

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON ORGANOMETALLKOMPLEXEN

IX*. METALLA-INDOLE DURCH REAKTION COBALTHALTIGER VIERRINGHETEROCYCLLEN MIT ELEKTROPHILEN **

H. WERNER*, B. HEISER,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

M.L. ZIEGLER und K. LINSE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Januar 1986)

Summary

The diaminocarbene complex $[C_5H_5(PMe_3)Co(CO)C(NHMe)(NHPh)](PF_6)_2$ (II) obtained from $C_5H_5(PMe_3)CoC(=O)N(Me)C(=NPh)$ (I) and CF_3CO_2H reacts at $60^\circ C$ in acetone by loss of CO and formation of the metalla heterocycle $[C_5H_5(PMe_3)Co(o-C_6H_4)N(H)C(NHMe)]PF_6$ (V). The analogous complex $[C_5H_5(PMe_3)Co(o-C_6H_4)N(H)C(NMe_2)]BF_4$ (VI) is obtained on treatment of the cobalt-containing four-membered ring compound $[C_5H_5(PMe_3)CoC(=O)N(Ph)CNMe_2]BF_4$ (IV) with CF_3CO_2H . The X-ray structure analysis of VI shows that a metalla indole derivative is formed which has a planar bicyclic framework. The planar coordination at the nitrogen atom of the NMe_2 group linked to the heterocycle together with the N–C distances of the NCN ring fragment indicate that a substantial delocalisation of the positive charge of the complex cation occurs.

Zusammenfassung

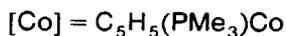
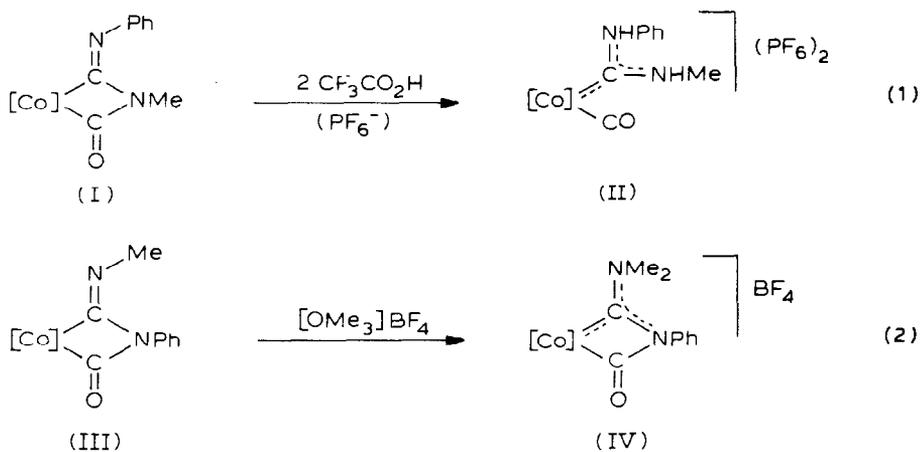
Der durch Reaktion von $C_5H_5(PMe_3)CoC(=O)N(Me)C(=NPh)$ (I) mit CF_3CO_2H erhaltene Diaminocarbon-Komplex $[C_5H_5(PMe_3)Co(CO)C(NHMe)(NHPh)](PF_6)_2$ (II) verliert beim Erwärmen in Aceton auf $60^\circ C$ CO und bildet den Metalla-Heterocyclus $[C_5H_5(PMe_3)Co(o-C_6H_4)N(H)C(NHMe)]PF_6$ (V). Der analoge Komplex $[C_5H_5(PMe_3)Co(o-C_6H_4)N(H)C(NMe_2)]BF_4$ (VI) entsteht bei Einwirkung von CF_3CO_2H auf den cobalthaltigen Vierring $[C_5H_5(PMe_3)CoC(=O)N(Ph)CNMe_2]BF_4$

* Für VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Professor Dr. Erwin Weiss, Hamburg, zum 60. Geburtstag am 9. 7. 1986 gewidmet.

(IV). Die Röntgenstrukturanalyse von VI zeigt, dass ein Metalla-Indol-Derivat vorliegt, dessen bicyclisches Gerüst planar ist. Die Planarität des Stickstoffatoms der am Heterocyclus gebundenen NMe_2 -Gruppe sowie die $\text{N}-\text{C}$ -Abstände des NCN -Fragments des Rings lassen erkennen, dass die positive Ladung des Komplexations weitgehend delokalisiert ist.

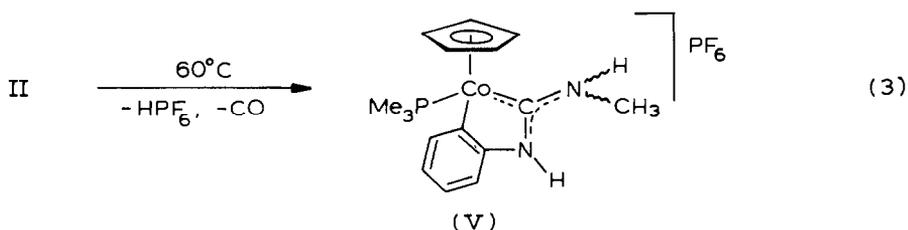
In einer Reihe vorangegangener Arbeiten hatten wir gezeigt, dass Isonitrilcobalt(I)-Komplexe der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ sehr gut geeignete Ausgangssubstanzen für den Aufbau von vier- und fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen sind [2–7]. So reagieren z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNMe}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNPh}$ mit Isocyanaten und Isothiocyanaten in überschaubarer Weise unter [2 + 2]-Cycloaddition zu CoCNC -Vierringverbindungen, deren exocyclische $=\text{NMe}$ - bzw. $=\text{NPh}$ -Gruppierung leicht protoniert und methyliert werden kann [7]. Typisch ist das Verhalten der beiden Strukturisomeren I und III, die mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bzw. Meerwein's Reagens $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ zu den in Gl. 1 und 2 angegebenen Produkten II und IV reagieren.



Wir hatten bei unseren früheren Untersuchungen bereits beobachtet [7], dass der Diaminocarbon-Komplex II beim Erwärmen in Aceton CO verliert und zugleich auch ein Moläquivalent HPF_6 abspaltet. Unsere ursprüngliche Annahme war [7], dass in dem gebildeten Monokation als Ligand ein N,N' -disubstituiertes Amidinium-Ion vorliegt, das über N und C an das Cobalt gebunden ist. Wie die Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat, ist dies jedoch falsch. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit, dass ausgehend von den kationischen Diaminocarbon-Komplexen II und IV durch CO -Eliminierung und anschließende *ortho*-Metallierung Metalla-Heterocyclen vom Indol-Typ entstehen, von denen unseres Wissens bisher erst ein Beispiel bekannt ist [8].

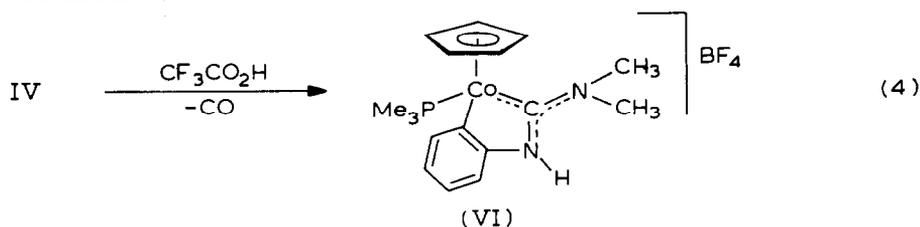
Ergebnisse

Die Reaktion von II in Aceton bei 60°C liefert nach 3 Tagen in ca. 60% Ausbeute den Komplex V, der in Form von gelben luftstabilen Kristallen isoliert wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur die Signale der C_5H_5 -, PMe_3 -, NCH_3 - und Phenylprotonen, während die Signale der beiden am Stickstoff gebundenen Protonen im Untergrundrauschen verschwinden. Die Existenz des NHCH_3 -Protons steht jedoch aufgrund der Aufspaltung des NCH_3 -Signals in ein Dublett-von-Dubletts durch PH- und HH-Kopplung ausser Zweifel. Im IR-Spektrum von V erscheinen neben einer $\nu(\text{CN})$ -Schwingung bei 1540 cm^{-1} zwei scharfe Banden im NH-Valenzschwingungsbereich bei 3370 und 3460 cm^{-1} , die das Vorhandensein von zwei unterschiedlich gebundenen NH-Protonen belegen.



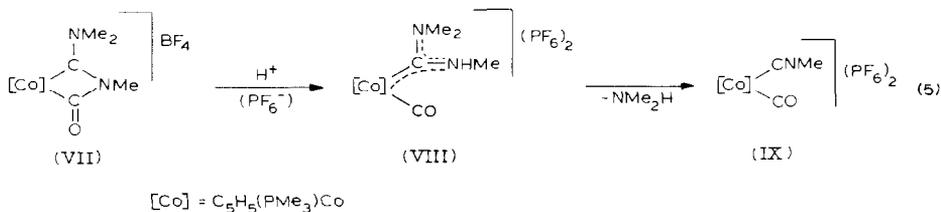
Die Versuche, durch Deprotonierung von V den entsprechenden Neutralkomplex (mit exocyclischer $=\text{NCH}_3$ -Gruppe) darzustellen, blieben erfolglos. Gegenüber einem Überschuss von NaOCH_3 in Methanol erweist sich der kationische Metalla-Heterocyclus auch bei Siedetemperatur des Lösungsmittels als völlig inert. In einem vergleichbaren Fall war die Umwandlung einer C-NHMe - in eine C=NMe -Gruppe an einem cobalthaltigen Fünfring ohne Schwierigkeiten gelungen [4].

Der cyclische Diaminocarben-Komplex IV reagiert ebenso wie die Vierring-Verbindung I mit überschüssiger $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bereits bei Raumtemperatur. In Aceton als Solvens fällt das gebildete BF_4 -Salz VI nach ca. 15 Min in Form orangegelber Kristalle aus. Die Elementaranalyse, der Wert der Äquivalentleitfähigkeit und die spektroskopischen Daten belegen, dass ein zu V analoges Metalla-Indol-Derivat entstanden ist.



Die zu IV strukturell sehr ähnliche Verbindung VII [7] zeigt gegenüber $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ein völlig unterschiedliches Verhalten. Sie bildet beim Erwärmen auf ca. 50°C in Nitromethan- d_3 den mit II vergleichbaren Carben-Komplex VIII. Zusätzlich entsteht jedoch bei dieser Reaktion mit einem Anteil von ca. 10% noch ein anderes Produkt IX, dessen C_5H_5 - und PMe_3 -Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gegenüber denen von VIII tieffeldverschoben sind. Das IR-Spektrum des Produktgemisches zeigt neben den $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von VIII noch eine Bande bei 2240 cm^{-1} , die wahrscheinlich einem koordinierten Methylisonitril

zuzuordnen ist. Wir nehmen an, dass durch die Einwirkung der Säure aus dem Dikation von VIII ein Molekül Dimethylamin abgespalten wird und sich so die Verbindung IX bildet. Sie verliert – wie wir schon früher beobachtet haben [9] – leicht CO und geht vermutlich in einen Solvenskomplex über. Nach Untersuchungen von Johnson und Shade [10] sind mit VIII vergleichbare Alkyl(dimethylamino)carben-carbonyl-eisen-Komplexe ebenfalls sehr labil und reagieren in Lösung unter Abspaltung von Dimethylamin.



Kristallstruktur von VI

Der durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmte Aufbau des Kations von VI ist in Fig. 1, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 wiedergegeben. Hervorzuheben ist vor allem, dass der aus den Atomen Co, C(31), C(32), C(42) und N(1) bestehende Metalla-Heterocycclus innerhalb der Standardabweichungen planar ist. Die Ebene dieses Fünfrings und die Ebene, in der die Kohlenstoffatome des *ortho*-substituierten Benzolrings liegen, bilden einen Winkel von 0,8°, d.h. dass beide Ringe sich nahezu in der gleichen Ebene befinden.

Für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse des Komplexkations ist die planare Koordination des Stickstoffatoms N(2) bemerkenswert. Dieses Stickstoff-

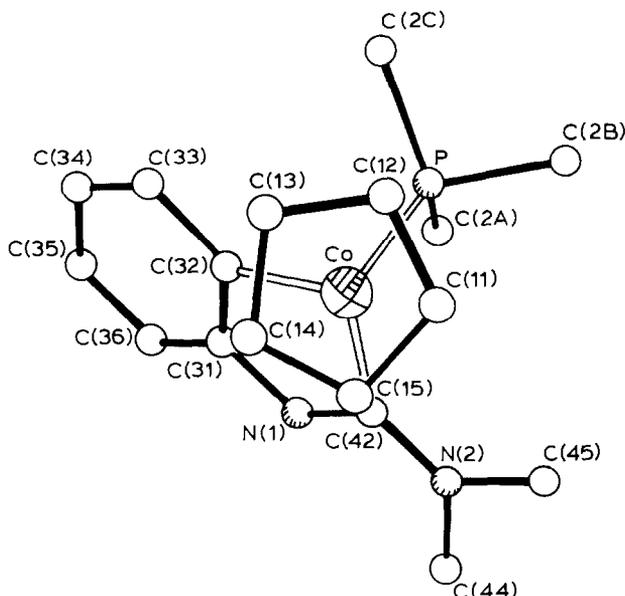


Fig. 1. Struktur des Kations von VI (Blick auf die Ebene des Cyclopentadienylrings).

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (in pm) UND -WINKEL (in Grad) VON VI

Co-P	215.8(2)	P-C(2A)	181(1)	N(1)-C(31)	138(1)
Co-C(11)	206(1)	P-C(2B)	181(1)	N(1)-C(42)	137(1)
Co-C(12)	208(1)	P-C(2C)	181(1)	N(2)-C(42)	131(1)
Co-C(13)	209(1)	C(11)-C(12)	140(1)	N(2)-C(44)	146(1)
Co-C(14)	210(1)	C(12)-C(13)	140(2)	N(2)-C(45)	149(1)
Co-C(15)	208(1)	C(13)-C(14)	135(2)	C(31)-C(32)	139(1)
Co-C(32)	193(1)	C(14)-C(15)	140(1)	C(32)-C(33)	140(1)
Co-C(42)	192(1)	C(15)-C(11)	138(2)	C(33)-C(34)	140(1)
				C(34)-C(35)	134(2)
Co-P-C(2A)	116.9(3)	C(32)-Co-C(42)	84.6(3)	C(35)-C(36)	138(2)
Co-P-C(2B)	115.3(3)	C(31)-N(1)-C(42)	118.6(6)	C(36)-C(31)	138(1)
Co-P-C(2C)	115.1(2)	C(42)-N(2)-C(44)	123.4(6)		
Co-C(32)-C(31)	112.4(5)	C(42)-N(2)-C(45)	122.7(6)	N(1)-C(31)-C(36)	122.5(7)
Co-C(42)-N(1)	110.8(5)	C(44)-N(2)-C(45)	113.9(6)	N(1)-C(31)-C(32)	113.5(6)
Co-C(42)-N(2)	131.4(5)	C(31)-C(32)-C(33)	115.4(6)	N(1)-C(42)-N(2)	117.8(7)
P-Co-C(32)	87.4(2)	C(32)-C(33)-C(34)	120.8(7)	C(11)-C(12)-C(13)	105.0(10)
P-Co-C(42)	92.3(2)	C(33)-C(34)-C(35)	121.1(9)	C(12)-C(13)-C(14)	109.9(9)
C(2A)-P-C(2B)	101.7(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.6(8)	C(13)-C(14)-C(15)	108.5(9)
C(2B)-P-C(2C)	102.2(3)	C(35)-C(36)-C(31)	118.2(8)	C(14)-C(15)-C(11)	106.4(8)
C(2C)-P-C(2A)	103.6(4)	C(36)-C(31)-C(32)	124.5(7)	C(15)-C(11)-C(12)	110.2(9)

atom dürfte damit ebenso wie das Kohlenstoffatom C(42) als sp^2 -hybridisiert anzusehen sein. Der Interplanarwinkel zwischen der Ebene C(42), N(2), C(44), C(45) und der Ebene des metallhaltigen Fünfrings beträgt 8.3° .

Der Abstand C(42)-N(2) ist mit 131(1) pm relativ kurz und kommt dem einer reinen, nicht-konjugierten C=N-Doppelbindung (~ 127 pm) [11] sehr nahe. Da auch die Bindungslänge C(42)-N(1) mit 137(1) pm deutlich kürzer als die einer C-N-Einfachbindung ist (~ 147 pm) [11], darf man annehmen, dass die positive Ladung des Kations in dem N(1)-C(42)-N(2)-Fragment weitgehend delocalisiert ist. Die Abstände Co-C(32) (193(1) pm) und Co-C(42) (192(1) pm) sind denen in $C_5H_5(PMe_3)CoC(=S)N(Me)C(=NPh)$ (dem Schwefel-Analogen von I) sehr ähnlich (190(1) und 191(1) pm) [7]. Der Vergleich lässt erkennen, dass auch in VI höchstens nur ein sehr geringer Co-C-Doppelbindungsanteil vorliegt.

Der Cyclopentadienylring ist innerhalb der Standardabweichungen planar und besitzt C-C-Bindungslängen von 135(2) bis 140(2) pm. Die Co-C(C_5H_5)-Abstände unterscheiden sich nur wenig (206(1) bis 210(1) pm), was in Übereinstimmung mit dem vergleichbaren *trans*-Einfluss des Phosphoratoms und der Kohlenstoffatome C(32) und C(42) steht.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen II, IV und VII erfolgte nach Literaturangaben [7].

Darstellung von $[C_5H_5(PMe_3)Co(o-C_6H_4)N(H)C(NHMe)]PF_6$ (V)

Die Vorschrift und die analytischen Daten wurden schon früher angegeben, dabei für V jedoch ein falscher Strukturvorschlag gemacht [7]. Gelbe, luftstabile Kristalle.

IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 1540, $\nu(\text{NH})$ 3370, 3460 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 6.52(m); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.35(d), $J(\text{PH})$ 0.5 Hz; $\delta(\text{NCH}_3)$ 3.32 (dd), $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 5.0 Hz; $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.32(d), $J(\text{PH})$ 10.9 Hz.

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{Co}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)}]\text{BF}_4$ (VI)

Eine Lösung von 231 mg (0.5 mMol) IV in 3 ml Aceton wird mit 0.2 ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 15 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 139 mg (64%). IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 1540, $\nu(\text{NH})$ 3345 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 7.14(m); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.27(d), $J(\text{PH})$ 0.5 Hz; $\delta(\text{NCH}_3)$ 3.67(s) und 3.34(s); $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.32(d), $J(\text{PH})$ 10.9 Hz; Signal des NH-Protons konnte nicht lokalisiert werden. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 76 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 47.10; H, 5.94; Co, 13.51; N, 6.23. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BCoF}_4\text{NP}$ ber.: C, 47.04; H, 5.80; Co, 13.58; N, 6.45%).

Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(=\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{NMe}_2)}]\text{BF}_4$ (VII) mit Trifluoressigsäure

Eine Lösung von 30 mg (0.075 mMol) VII in 0.4 ml CD_3NO_2 wird mit einigen Tropfen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und auf 50°C erwärmt. Nach 6 h sind im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum die Signale von VII verschwunden. Die neu auftretenden Signale sind den Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{CO})\text{C}(\text{NHMe})(\text{NMe}_2)](\text{PF}_6)_2$ (VIII) und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{CO})(\text{CNMe})](\text{PF}_6)_2$ (IX) zuzuordnen. Das Verhältnis VIII/IX beträgt ca. 9/1. Da VIII in Lösung zu IX reagiert, lässt sich eine vollständige Trennung der

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON VI. (Die Werte der Lageparameter sind mit 10^4 , die der thermischen Parameter mit 10^3 multipliziert. Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*{}^2U_{11} + k^2b^*{}^2U_{22} + l^2c^*{}^2U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	2323(1)	99(1)	2461(1)	36(1)	37(1)	35(1)	2(1)	7(1)	3(1)
P	862(3)	629(1)	3315(1)	44(1)	42(1)	40(1)	-3(1)	9(1)	1(1)
C(2A)	-689(11)	1455(6)	2872(6)	72(7)	69(7)	78(7)	1(6)	42(6)	17(6)
C(2B)	2140(12)	1144(6)	4282(5)	80(7)	100(9)	45(6)	-24(6)	18(5)	-30(7)
C(2C)	-388(9)	-139(6)	3758(5)	49(5)	65(6)	48(5)	-7(5)	18(4)	2(5)
C(11)	3781(12)	-824(7)	2052(6)	66(7)	66(8)	53(7)	0	4(5)	29(6)
C(12)	4801(13)	-96(8)	2301(7)	66(7)	64(8)	84(8)	14(7)	36(6)	13(7)
C(13)	4879(12)	8(8)	3185(7)	42(5)	68(8)	75(7)	-15(7)	10(5)	-8(6)
C(14)	3942(11)	-611(7)	3452(6)	46(6)	81(8)	54(7)	14(6)	9(5)	17(6)
C(15)	3225(13)	-1142(6)	2745(7)	60(7)	41(6)	76(8)	5(6)	8(6)	8(5)
C(31)	-525(9)	284(5)	1067(5)	38(4)	40(5)	39(5)	-4(4)	13(4)	2(4)
C(32)	153(9)	-288(5)	1734(5)	413(5)	35(5)	38(5)	-3(4)	14(4)	2(4)
C(33)	-815(11)	-1030(5)	1744(6)	53(6)	41(5)	59(6)	-6(5)	12(5)	-6(5)
C(34)	-2355(12)	-1169(7)	1116(7)	42(6)	54(7)	78(8)	-25(6)	15(5)	-18(5)
C(35)	-2959(12)	-587(8)	498(7)	34(6)	98(10)	61(7)	-22(7)	-9(5)	2(6)
C(36)	-2046(10)	152(7)	451(5)	44(5)	69(7)	43(5)	-1(6)	3(4)	1(6)
C(42)	1943(10)	1096(5)	1733(5)	358(5)	446(5)	365(5)	-2(4)	14(4)	-1(4)
C(44)	4319(11)	2019(6)	2460(6)	57(7)	66(7)	88(8)	-6(6)	-6(6)	-21(6)
C(45)	2434(12)	2453(6)	1048(5)	98(8)	44(6)	71(7)	28(5)	20(6)	-15(6)
N(1)	468(10)	1008(5)	1082(5)	491(5)	45(5)	41(5)	17(4)	7(4)	11(4)
N(2)	2845(9)	1797(4)	1750(4)	48(5)	51(5)	56(5)	8(4)	15(4)	-12(4)

beiden Komplexsalze nicht erreichen. Bei längerer Reaktionszeit (ca. 15 h) liegt fast ausschliesslich IX vor. Die Verbindungen wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (in CD_3NO_2) charakterisiert.

VIII: δ 6.23(d), $J(\text{PH})$ 0.6 Hz; $\delta(\text{NCH}_3)$ 3.47(s) und 3.30(d), $J(\text{PH})$ 4.9 Hz; $\delta(\text{PMe}_3)$ 2.07(d), $J(\text{PH})$ 12.0 Hz.

IX: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 6.72(d), $J(\text{PH})$ 0.7 Hz; $\delta(\text{CNMe})$ 3.87(br); $\delta(\text{PMe}_3)$ 2.30(d), $J(\text{PH})$ 13.2 Hz.

Röntgenstrukturanalyse von VI

Einkristalle aus Aceton. Zellparameter: monoklin, a 797.2(2), b 1561.1(3), c 1591.5(2) pm, β 104.14(2)°, V 1920.6×10^6 pm³. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z=4$), d (röntg.) 1.501 g cm^{-3} . Datensammlung und Strukturlösung mit einem Kristall der Grösse $0.4 \times 0.4 \times 0.6$ mm; 2782 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm). Lage des Cobaltatoms aus Patterson-Synthese, Lagen der leichteren Atome aus Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, Lagen der Wasserstoffatome festgelegt mit Programm AFIX, SHELX-76. Verfeinerung (anisotrop, mit Ausnahme der Fluoratome) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen $R_{\text{aniso}} = 0.0945$ und $R_w = 0.0711$. Für Angabe der Atomparameter siehe Tab. 2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51777, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Unser Dank richtet sich an die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügig gewährte Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl danken wir sehr herzlich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Werner, A. Höhn und R. Weinand, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C15.
- 2 H. Werner, B. Heiser und H. Otto, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3932.
- 3 U. Schubert, B. Heiser, L. Hee und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3151.
- 4 H. Werner und B. Heiser, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2282.
- 5 B. Heiser, A. Kühn und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1531.
- 6 H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1517.
- 7 H. Werner, B. Heiser und C. Burschka, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3069.
- 8 K.W. Muir, R. Walker, J. Chatt, R.L. Richards und G.H.D. Royston, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) C30.
- 9 B. Heiser, Diplomarbeit Universität Würzburg 1980.
- 10 B.V. Johnson und J.E. Shade, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 357.
- 11 G. Häfelinger, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2902 and dort zit. Lit.