

*Journal of Organometallic Chemistry*, 399 (1990) 267–279  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21117

## Heterocumulene mit Metall–Arsen- bzw. Metall–Antimon-Mehrfachbindung

A. Strube, G. Huttner\* und L. Zsolnai

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Mai 1990)

### Abstract

The chloroarsinidene compound  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ , **1a**, ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ) upon reaction with  $\text{GaCl}_3$  transforms into the tetrachlorogallate of the dimanganaarsacumulenumium  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$ , **2a**. The cumulene type bonding in **2a** is evidenced by the spectroscopic and structural (X-ray analysis of  $\text{2a} \cdot \text{GaCl}_4^-$ ) properties. The chloroarsinidene compound  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ , **1b**, and the chlorostibinidene complex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ , **1c**, ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) are correspondingly transformed into dimetallaarsa-  $([(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^+$ , **2b**) and dimetallastiba-  $([\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+$ , **2c**) cumuleniumions respectively. The cations **2b**, **2c** are unequivocally characterized by spectroscopic techniques; however, crystal structure analyses could not yet be obtained.

Under similar conditions the chlorostibinidene compound  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ , **1d**, gives the trinuclear cation  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]-\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Sb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'^+$ , **4**, which, as shown by X-ray analysis of  $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , contains a trigonally planar coordinated  $\text{Sb}^+$ -cation.

### Zusammenfassung

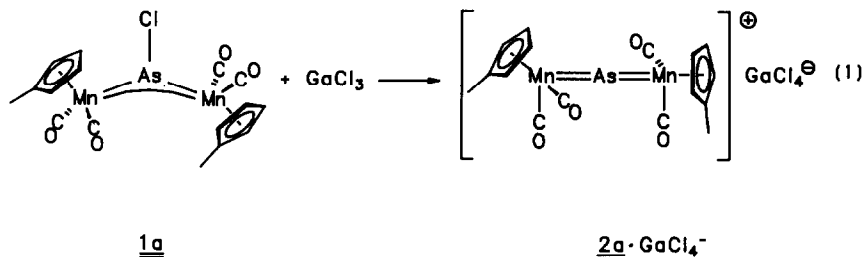
Der Chlorarsinidenkomplex  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ , **1a**, ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ) reagiert mit  $\text{GaCl}_3$  zum Tetrachlorogallat des Dimanganaarsacumulenumium-Ions  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$ , **2a**. Die Cumulenbindung in **2a** wird durch dessen spektroskopische und strukturelle (Röntgenstrukturanalyse von  $\text{2a} \cdot \text{GaCl}_4^-$ ) Eigenschaften belegt. Der Chlorarsinidenkomplex  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ , **1b**, und der Chlorstibinidenkomplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ , **1c**, ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) reagieren entsprechend zu Dimetallaarsa-  $([(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^+$ , **2b**) bzw. Dimetallastiba-  $([\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+$ , **2c**) Cumulenium-Ionen. Die Kationen **2b**, **2c** sind durch spektroskopische Techniken zweifelsfrei charakterisiert; Kristallstrukturanalysen konnten jedoch noch nicht erhalten werden.

Unter ähnlichen Bedingungen reagiert der Chlorstibinidenkomplex  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ , **1d**, zum dreikernigen Kation  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]-\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Sb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'^+$ , **4**, das, wie die Strukturanalyse von  $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  zeigt, ein trigonal planar koordiniertes  $\text{Sb}^+$ -Kation enthält.

*Bildung von Dimetallaarsacumulenumium-Ionen durch  $\text{Cl}^-$ -Abstraktion mit  $\text{GaCl}_3$  und anderen  $\text{Cl}^-$ -abstrahierenden Reagentien*

Der Chlorsubstituent des Arsinidenkomplexes **1a** läßt sich außer durch

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$  [1] auch mit  $\text{GaCl}_3$  [2\*] als Chloridion abstrahieren; als metallorganisches Gegenion entsteht in beiden Fällen das Dimanganaarsacumulenum-Ion **2a** (Gl.1).



Aus den rotvioletten Lösungen von **1a** in *n*-Pentan fällt bei Zugabe von  $\text{GaCl}_3$ /*n*-Pentan das Tetrachlorogallat des Cumulenium-Ions **2a** sofort als rotbrauner Niederschlag aus. Das Salz kann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Überschichten mit *n*-Pentan kristallin erhalten werden. Kristalle von  $\text{2a} \cdot \text{GaCl}_4^-$  entstehen auch, wenn man eine Lösung von  $\text{GaCl}_3$  in Toluol mit einer Lösung von **1a** in *n*-Pentan überschichtet. Die Identität des Kations von **2a** folgt zunächst aus dem Vergleich seiner spektroskopischen Daten (Tab. 1) mit denen desselben Kations in  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [1]. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **2a** sind in ihrer Lage von der Art des Gegenions nicht ganz unabhängig. In jedem Fall findet man sie gegenüber den entsprechenden Banden des Eduktes  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ , **1a**, um wenigstens  $50 \text{ cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben.

Die Abhängigkeit der Spektren von **2a** vom Gegenion zeigt Tab. 2 für 5 verschiedene Gegenionen.

In kristalliner Form isoliert wurden dabei nur die Salze mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und  $\text{GaCl}_4^-$  als Gegenion. Lösungen des Tetrachloroaluminat- sowie des Tetrachloroindat-Salzes von **2a** wurden aus Lösungen von **1a** durch Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{InCl}_3$  direkt erhalten. Das Hexafluorophosphat konnte aus **1a** und  $\text{TIPF}_6$  erhalten werden; seine Lösungen zersetzen sich langsam unter Bildung des Arsinidenkomplexes  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{F})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$  [3]. In jedem Fall (Tab. 2) zeigt sowohl die kurzweilige Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden als auch die—verglichen mit dem  $\pi/\pi^*$ -Übergang in **1a** (Tab. 1) [4]—kurzweilige UV/VIS-Absorption eindeutig die Bildung des Kations **2a** an. Die beobachtete Abhängigkeit der Bandenlage vom Gegenion (Tab. 2) kann sowohl auf die unterschiedliche Solvatisierung der Ionenpaare als auch eventuell auf eine lockere Assoziation zwischen Anion und Kation hinweisen. Wie die geringen spektroskopischen Änderungen zeigen, sind diese Effekte relativ schwach; in allen Fällen (Tab. 2) stellen die Spektren sicher, daß zwischen Anion und Kation eine feste Assoziation im Sinne der Bildung eines Komplexes vom "Iniden"-Typ nicht eintritt.

Dieser Aussage entsprechen die Festkörperstrukturen von  $\text{2a} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [3] und von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) [1], für die ein salzartiger Aufbau ohne diskrete Kation-Anion-Kontakte gefunden wird. Dieses

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

IR- und UV/VIS-Daten der "Iniden"-Komplexe **1a–1d**, **3** und der Kation-Komplexe **2a–2c**, **4** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

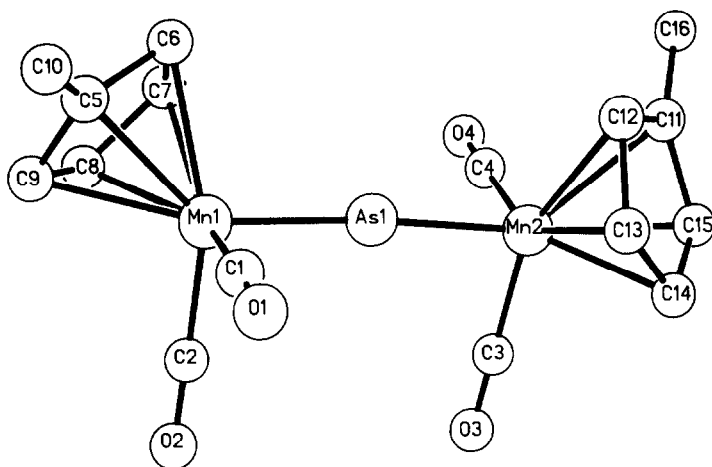
	IR $\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$				UV/VIS $\lambda (\text{nm}) (\epsilon [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$	
<b>1a</b>	1994(s)	1951(vs)	1928(s)	1912(sh)	336 (4500)	512 (11000)
<b>1b</b>	2098(w)	2051(s)	1995(vs)	1964(sh)	397 (4840)	586 (16300)
<b>1c</b>	2000(w)	1963(s)	1924(vs)	1901(s)	388 (4500)	590 (7000)
<b>1d</b>	1980(m)	1941(vs)	1918(s)	1898(sh)	404 (3900)	591 (8200)
<b>2a<sup>a</sup></b>	2042(s)	2010(vs)	1987(s)	1960(sh)	311 (9000,sh)	384 (14200) 430 (5800,sh)
<b>2b<sup>a</sup></b>	2135(w)	2099(sh)	2083(vs)	2043(vs)	307 (10400)	340 (9600) 431 (21000)
<b>2c<sup>b</sup></b>	2012(s)	1978(vs)	1956(s)	1922(sh)	379 (11000,sh)	470 (17000)
<b>2c<sup>a</sup></b>	2010(s)	1978(vs)	1954(s)	1920(sh)	389 (11000)	466 (16000)
<b>3</b>	1979(sh)	1969(vs)	1954(m)	1928(vs) 1902(sh)	418 (11300)	586 (20000)
<b>4<sup>b</sup></b>	1979(s)	1951(vs)	1930(s)	1919(sh) 1867(m)	380 (9500)	578 (3200)

<sup>a</sup> Gegenion:  $\text{GaCl}_4^-$ . <sup>b</sup> Gegenion:  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

Tabelle 2

IR- und UV/VIS-Daten des Kation-Komplexes **2a** in Abhängigkeit vom Gegenion ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Gegenion	IR $\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	UV/VIS $\lambda (\text{nm}) (\epsilon [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	2037 (s)	423 (6600,sh)
	2006 (vs)	380 (13200)
	1983 (s)	304 (9600,sh)
	1951 (sh)	
$\text{GaCl}_4^-$	2042 (s)	430 (5800,sh)
	2010 (vs)	384 (14200)
	1987 (s)	311 (9000,sh)
	1960 (sh)	
$\text{AlCl}_4^-$	2035 (s)	435 (4700,sh)
	2004 (vs)	382 (13000)
	1981 (s)	311 (7800,sh)
	1950 (sh)	
$\text{InCl}_4^-$	2040 (s)	434 (5700)
	2010 (vs)	383 (13800)
	1987 (s)	320 (8300,sh)
	1956 (sh)	
$\text{PF}_6^-$	2040 (s)	434 (7600,sh)
	2009 (vs)	382 (11100)
	1985 (s)	324 (8000,sh)
	1960 (sh)	

Fig. 1. Struktur von **2a**.

Ergebnis wird auch durch die Röntgenstrukturanalyse von **2a** · GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> bestätigt (Fig. 1, Tab. 3) [5\*].

Im Kristall von **2a** · GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> liegen in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten vor. Die GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionen sind jeweils annähernd tetraedrisch gebaut (Tab. 3). Der kürzeste Cl-As-Kontakt beträgt 378 pm und liegt damit weit außerhalb des für eine Cl-As-Bindung erwarteten Abstandes [6\*].

Tabelle 3

Abstände (pm) und Winkel (°) von **2a** · GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> <sup>a</sup>

As(1)-Mn(1): 211.8(2)	As(1)-Mn(2): 215.3(2)
As(2)-Mn(3): 213.1(2)	As(2)-Mn(4): 215.6(2)
Mn-CO: Mn(1)-C(1): 179.2(12)	Mn(1)-C(2): 179.1(12)
Mn-CO: Mn(2)-C(3): 179.9(13)	Mn(2)-C(4): 184.9(11)
Mn-CO: Mn(3)-C(17): 176.8(15)	Mn(3)-C(18): 183.4(14)
Mn-CO: Mn(4)-C(19): 180.1(15)	Mn(4)-C(20): 182.6(15)
Mn(1)-Z(1): 176.9	Mn(2)-Z(2): 177.4
Mn(3)-Z(3): 176.0	Mn(4)-Z(4): 176.0
Ga(1)-Cl(1): 215.9(4)	Ga(1)-Cl(2): 211.4(4)
Ga(1)-Cl(3): 217.9(4)	Ga(1)-Cl(4): 218.2(4)
Ga(2)-Cl(5): 216.3(4)	Ga(2)-Cl(6): 215.5(4)
Ga(2)-Cl(7): 213.3(5)	Ga(2)-Cl(8): 220.5(5)
Mn(1)-As(1)-Mn(2): 175.3(1)	Mn(3)-As(2)-Mn(4): 170.9(1)
Cl-Ga-Cl: 105.9(2) bis 112.8(2)	
Z(1)-Mn(1)-Mn(2)-Z(2): 98.3	Z(3)-Mn(3)-Mn(4)-Z(4): -92.9

<sup>a</sup> Im Kristall liegen zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten vor; die Daten für die zweite Einheit (As(2), Mn(3), Mn(4), Ga(2)) sind jeweils blockweise unter den Daten für die in Fig. 1 dargestellte Einheit zum Vergleich aufgeführt; Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Kationen **2a** unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Drehrichtung ihrer Chiralität: sie sind, wie die Torsionswinkel zeigen (Tab. 3), annähernd enantiomer zueinander. Die Mn–As–Mn-Winkel, die für ein ungestörtes Cumulen-System  $180^\circ$  betragen sollten, weichen mit  $175.3$  bzw.  $170.9^\circ$  (Tab. 3) von diesem Idealwert signifikant ab. Die Abweichungen sind größer als die, die für  $2a \cdot CF_3SO_3^-$  ( $174.8^\circ$  [3]) und  $[Cp^*(CO)_2Mn=As=Mn(CO)_2Cp^*]^+BF_4^-$  ( $176.3^\circ$  [1]) gefunden wurden. Dies zeigt, daß das Mn=As=Mn-Deformationspotential sehr weich ist.

Die Mn–As-Abstände liegen im hier untersuchten Salz von **2a** im Mittel bei  $214.0$  pm (Schwankungsbreite  $211.8$  bis  $215.6$  pm, Tab. 3) und stimmen mit dem Mn–As-Abstand in  $2a \cdot CF_3SO_3^-$  ( $214.2$  pm [3]) und mit dem in  $[Cp^*(CO)_2Mn=As=Mn(CO)_2Cp^*]^+BF_4^-$  ( $214.7$  pm [1]) überein. Die Abstände in Cumulenium-Ionen sind übereinstimmend deutlich kürzer als die Mn–As-Bindung in Arsinidenkomplexen [4,6\*].

### Reduktion von **2a**

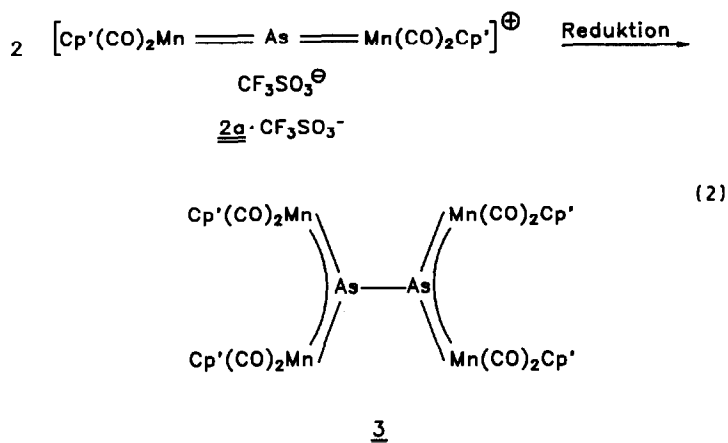
Dimetallaarsacumulenium-Ionen sind starke Elektrophile, die mit Nucleophilen zu Arsinidenkomplexen zurückreagieren [7]. Zur Analyse dieser Reaktionen eignet sich das Triflat von **2a** [1] besser als dessen Tetrachlorogallat, da sich aus diesem leicht der Chlorarsinidenkomplex **1a** zurückbildet. Dementsprechend lassen sich auch die Redoxeigenschaften von **2a** besser am Beispiel von  $2a \cdot CF_3SO_3^-$  untersuchen.

Rotbraune Lösungen von  $2a \cdot CF_3SO_3^-$  in  $CH_2Cl_2$  reagieren mit  $CoCp_2$  zu tiefviolettten Lösungen, deren spektroskopische Eigenschaften (IR, UV/VIS) auf die Bildung von Komplexen vom Arsiniden-Typ hinweisen. Präparativ wurde die Reduktion von  $2a \cdot CF_3SO_3^-$  mit  $CoCp_2$  als Reduktionsmittel durchgeführt. Chromatographische Aufarbeitung liefert den Diarsinidenkomplex **3** (Gl.2).

Die Identität von **3** konnte außer durch die üblichen analytischen Methoden durch Spektrenvergleich mit authentischem  $[Cp(CO)_2Mn]_2AsAs[Mn(CO)_2Cp]_2$  [8] festgelegt werden.

Die Bildung von **3** aus **2a** entspricht formal der Einelektronenreduktion von **2a** mit nachfolgender Kopplung der so gebildeten Radikale  $[Cp'(CO)_2Mn]_2As$ . Das Redoxverhalten von **2a** wurde daraufhin cyclovoltammetrisch untersucht. Bei  $-0.32$  V (Referenz: gesättigte Kalomelektrode) tritt ein erster Reduktionspeak auf; bei  $-1.28$  V beobachtet man ein zweites Reduktionssignal. Beide Reduktionen sind unter den experimentellen Bedingungen (s. Experimenteller Teil) nahezu vollständig irreversibel.

Der erste Peak läßt sich als Einelektronenreduktion von **2a** zum Radikal  $[Cp'(CO)_2Mn]_2As$  deuten; das Radikal ist unter den experimentellen Bedingungen so reaktiv, daß es sich nicht nennenswert zurückoxidieren läßt. Der zweite Reduktionspeak deutet an, daß das Radikal sich wenigstens zum Teil unter Bildung des Diarsinidenkomplexes **3** stabilisiert. Den entsprechenden Hinweis erhält man durch eine cyclovoltammetrische Untersuchung von **3**: **3** zeigt seinen Reduktionspeak bei  $-1.20$  V, d.h. bei dem Potential, bei dem für **2a** die zweite Reduktionswelle beobachtet wird. Bei der Cyclovoltammetrie von reinem **3** ist die Reduktion bei  $-1.20$  V annähernd reversibel. Deutet man das zweite Reduktionssignal von **2a** als Reduktion von auf der Elektrodenoberfläche gebildetem **3**, so muß man annehmen, daß die Reversibilität der Elektronenübertragung im Fall der

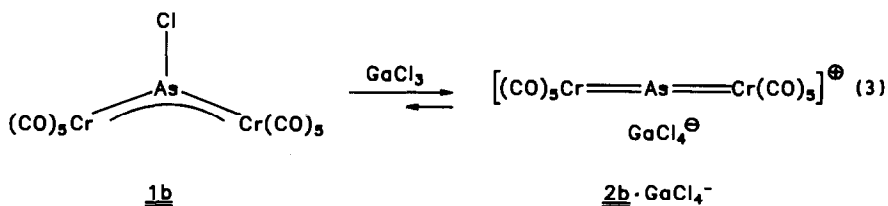


Untersuchung von **2a** durch Nebenprodukte auf der Elektrodenoberfläche herabgesetzt wird.

Der erst Reduktionspeak für **2a** wurde als Einelektronenübertragung unter Bildung des Radikals  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}^{\cdot}$  gedeutet; seine Irreversibilität wurde auf die Dimerisierung zu **2** zurückgeführt (s.o.). Eine Stütze erfährt diese Deutung durch das Erscheinungsbild des Cyclovoltammogramms von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+\text{BF}_4^-$  [1,3]. Die Reduktion tritt hier bei  $-0.49$  V auf und ist nahezu vollständig reversibel: die sperrigen  $\text{Cp}^*$ -Reste verhindern die rasche Dimerisierung des Radikals.

*Versuche zur Synthese anderer Dimetallacumenium-Ionen durch  $\text{Cl}^-$ -Abstraktion aus Chlor-“Iniden“-Komplexen*

*Synthese von  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^+$ , **2b**. Der Chlorarsinidenkomplex  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{AsCl}$ , **1b**, reagiert mit  $\text{GaCl}_3$  unter Bildung des Dichromaarsacumenium-Ions **2b** (Gl.3).*

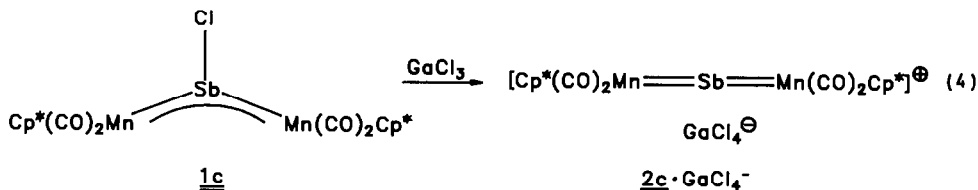


Tiefblaue  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von **1b** nehmen bei Zugabe eines vierfachen  $\text{GaCl}_3$ -Überschusses sofort die braune Farbe von **2b** an. Gibt man nur ein Äquivalent  $\text{GaCl}_3$  zu, so entstehen olivgrüne Lösungen; IR-spektroskopisch kann nachgewiesen werden, daß die grüne Farbe einer Mischung von blauem **1b** und braunem **2b** entspricht. Die Bildung von **2b** aus **1b** und  $\text{GaCl}_3$  ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  also reversibel. Aus Toluollösungen von **1b** fällt bei Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  ein rotbraunes Pulver aus, das

als kationische Komponente **2b** enthält (IR). Zur vollständigen Ausfällung ist auch hier mehr als ein Äquivalent  $\text{GaCl}_3$  notwendig. Die Analyse des rotbraunen Feststoffes, der sich nicht weiter reinigen ließ, deutet auf eine Zusammensetzung  $[(2b \cdot \text{GaCl}_4^-)_3(\text{GaCl}_3)_2]$  hin (s. Exp. Teil). Es gelang nicht, **2b** in Form eines analysenreinen Salzes zu erhalten. Wird der rotbraune Niederschlag in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, so bildet sich **1b** zurück; es entstehen blaue Lösungen, die erst bei Zugabe von weiterem  $\text{GaCl}_3$  zunächst unter Grünfärbung und dann unter Wechsel der Farbe nach rotbraun die Entstehung von **2b** anzeigen. Die spektroskopischen Daten der Lösungen, die man direkt durch Reaktionsführung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält (s.o.), sind dennoch für die Identifizierung von **2b** hinreichend: die  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppen sind wie für ein Kation zu erwarten kurzweilig verschoben (vgl. **1b/2b**, Tab. 1). Die Verschiebung beträgt etwa  $40\text{ cm}^{-1}$ . Die kürzestwellige  $\nu(\text{CO})$ -Bande findet man bei  $2135\text{ cm}^{-1}$ , d.h. kürzerwellig als in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $1978\text{ cm}^{-1}$ ) und nurmehr wenig längerwellig als im freien CO.

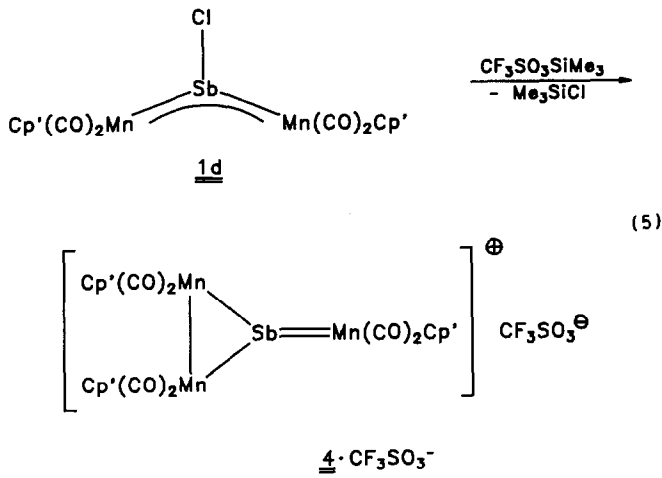
Im UV/VIS-Spektrum der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Lösungen von **2b** fehlt die für "Iniden"-Komplexe charakteristische langwellige  $\pi/\pi^*$ -Absorptionsbande (**1b**: 586 nm, s. Tab. 1) [4]. Die für das Cumulensystem charakteristische  $\pi/\pi^*$ -Absorptionsbande [1,3,7] wird bei 431 nm beobachtet (Tab. 1). Den Beweis für die Zusammensetzung von **2b** liefert das FD-Massenspektrum des aus Toluol erhaltenen rotbraunen Niederschlages (s.o.): Basispeak ist das Signal für **2b**.

*Synthese von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+$ , **2c**.* Der Chlorstibinidenkomplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Sb}(\text{Cl})-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ , **1c**, (dargestellt aus  $\{[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{H}\}^-$  und  $\text{SbCl}_3$ , s. Exp. Teil) reagiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit  $\text{GaCl}_3$  spontan zum Dimanganastibacumulonium-Ion **2c** (Gl.4).



Im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung von **1b** erfordert die Reaktion von **1c** keine großen  $\text{GaCl}_3$ -Überschüsse.

Die aus den violetten Lösungen von **1c** erhaltenen braunen Lösungen von **2c** zeigen die für das  $\pi$ -System des Cumulonium-Ions typische UV/VIS-Absorption bei 466 nm (Tab. 1); die für das Edukt **1c** charakteristische  $\pi/\pi^*$ -Bande des "Iniden"-Systems bei 590 nm (Tab. 1) fehlt erwartungsgemäß in den Lösungen von **2c**. Im IR-Spektrum der Lösung von **2c** beobachtet man die erwartete kurzweilige Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden gegenüber den  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des Edukts **1c** (Tab. 1). Die braunen Lösungen, die man erhält, wenn man die violetten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von **1c** mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$  versetzt, zeigen in den UV/VIS- und den  $\nu(\text{CO})$ -IR-spektroskopischen Daten nahezu quantitative Übereinstimmung mit den aus **1c** und  $\text{GaCl}_3$  erhaltenen Lösungen (s.o., Tab. 1). In beiden Fällen hinterbleibt nach Abziehen flüchtiger Bestandteile ein brauner, klebriger Rückstand, der auch nach Waschen mit n-Pentan kein trockenes Pulver ergibt. Auch durch Umkristallisieren ließen sich die Substanzen bisher nicht weiter erfolgreich aufarbeiten.



Unabhängig von ihrer Darstellung über GaCl<sub>3</sub> bzw. CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> ergeben die braunen Niederschläge identische FD-Massenspektren: Basispeak ist jeweils das Signal für das Kation 2c.

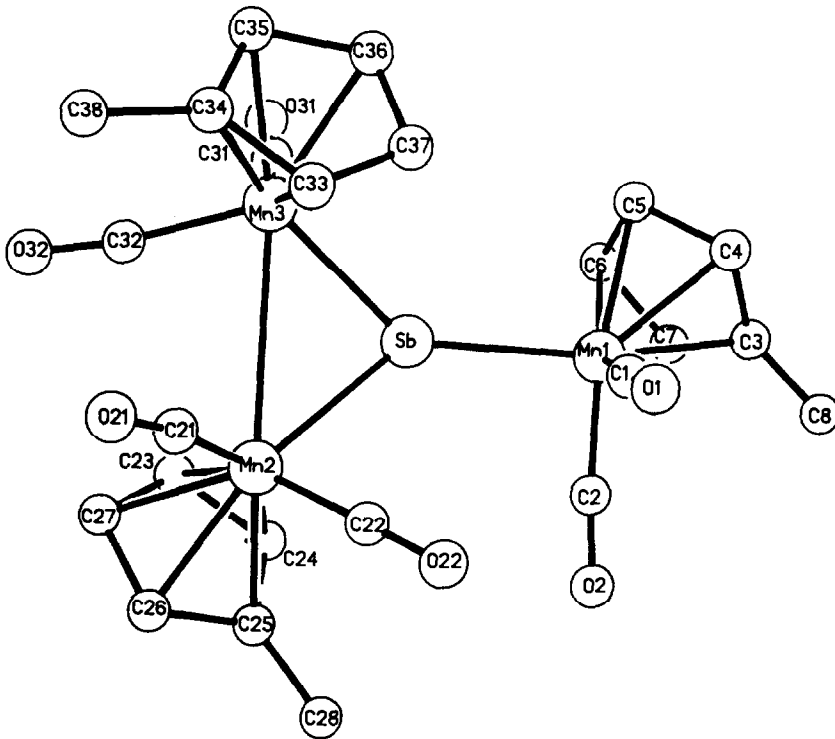


Fig. 2. Struktur von 4.



Tabelle 4

Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **4**<sup>a</sup>

Sb–Mn(1):	239.5(1)	Sb–Mn(3):	247.0(2)
Sb–Mn(2):	250.1(1)	Mn(2)–Mn(3):	307.2(2)
Mn–CO:Mn(1)–C(1):	172.8(15)	Mn(2)–C(22):	177.8(13)
Mn–CO:Mn(1)–C(2):	172.0(14)	Mn(3)–C(31):	172.3(19)
Mn–CO:Mn(2)–C(21):	176.3(17)	Mn(3)–C(32):	178.9(13)
Mn(1)–Z(1):	175.8	Mn(3)–Z(3):	178.8
Mn(2)–Z(2):	176.0		
Mn(1)–Sb–Mn(2):	135.2(1)	Mn(1)–Sb–Mn(3):	138.4(1)
Mn(2)–Sb–Mn(3):	76.3(1)		
Z(2)–Mn(2)–Mn(3)–Z(3):	162.5	Mn(2)–Sb–Mn(1)–Z(1):	163.8
<i>Beste Ebene Mn(1), Mn(2), Mn(3), Sb, Abweichungen (pm):</i>			
Mn(1):	13.6	Mn(2):	7.9
Mn(3):	8.7	Sb:	–30.2

<sup>a</sup> Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

*Synthese von [Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>3</sub>Sb<sup>+</sup>, **4**.* Anders als sein Pentamethylcyclopentadienyl-Analoges **1c** reagiert Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn≡Sb(Cl)≡Mn(CO)<sub>2</sub>Cp', **1d**, [9] mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> unter Bildung des dreikernigen Kations **4** (Gl.5).

Das durch Chloridabstraktion vermutlich zunächst entstehende Dimangana-stibacumulenum-Ion (vgl. **2a–2c** sowie [1,3]) ist so reaktiv, daß es sich durch Addition eines Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn-Fragmentes an eine der cumulenischen Doppelbindungen zu **4** stabilisiert. Verbindungen vom Typ des Komplexes **4**, die in Elektronenstruktur im weiteren Sinne Methylcyclopropananaloge sind, sind mit Brückenelementen der 5. [4,10] wie auch der 4. und 6. Hauptgruppe bekannt [10].

Der Bau von **4** wurde durch Strukturanalyse an einem Kristall von **4** · CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup> ermittelt (Fig. 2, Tab. 4).

Die Koordination um das Sb-Zentrum ist streng eben (Tab. 4). Zwei Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn-Bausteine bilden zusammen mit dem Sb einen dreigliedrigen Ring, die Cyclopentadienyl-Liganden dieser beiden Bausteine sind annähernd transständig angeordnet (Tab. 4). Die Sb–Mn-Bindung zum exocyclischen Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn-Fragment (Sb–Mn(1)) ist deutlich kürzer als die Sb–Mn-Abstände im Ring. Die Rotationsstellung dieses Fragments bezüglich seiner Drehung um die Sb–Mn(1)-Achse (Fig. 2, Tab. 4) entspricht wie erwartet einer Anordnung, in der das "bessere" Donororbital [11] der Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheit die π-Bindung mit dem Sb aufbaut.

Wie für ein methylcyclopropananaloges System erwartet, ist die Gerüststruktur von **4** auch in Lösung fixiert. Die ringständigen Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn-Bausteine und der exocyclische Baustein führen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu getrennten Signalmustern ihrer Cp'-Liganden (s. Exp. Teil).

## Experimenteller Teil

### Arbeitsmethoden und Geräte

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G, CaF<sub>2</sub>-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, EI: Elektronenstoß-Ionisation, FD: Felde-

sorptions-Ionisation. UV/VIS-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9. NMR-Spektren: Bruker AC 200. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Cyclovoltammetrie: 0.1 molare  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung,  $20^\circ\text{C}$ ,  $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , Gegenelektrode: Pt-Draht ( $\phi$ : 0.3 mm), Arbeitselektrode: Scheibenelektrode ( $\phi$ : 3 mm, Platin (für  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^+\text{BF}_4^-$ ) bzw. Glassy Carbon (für  $2\mathbf{a} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und  $3$ ) Typ RDE 628 der Fa. Metrohm, Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode (SCE) Typ Radiometer K 401. Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research.

### $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbCl}$ , $1\mathbf{c}$

1500 mg  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  (5.5 mmol) werden in 320 ml THF 4 h bestrahlt. Nach Zugabe von 350 mg  $\text{NaBH}_4$  (9.2 mmol) wird 12 h lang bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sich die Lösung von rot nach braun verfärbt. Die braune Lösung wird über 2 cm Kieselgur filtriert. Nach Einengen der Lösung auf ein Volumen von ca. 200 ml wird auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Zugabe von 810 mg  $\text{SbCl}_3$  (3.5 mmol) wird 4 h gerührt, bis die Lösung wieder eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  erreicht hat. Das Lösungsmittel der nun blaubraunen Lösung wird am Hochvakuum entfernt. Der dunkle Rückstand wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und auf silanisierter Kieselgel aufgezogen, auf eine 50 cm hoch mit einer 1:3-Mischung aus Kieselgel und silanisierter Kieselgel gefüllte Säule gegeben und chromatographiert. Mit n-Pentan eluiert man  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  als gelbe Zone, mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5:1 bis 3:2  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbCl}$ ,  $1\mathbf{c}$ , als dunkelblaue Zone. Durch sehr langsames Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum erhält man  $1\mathbf{c}$  als dunkelblauen Feststoff (Lagerung bei  $-80^\circ\text{C}$ !).

Ausbeute: 190 mg (15% bzgl.  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.54; H, 5.02; Cl, 5.61.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClMn}_2\text{O}_4\text{Sb}$ . Schmelzpunkt:  $58^\circ\text{C}$  (Zersetzung), ber.: C, 44.38; H, 4.66; Cl, 5.46%.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  (ppm): 1.89 (S,30H). EI-MS:  $M^+$  (649, 16%),  $(M - \text{Cl})^+$  (614, 2%),  $(M - \text{Cl} - 4\text{CO})^+$  (502, 4%).

### $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}^+\text{GaCl}_4^-$ , $2\mathbf{a} \cdot \text{GaCl}_4^-$

Zu 700 mg  $\text{GaCl}_3$  (3.98 mmol) gibt man bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 800 mg  $1\mathbf{a}$  (1.63 mmol) in 150 ml n-Pentan. Die rot-violette Lösung entfärbt sich augenblicklich und es bildet sich ein zäher brauner Niederschlag. Nach 5 Minuten Rühren wird die überstehende Lösung abdekantiert und verworfen, der Rückstand wird 6mal mit je 60 ml n-Pentan gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation bei  $-80^\circ\text{C}$  aus einer Mischung von 13 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man  $2\mathbf{a} \cdot \text{GaCl}_4^-$  als rotbraunes Pulver. Einkristalle von  $2\mathbf{a} \cdot \text{GaCl}_4^-$  erhält man durch Übersichten einer gesättigten  $\text{GaCl}_3/\text{Toluol}$ -Lösung mit einer  $1\mathbf{a}/\text{n-Pentan}$ -Lösung bei  $20^\circ\text{C}$ .

Ausbeute: 950 mg (87% bzgl.  $1\mathbf{a}$ ). Elementaranalyse (%): Gef.: C, 28.89; H, 2.24; Cl, 21.53; Ga, 10.50.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{AsCl}_4\text{GaMn}_2\text{O}_4$ - Schmelzpunkt:  $138-140^\circ\text{C}$  (Zersetzung), ber.: C, 28.83; H, 2.12; Cl, 21.27; Ga, 10.46%. NMR,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  (ppm),  $^1\text{H}$ : 2.02 (S,6H), 5.00 (M,4H), 5.26 (M,4H).  $^{13}\text{C}$ : 14.0 (S), 85.9 (S), 86.1 (S), 108.2 (S), 220.3 (S). FD-MS:  $M^+$  ( $2\mathbf{a}$ ) (455, 100%).

### $2\mathbf{a} \cdot \text{AlCl}_4^-$ , $2\mathbf{a} \cdot \text{InCl}_4^-$ , $2\mathbf{a} \cdot \text{PF}_6^-$

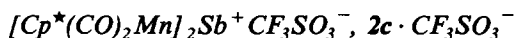
Eine Lösung von 20 mg  $1\mathbf{a}$  (0.041 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit (a) 55 mg  $\text{AlCl}_3$  (0.41 mmol), (b) 90 mg  $\text{InCl}_3$  (0.41 mmol), (c) 142 mg  $\text{TIPF}_6$  (0.41 mmol)

versetzt. Unter Rühren bei 20 °C ändert sich die Farbe der Lösung innerhalb von Sekunden (a und b) bzw. Minuten (c) von rotviolett nach rotbraun.  $2a \cdot AlCl_4^-$ ,  $2a \cdot InCl_4^-$  und  $2a \cdot PF_6^-$  werden IR- und UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen (Tab. 2).

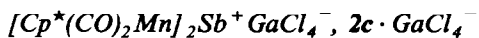


180 mg **1b** (0.18 mmol) werden bei 20 °C mit einer Lösung von 127 mg  $GaCl_3$  (0.72 mmol) in 7 ml Toluol versetzt, wobei sich ein rot-brauner Niederschlag bildet. Nach 3 h Rühren wird die überstehende gelbe Lösung abdekantiert und der Niederschlag 2mal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen. Das rotbraune Pulver wird 15 Stunden lang am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (35% bzgl. **1b**). Elementaranalyse: Gef. C, 14.49; H, 0.64; Cl, 26.33; Ga, 15.12.  $C_{10}AsCl_4Cr_2GaO_{10}$  Schmelzpunkt: 105 °C (Zersetzung), ber. für  $2b \cdot GaCl_4^-$ : C, 17.91; H, 0.00; Cl, 21.15; Ga, 10.40; ber. für  $(2b \cdot GaCl_4^-)_3(GaCl_3)_2$ : C, 15.24; H, 0.00; Cl, 27.00; Ga, 14.75%. FD-MS:  $M^+$  (**2b**) (459, 100%).



Zu einer Lösung von 150 mg **1c** (0.23 mmol) in 15 ml  $CH_2Cl_2$  gibt man bei 20 °C 0.42 ml  $CF_3SO_3SiMe_3$  (2.3 mmol). Nach 4 h Rühren hat die ursprünglich tiefblaue Lösung eine blaubraune Farbe angenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum verbleibt ein ölig brauner Rückstand, der mehrmals mit n-Pentan gewaschen wird. Durch Trocknen am Hochvakuum erhält man  $2c \cdot CF_3SO_3^-$  als klebrig-braunen Rückstand, der nicht kristallisiert werden konnte (IR-, NMR-, UV/VIS-spektroskopischer und MS-Nachweis).  $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 20 °C,  $\delta$  (ppm): 1.85 (S,30H). FD-MS:  $M^+$  (**2c**) (615, 100%).

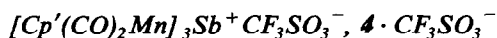


150 mg **1c** (0.23 mmol) und 81 mg  $GaCl_3$  (0.46 mmol) werden mit 20 ml n-Pentan versetzt, wobei sich ein ölig brauner Niederschlag bildet. Nach 1 h Rühren bei 20 °C wird das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit n-Pentan gewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum verbleibt  $2c \cdot GaCl_4^-$  als klebrigbrauner Rückstand, der nicht kristallisiert werden konnte (IR-, NMR-, UV/VIS-spektroskopischer und MS-Nachweis).  $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 20 °C,  $\delta$  (ppm): 2.01 (S,30H). FD-MS:  $M^+$  (**2c**) (615, 100%).



70 mg  $Cp_2Cr$  (0.38 mmol) und 153 mg  $2a \cdot CF_3SO_3^-$  (0.25 mmol) werden gemischt. Nach Zugabe von 6 ml THF wird 5 Minuten bei 20 °C gerührt. Zu der tiefvioletten Lösung gibt man 20 ml  $Et_2O$ , anschließend wird über 3 cm Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der violette Rückstand aus 8 ml n-Pentan/ $CH_2Cl_2$  3:1 bei -30 °C umkristallisiert, wobei **3** als dunkelviolette, mikrokristallines Pulver anfällt.

Ausbeute: 50 mg (44% bzgl.  $2a \cdot CF_3SO_3^-$ ). Elementaranalyse: Gef.: C, 42.40; H, 3.23.  $C_{32}H_{28}As_2Mn_4O_8$ . Schmelzpunkt: 180 °C (Zersetzung), ber.: C, 42.22; H, 3.10%.  $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 20 °C,  $\delta$  (ppm): 1.89 (S,6H), 4.65 (M,4H), 4.93 (M,4H). FD-MS:  $M^+$  (910, 100%).



Zu einer Lösung von 380 mg **1d** (0.71 mmol) in 50 ml  $CH_2Cl_2$  gibt man bei 20 °C 1.9 ml  $CF_3SO_3SiMe_3$  (10.5 mmol) und rührt 12 h lang. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt; der feste braune Rückstand wird 5mal mit je 15 ml n-Pentan gewaschen, anschließend in 40 ml Toluol gelöst und schnell über Glaswolle abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird aus 12 ml  $CH_2Cl_2/Et_2O$  1:1 bei -30 °C umkristallisiert, wobei  $4 \cdot CF_3SO_3^-$  in Form dunkelbrauner Kristalle anfällt. Ausbeute: 31 mg (8% bzgl. **1d**). Elementaranalyse: Gef. C, 35.74; H, 2.70; F, 6.78; S, 4.04;  $C_{25}H_{21}F_3Mn_3O_9SSb$ . Schmelzpunkt: 110–112 °C (Zersetzung), ber. C, 35.70; H, 2.52; F, 6.78; S, 3.81%. <sup>1</sup>H-NMR,  $CDCl_3$ , 20 °C,  $\delta$  (ppm): 1.99 (S,3H), 2.25 (S,6H), 4.5–5.3 (M,12H). FD-MS:  $M^+$  (4) (693, 100%).

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen. Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar, Herrn D. Günauer für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme. Frau C. Emmerich danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung des Manuskripts.

## Literatur

- 1 A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1529.
- 2 Wir danken Herrn Prof. H. Nöth für Hinweise zur Methodik der Halogenidabstraktion mit  $GaCl_3$ .
- 3 A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 263.
- 4 (a) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (b) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 5 Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3-Diffraktometer,  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL-PLUS (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54557, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 $2a \cdot GaCl_4^-$ : Monoklin, Raumgruppe (Nr.)  $P2_1(4)$ ,  $a = 1048.4(3)$ ,  $b = 1955.7(5)$ ,  $c = 1127.5(3)$  pm,  $\beta = 90.71(2)^\circ$ ,  $V = 2312(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 221$  K,  $\theta$ -Bereich  $2 < 2\theta < 44^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{min}^{-1}$ )  $2.4 < \omega < 29.3$ , 3157 beobachtete Reflexe, 2898 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 317 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 3.7\%$ ,  $R_2 = 3.4\%$ .  
 $4 \cdot CF_3SO_3^-$ : Monoklin, Raumgruppe (Nr.)  $P2_1/c(14)$ ,  $a = 1564.6(7)$ ,  $b = 1044.9(5)$ ,  $c = 1906.7(10)$  pm,  $\beta = 108.62(4)^\circ$ ,  $V = 2954(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 293$  K,  $\theta$ -Bereich  $2.5 < 2\theta < 54^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{min}^{-1}$ )  $2.4 < \omega < 29.3$ , 3309 beobachtete Reflexe, 3177 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 101 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 7.1\%$ ,  $R_2 = 6.1\%$ .
- 6 Vgl.  $[Cp(CO)_2Mn]_2AsCl$ : 225.2 pm, J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1392.
- 7 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- 8 G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai und O. Orama, *Organometallics*, 4 (1985) 326.
- 9 K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446.

- 10 (a) G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 331; (b) W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 451; D. Melzer und E. Weiss, *ibid.*, 263 (1984) 67; W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 433; W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *ibid.*, 122 (1989) 437; W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *ibid.*, 122 (1989) 445; (c) W.A. Herrmann, J. Rohrman, E. Herdtweck, H. Bock und A. Veltmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3134.
- 11 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.