztes Cp_2Ni ; Fp. 126–127°C, Lit. 125°C [16]).

Analyse: Gef.: C, 57.31; H, 4.88; Ni, 25.05; S, 13.62. $\text{Ni}_2\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{S}_2$ ber.: C, 56.71; H, 4.33; Ni, 25.19; S, 13.76%.

Massenspektrum (Anregungsenergie 70 eV): m/e 464 $[[\text{CpNiSPh}]_2]^+ = \text{M}^+$, m/e 387 $[(\text{M} - \text{Ph})]^+$, m/e 355 $[(\text{M} - \text{SPh})]^+$, m/e 341 $[(\text{M} - \text{CpNi})]^+$, m/e 123 $[\text{CpNi}]^+$.

Zur Bestimmung der Menge der bei der Reaktion entstandenen C_1 – C_3 -Kohlenwasserstoffe wurde die Umsetzung in THF als Lösungsmittel in einer auf 20°C thermostatierten Apparatur mit angeschlossener Gasbürette durchgeführt.

Cp(PPh₃)NiSPh (II)

(1) Man löst 3.8 g (20.1 mmol) Nickelocen und 7.0 g (26.7 mmol) PPh_3 in 100 ml

Benzol, tropft bei 5°C langsam 80 mmol einer aus PhSH und BuLi (1/1) dargestellten Lösung von LiSPh in ca. 70 ml THF/Hexan zu und rührt 2 h. Nach dem Filtrieren wäscht man die Lösung mit 100 ml 10%iger wässriger NH₄Cl-Lösung, viermal mit je 50 ml H₂O und trocknet über Na₂SO₄. Die filtrierte Lösung wird auf 25 ml eingengt und tropfenweise mit dem vierfachen Volumen Hexan versetzt, wobei II in gut ausgebildeten Kristallen ausfällt, die aus Ether umkristallisiert und mit Hexan gewaschen werden (Ausbeute 6.0 g = 60% d. Theorie bezogen auf eingesetztes Cp₂Ni).

Analyse: Gef.: C, 70.40; H, 5.02; Ni, 11.65; S, 6.52. NiC₂₉H₂₅PS ber.: C, 70.33; H, 5.09; Ni, 11.85; S, 6.47%.

(2) 1.0 g (2.1 mmol) III werden in 30 ml Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1.7 g (6.5 mmol) PPh₃ in 20 ml Benzol versetzt. Nach 24stündigem Schütteln bei Raumtemperatur destilliert man das Benzol fast vollständig ab, schlämmt den Kristallbrei mit Ether auf und filtriert ab. Zur Reinigung wird II aus Ether umkristallisiert und gründlich mit Hexan gewaschen (Ausbeute 1.8 g = 85% d. Theorie bezogen auf eingesetztes III).

Analyse: Gef.: C, 70.12; H, 4.96; Ni, 11.69; S, 6.62. NiC₂₉H₂₅PS ber.: C, 70.33; H, 5.09; Ni, 11.85; S, 6.47%.

Thermische Zersetzung von Cp(PPh₃)Ni(η¹-CH₂SPh) (I)

In einem mit Rückflusskühler versehenen Schlenkgefäß kocht man eine Lösung von 260 mg (0.5 mmol) I in ca. 10 ml C₆D₆, dem 100 µl Toluol als innerer Intensitätsstandard zugesetzt wurden. Nach ca. 30 min färbt sich die Lösung braun unter Abscheiden von wenig braunem flockigen Niederschlag.

Vor Beginn der Reaktion sowie nach 70 und 180 min wurden mittels einer Injektionsspritze Proben entnommen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, vgl. Fig. 1. Zur Auswertung dienen die Signale des Cyclopentadienylrestes von I, II und III, die auf die gleiche Fläche der Methylprotonen vom Toluol normiert wurden; die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt:

Reaktionszeit (min)	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (%)		
	I	II	III
0	100	0	0
70	22	21	18
180	7	33	13

Dank

Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Herrn Doz. Dr. B. Adler zu Dank verpflichtet.

Literatur

- (a) G. Köbrich, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 557; (b) O.M. Nefedov, A.I. D'yachenko und A. Prokofev, *Usp. Khim.*, 46 (1977) 1787; (c) T. Clark und P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 883; (d) D. Seebach, R. Hässig und J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 308 und dort zit. Lit.
- R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1267; *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 486.
- M.L.H. Green, M. Ishaq und R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1508; E.J. O'Connor und P. Helquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1869.

- 4 G. Yoshida, H. Kurosawa und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 85; 131 (1977) 309; K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 53; 165 (1979) 79.
- 5 R. Feser und H. Werner, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 960; H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C29.
- 6 P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 219; R. Taube, H. Drevs und D. Steinborn, *Z. Chem.*, 18 (1978) 425.
- 7 (a) D.G.H. Ballard, *Advan. Catal.*, 23 (1973) 263; 23rd. Int. Congr. Pure Appl. Chem., Spec. Lect., 6 (1971) 219; (b) K. Miki, G. Yoshida, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) 195.
- 8 R. Taube, D. Steinborn und B. Adler, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 1.
- 9 D. Steinborn und R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 10 R. Taube und D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C9.
- 11 (a) H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 86; (b) H. Yamazaki, Y. Matsumoto, H. Kojima und N. Hagihara, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.*, 25 (1968) 121.
- 12 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 13 E.R. de Gil und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3751.
- 14 E.J. Corey und D. Seebach, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4097.
- 15 H. Lehmkuhl, A. Ruffinska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317; H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2447.
- 16 W.K. Schropp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 1688.
- 17 M. Sato, F. Sato, N. Takemoto und K. Iida, *J. Organomet. Chem.*, 34 (1972) 205.
- 18 J.M. Brown und K. Mertis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 1993.
- 19 J.F. Cordes, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3084.
- 20 G.E. Schroll, US-Patent 3 054 815 v. 18. 9. 1962, zit. in [11a].