

JOM 23634

# $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl-carbonylvanadium-Komplexe mit mono- und bifunktionellen Phosphan-Liganden. Eine $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung

Max Herberhold und Matthias Schrepfermann

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95540 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Februar 1993)

## Abstract

The photo-induced reaction of  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  with phosphanes (L) leads generally to monosubstituted derivatives of the type  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L})$  (**1**) (L =  $\text{PMe}_3$  (**1a**),  $\text{PPh}_3$  (**1b**),  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  (**1c**),  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (**1d**),  $\text{P}(\text{OEt})_3$  (**1e**),  $\text{P}(\text{OMe})_2(\text{OSiMe}_3)$  (**1f**) and  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (**1g**)). The synthesis may be conducted either directly under irradiation in tetrahydrofuran solution or indirectly via the photo-generated, labile acetonitrile complex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{NCMe})$  which reacts with L in a dark reaction under mild conditions. Disubstituted derivatives of the type  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{L})_2$  (**2**) (L =  $\text{PMe}_3$  (**2a**) and  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (**2d**)) are only formed with small phosphane ligands. The chiral complex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{PMe}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$  (**2a/d**) can be generated photolytically from **1d** and  $\text{PMe}_3$  and identified in solution.

Binuclear complexes  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2]_2(\mu_2\text{-L-L})$  (**3**) (L-L =  $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$  (**3h**), *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$  (**3i**) and  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PMe}_2$  (**3j**)) as well as chelate complexes  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{L-L})$  (**4**) (L-L = *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$  (**4i**) and  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  (**4j**)) can be obtained by photolysis of  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  in the presence of bifunctional phosphanes L-L. For the characterisation of the new complexes, the combination of  $^{51}\text{V}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy has been shown to be particularly useful.

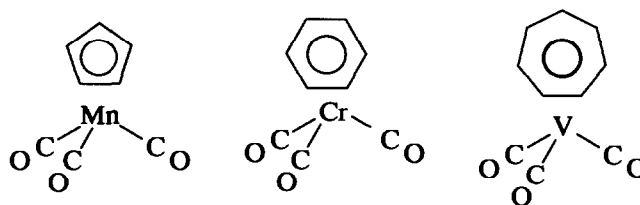
## Zusammenfassung

Die photo-induzierte Reaktion von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  mit Phosphanen (L) führt in der Regel zu monosubstituierten Derivaten des Typs  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L})$  (**1**) (L =  $\text{PMe}_3$  (**1a**),  $\text{PPh}_3$  (**1b**),  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  (**1c**),  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (**1d**),  $\text{P}(\text{OEt})_3$  (**1e**),  $\text{P}(\text{OMe})_2(\text{OSiMe}_3)$  (**1f**) und  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (**1g**)). Die Umsetzung kann entweder direkt unter Bestrahlung in Tetrahydrofuran-Lösung oder indirekt über den photochemisch entstehenden, labilen Acetonitril-Komplex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{NCMe})$  erfolgen, der in einer Dunkelreaktion unter milden Bedingungen mit L reagiert. Disubstituierte Derivate des Typs  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{L})_2$  (**2**) (L =  $\text{PMe}_3$  (**2a**) und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (**2d**)) entstehen nur mit kleinen Phosphan-Liganden. Der chirale Komplex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{PMe}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$  (**2a/d**) läßt sich photolytisch aus **1d** und  $\text{PMe}_3$  erzeugen und in Lösung identifizieren.

Zweikernige Komplexe  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2]_2(\mu_2\text{-L-L})$  (**3**) (L-L =  $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$  (**3h**), *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$  (**3i**) und  $\text{Me}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  (**3j**)) sowie Chelat-Komplexe  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{L-L})$  (**4**) (L-L = *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$  (**4i**) und  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  (**4j**)) können durch Photolyse von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  in Gegenwart von bifunktionellen Phosphanen L-L erhalten werden. Bei der Charakterisierung der neuen Komplexe hat sich die Kombination von  $^{51}\text{V}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie besonders bewährt.

## 1. Einleitung

In der Reihe der isoelektronischen Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ,  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  hat der Vanadium-Komplex [1,2] bisher wenig Beachtung gefunden.

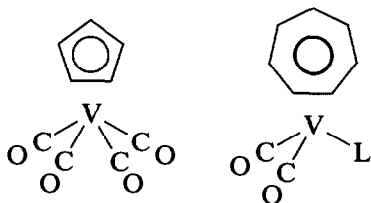


Neben spektroskopischen Untersuchungen [3] wurden lediglich Arbeiten über ringsubstituierte Halbsand-

Correspondence to: Prof. M. Herberhold.

wich- und Sandwich-Komplexe vom Typ  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{X})\text{V}(\text{CO})_3$  bzw.  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{X})\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  durchgeführt [4]. Wir haben nun in Zusammenhang mit der  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}$ - und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}$ -Komplexen mit substituentenfreien Chalkogen-Liganden [5–9] carbonyl-substituierte Derivate von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  mit Phosphan-Liganden dargestellt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Im Falle des vergleichbaren  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-tetracarbonylvandiums,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ , sind unter photochemischen Bedingungen bereits viele Monophosphan-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PH}_3$  [10,11],  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  [12],  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  [13],  $\text{PPh}_3$  [14–16],  $\text{PF}_3$  [17],  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{Me}$  [vgl. 17],  $\text{PMe}_2(\text{NMe}_2)$  [18] und  $\text{PET}_3$  [19]) dargestellt worden. Darüber hinaus lassen sich disubstituierte Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L})_2$  mit  $\text{L} = \text{PH}_3$ ,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  [13],  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und  $\text{PPh}_2\text{Me}$  [vgl. 17] erhalten. Derivate mit bifunktionellen Phosphan-Liganden wie *cis*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  [vgl. 17], *cis*- bzw. *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L-L})$  ( $\text{L-L} = \text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  [20]) und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\mu\text{-P}_2\text{Mes}_2)$  [21] sind ebenfalls beschrieben worden. Neben der direkten Photolyse von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$  in Gegenwart des jeweiligen Phosphan-Liganden kann als synthetische Variante eine zweistufige Reaktionsführung verwendet werden, bei der zunächst unter Bestrahlung kinetisch labile Tricarbonyl-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2\text{L}'$  ( $\text{L}' = \text{SMe}_2$  [22],  $\text{MeCN}$  [23]) oder  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{L}'$  ( $\text{L}' = \text{thf}$  [24],  $\text{SMe}_2$ ,  $\text{MeCN}$  [25]) als reaktive Zwischenstufen erzeugt werden und die Verdrängung des labilen Liganden  $\text{L}'$  durch das Phosphan in einer anschließenden Dunkelreaktion unter milden Bedingungen erfolgen kann.



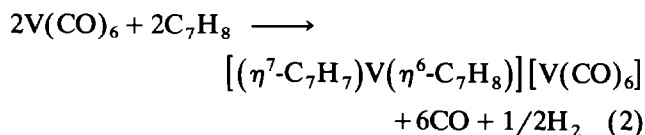
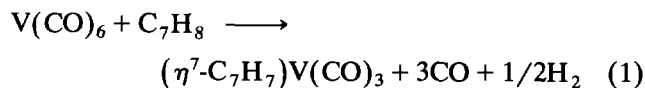
Die neuen  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}$ -Komplexe können in Analogie zu den  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}$ -Komplexen erhalten werden.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Darstellung von $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$

Die Synthese von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  aus  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 1,3,5-Cycloheptatrien,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ist nicht besonders ergiebig (Literatur-Ausbeuten 21% [1] bzw. 15% [2]). Versuche zur Optimierung ergaben bessere Ausbeuten (34%), wenn  $\text{V}(\text{CO})_6$  nur mit dem 2–3-fachen  $\text{C}_7\text{H}_8$ -

Überschuß, aber etwas länger (90 min) am Rückfluß erhitzt wurde. Als Nebenprodukt entsteht ein Sandwich-Kation (Gln. (1), (2)).



### 2.2. Monosubstitutionsprodukte

In der Chemie der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}$ - bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}$ -Komplexe haben sich donor-stabilisierte Halbsandwich-Komplexfragmente des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{L}'$  ( $\text{L}' = \text{thf}$ ,  $\text{SMe}_2$  und  $\text{MeCN}$ ) als reaktive Edukte bewährt [22–25]. Im Falle der  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}$ -Chemie ist der braun-grüne Acetonitril-Komplex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{NCMe})$  für weitere Umsetzungen geeignet, da er bei der Photolyse von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  in  $\text{thf}/\text{MeCN}$  (2/1) bei  $0^\circ\text{C}$  quantitativ entsteht, wie das Lösungs-IR-Spektrum im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich erkennen läßt. Bei der Bestrahlung einer grünen  $\text{thf}$ -Lösung von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner trat dagegen keine  $\text{CO}$ -Abspaltung ein, und der Dimethylsulfan-Komplex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{SMe}_2)$  entstand nur im Gemisch mit dem Edukt, auch wenn  $\text{SMe}_2$  im zehnfachen Überschuß eingesetzt wurde.

Die donor-stabilisierten Komplexfragmente  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2\text{L}'$  sind unbeständiger als die analogen Komplexfragmente  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{L}'$  ( $\text{L}' = \text{SMe}_2$ ,  $\text{MeCN}$ ) [25] und zersetzen sich beim Abziehen des Solvens unter Rückbildung von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$ .

Die monosubstituierten Komplexe  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L})$  (**1a–g**) lassen sich sowohl unter direkter Photolyse von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  in Gegenwart äquimolarer Mengen  $\text{L}$  in  $\text{thf}$ -Lösung als auch über die Acetonitrilverbindung als Zwischenstufe darstellen (Gln. (3), (4)).

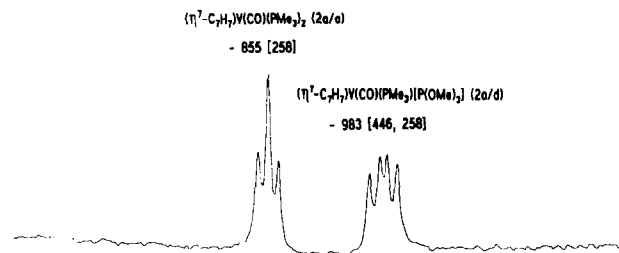


Abb. 1.  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]$  (**1d**) mit  $\text{PMe}_3$  (**a**) in  $\text{thf}$ -Lösung.

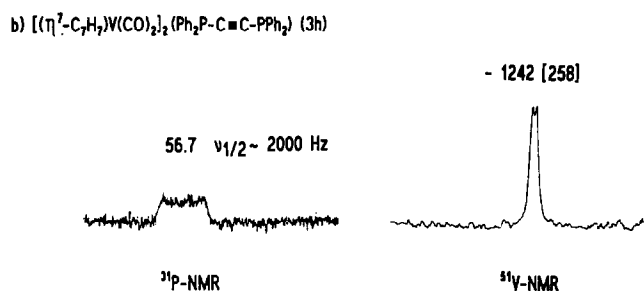
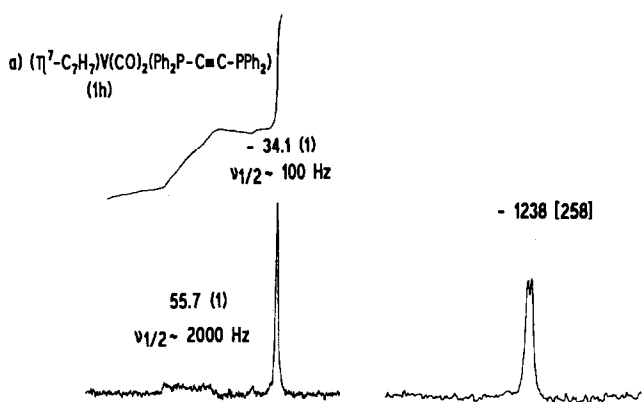
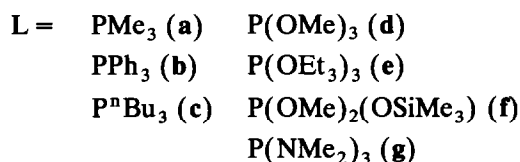
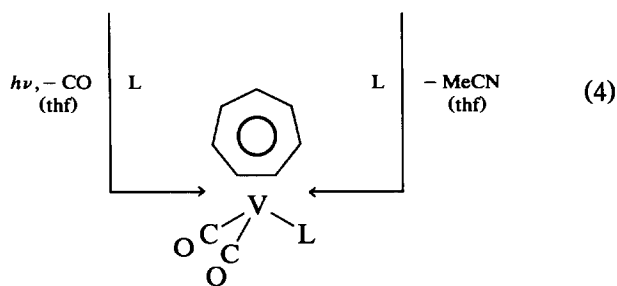
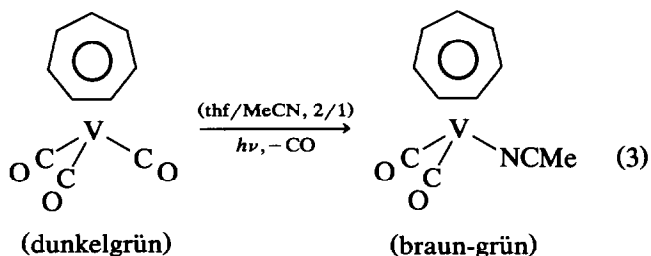


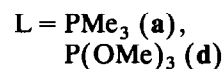
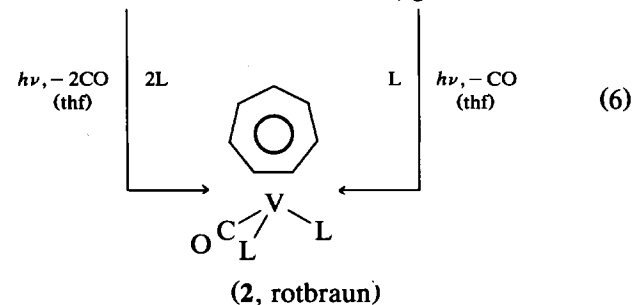
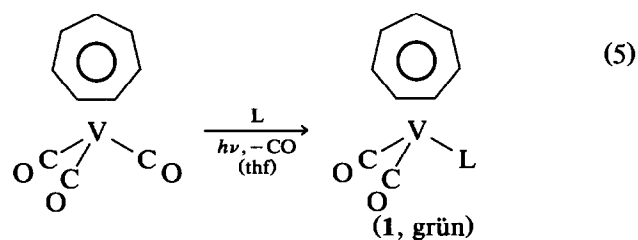
Abb. 2.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren von a)  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P-C}\equiv\text{C-PPH}_2)$  (1h) und b)  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2]_2(\text{Ph}_2\text{P-C}\equiv\text{C-PPH}_2)$  (3h) in thf-Lösung.

Die Produkte **1a-g** konnten durch Säulenchromatographie in reiner Form isoliert werden. Nur **1g** zersetzte sich auf Kieselgel und wurde daher durch Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  gereinigt.

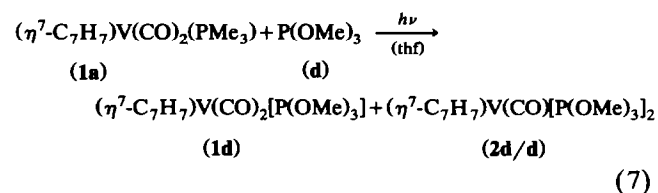
Mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{NEt}_3$  wurden keine substituierten Derivate erhalten. Bei der Photolyse in Gegenwart von Pyridin entstand dunkelblaues  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$  ( $\delta(^{51}\text{V}) = -655$ ).

### 2.3. Disubstitutionsprodukte

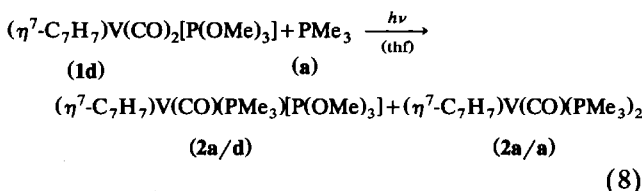
Wenn der Phosphorligand klein ist, lassen sich zwei CO-Liganden in  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  substituieren (Gln. (5), (6)).



Ein Acetonitril-Komplex des Typs  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{NCMe})$  konnte nicht erhalten werden. Jedoch eröffnete die Photolyse von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]$  (**1d**) in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  (a) einen Weg zum gemischten Komplex  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2[\text{PMe}_3][\text{P}(\text{OMe})_3]$  (**2a/d**), der ein Chiralitätszentrum am Vanadium besitzt. Bei der komplementären Umsetzung von **1a** mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (d) verdrängt das Phosphit (d) den Phosphanliganden  $\text{PMe}_3$  (a) (Gl. (7)).



Der chirale Komplex **2a/d** entsteht bei der Photolyse von **1d** mit der äquimolaren Menge  $\text{PMe}_3$  (a) im Gemisch mit **2a/a** (Gl. (8)).

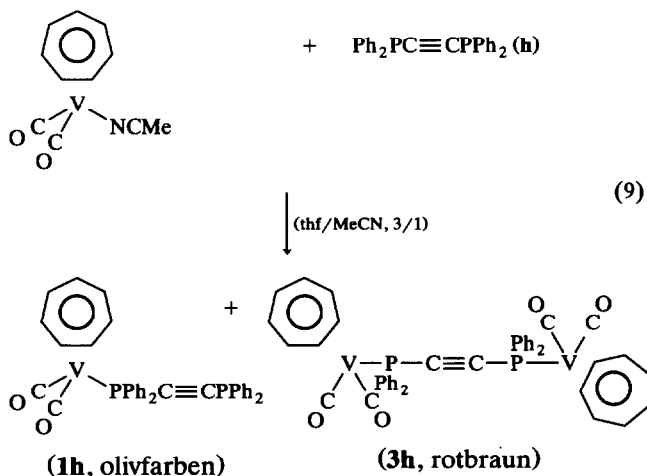


Obwohl die Trennung von **2a/a** und **2a/d** (durch Säulenchromatographie an Kieselgel oder durch frakt. Kristallisation) nicht gelang, lassen sich die beiden Komplexe anhand des  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrums eindeutig identifizieren (Abb. 1): Neben dem für **2a/a** typischen Triplett bei  $-855$  ppm ( $^1J(^{51}\text{V}, ^{31}\text{P}) = 258$  Hz) tritt mit vergleichbarer Intensität das Doppeldublett für **2a/d** bei  $-983$  ppm ( $^1J(^{51}\text{V}, ^{31}\text{P}) = 258$  Hz ( $\text{PMe}_3$ ) und  $446$  Hz ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) auf.

Bei allen Umsetzungen mit  $\text{PMe}_3$  (a) und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (d) liegen immer auch die monosubstituierten Komplexe  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{L})$  (1) im Gemisch mit den disubstituierten Derivaten **2** in der Lösung vor. Bei der Kristallisation auf Trockeneis reichert sich **2** im kristallinen Produkt an.

#### 2.4. Komplexe mit bifunktionellen Phosphanen

Bei der Umsetzung von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2(\text{NCMe})$  mit dem Acetylderivat  $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$  (h) (Molverhältnis 2/1) entstanden nebeneinander **1h** und **3h** mit jeweils ca. 30% Ausbeute (Gl. (9)).

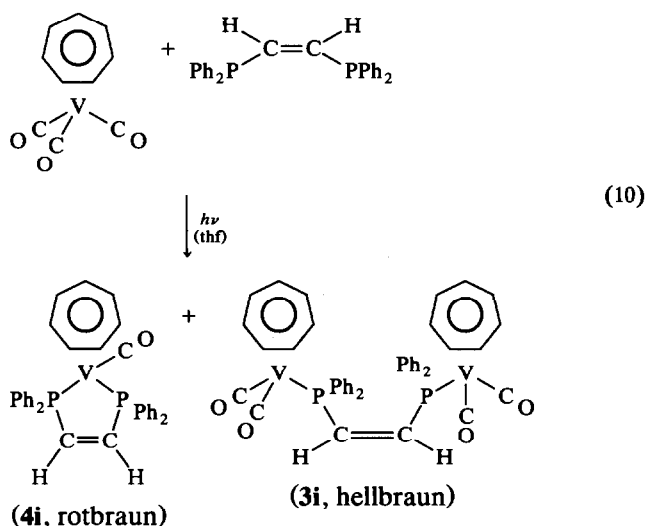


Die Komplexe **1h** und **3h** lassen sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel trennen. Ihre  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig ( $\Delta\delta(^{51}\text{V}) = 4$  ppm), aber die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren können zur Unterscheidung verwendet werden (Abb. 2).

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1h** zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1/1. Die leicht verbreiterte Resonanz bei  $-34.1$  ppm entspricht dem unkomplexierten Ende des Liganden (vgl. freier Ligand **h**  $-33.1$

ppm). Das andere Signal bei  $55.7$  ppm ist durch Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Quadrupolkern  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) verbreitert. Im Falle des Zweikernkomplexes **3h** wird nur eine breite Resonanz bei  $55.7$  ppm beobachtet. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Integrale, Zahl der Phenylsignale) entsprechen den angenommenen Strukturen.

Bei der photo-induzierten Reaktion von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3$  mit *cis*-Bis(diphenylphosphino)ethylen, *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$  (i) (Molverhältnis 1/1) wurden nebeneinander der Zweikernkomplex **3i** und der Chelatkomplex **4i** erhalten; letzterer entsteht bevorzugt (Gl. (10)).



Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Chelatliganden  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  (j) ist die Chelatisierung noch stärker begünstigt als mit **i**. Neben dem Hauptprodukt **4j**, dessen  $^{31}\text{P}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum in Abb. 3 abgebildet sind, enthält die Reaktionslösung auch den zweikernigen Komplex  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$  (**3j**), der anhand der Spektren in Lösung charakterisiert wurde.

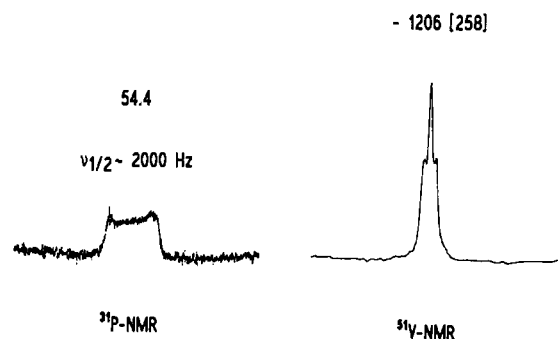
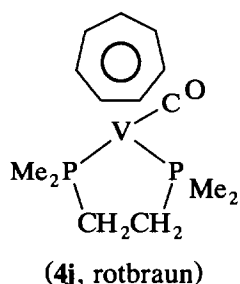


Abb. 3.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von  $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$  (**4j**) in thf-Lösung.



Bei äquimolarer Umsetzung von ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> mit  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  (j) entstehen Chelatkomplex 4j und verbrückter Zweikernkomplex 3j im Verhältnis 10/1. Die analoge Reaktion mit *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$  (i) ergibt unter gleichen Bedingungen 4i und 3i im Verhältnis 2/1.

### 3. Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle 1 enthält die spektroskopischen Daten der ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V-Komplexe. Die Kombination von <sup>51</sup>V- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie führt zu eindeutiger Charakterisierung der Komplexe.

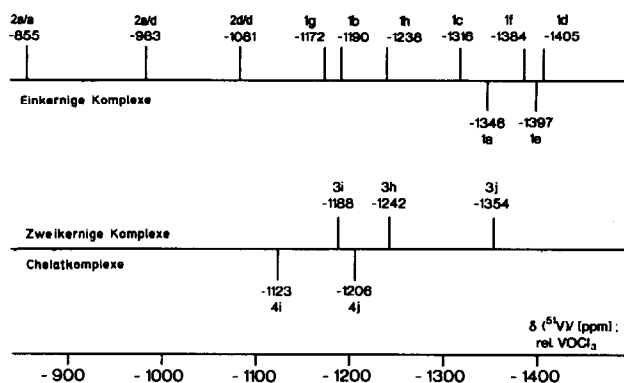
Die NMR-chemischen Verschiebungen  $\delta(^{51}\text{V})$  der donor-stabilisierten Dicarboxyl-Komplexe ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>2</sub>(L') (L' =  $\text{SMe}_2$  ( $\delta(^{51}\text{V}) = -861$ ) und MeCN ( $\delta(^{51}\text{V}) = -796$ ) lassen sich gut mit denen der entsprechenden Tricarboxyl-Komplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )V(CO)<sub>3</sub>(NCMe) (-719 ppm) [26] und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )V(CO)<sub>3</sub>(L') (L' =  $\text{SMe}_2$  (-859) bzw. MeCN (-715)) [25] vergleichen.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta(^{51}\text{V})$  der  $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ V-Komplexe mit den phosphorhaltigen Liganden sind in Schema 1 vergleichend zusammengestellt.

Aufgrund der <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V, <sup>31</sup>P)-Kopplung erscheint das <sup>51</sup>V-NMR-Signal bei den Komplextypen 1 und 3 als Dublett, bei 2 und 4 als Triplet. Die Größe der Kopplungskonstante hängt von der Art der Substituenten am Phosphor ab; sie beträgt bei Triorganylphosphanen  $\text{PR}_3$  (R = alkyl, aryl) 258 Hz, bei  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  352 Hz und bei den Triorganophosphiten,  $\text{P}(\text{OR})_3$  (R = alkyl,  $\text{SiMe}_3$ ) 446 Hz. Auf jeden Fall sind die hier ermittelten Kopplungskonstanten deutlich größer als die der entsprechenden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )V-Komplexe mit entsprechenden Phosphanliganden (( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )V(CO)<sub>3</sub>(L), (157–311 Hz) [26]).

Aus Schema 1 lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

1. Die Abschirmung des <sup>51</sup>V-Kerns nimmt in der Reihe  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 < \text{PR}_3 < \text{P}(\text{OR})_3$  zu. Dies entspricht den Erfahrungen, die auch bei Pentacarbonylvanadaten,  $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{phos})]^-$  [27], und bei Halbsandwich-Komplexen, ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )V(CO)<sub>3</sub>(L) [17,26], gemacht wurden. Die Abstufung erklärt sich aus zunehmender Liganden-



Schema 1. <sup>51</sup>V-NMR-Chemische Verschiebungen der ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V-Komplexe mit mono- und bifunktionellen Phosphanliganden.

stärke [17] und zunehmender  $\pi$ -Akzeptorwirkung [28] zu den Phosphiten hin.

2. Der <sup>51</sup>V-Kern ist bei den disubstituierten Verbindungen (2) stärker entschirmt als bei den monosubstituierten (1).

3. Innerhalb der Gruppe der Phosphan-Komplexe ist der Kern umso stärker entschirmt, je sterisch anspruchsvoller der Rest R im Triorganylphosphan wird, z.B.

L	$\text{PMe}_3$ (1a)	$\text{P}^n\text{Bu}_3$ (1c)	$\text{PPh}_3$ (1b)
$\delta(^{51}\text{V})$	-1346	-1316	-1190

4. In den Chelatkomplexen (4) ist der Vanadiumkern wirkungsvoller entschirmt als in den Zweikernverbindungen 3, deren <sup>51</sup>V-Shift nahezu mit dem der einkernigen Monosubstitutionsprodukte 1 übereinstimmt, z.B.

L	$\text{PPh}_3$ (1b)	$\text{Ph}_2\text{PO}=\text{CPh}_2$ (3i)	$\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2$ (3b)	$\text{PMe}_3$ (1a)	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (3j)
$\delta(^{51}\text{V})$	-1190	-1188	-1242	-1346	-1354

Ähnliche Trends sind auch im System der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )V-Komplexe bekannt [29].

Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale sind durch die Spin-Spin-Kopplung des <sup>31</sup>P-Kerns mit dem Quadrupolkern <sup>51</sup>V ( $I = 7/2$ ) stark verbreitert; die Halbwertsbreiten liegen bei ca. 2–3.4 kHz. Die Linienbreiten entsprechen der 7-fachen <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V, <sup>31</sup>P)-Kopplungskonstante, die aus den <sup>51</sup>V-NMR-Spektren erhältlich ist. Die acht Linien sind allerdings nur bei Phosphit-substituierten Komplexen und langen Akkumulationszeiten sichtbar. Durch die Koordination an das ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V-Fragment verschiebt sich das scharfe <sup>31</sup>P-NMR-Signal der freien Phosphorliganden um 50–90 ppm zu tieferem Feld und wird breit.

In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der phosphorhaltigen Komplexe tritt der Siebenring stets als Sin-

TABELLE 1. Spektroskopische Daten

Komplex	$\delta(^{51}\text{V})^a$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$\delta(^{31}\text{P})^a$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$^1J(^{51}\text{V}, ^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})^a$ [ $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ ]	$\delta(^{13}\text{C})^a$ [ $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ]	IR <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>3</sub>	-1518 (50)			4.52	93.9	1983vs 1913vs
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (SMe <sub>2</sub> )	-861 <sup>c</sup> (110)					1919vs 1854s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (NCMe)	-795 <sup>d</sup> (130)					1927vs 1860s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) (1a)	-1346	10.2 (2000)	258	4.70 0.90	88.9 21.4 [9.3]	1913vs 1847s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) (1b)	-1190		258	7.39 7.04 4.67 (7)		1924vs 1862s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> ) (1c)	-1316	38.2 (2000)	258	4.74 (7) 1.33 1.22 0.64	91.4 28.3 [15.8] 26.0 [0.5] 24.6 [11.4] 13.9	1913vs 1848s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (P(OMe) <sub>3</sub> ) (1d)	-1405	191.1 (3400)	446	4.81 (7) 3.20 (9) [10.2]	92.4 50.7 [3.3]	1929vs 1871s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> [P(OEt) <sub>3</sub> ] (1e)	-1397	195.7 (3400)	446	4.84 (7) 3.68 (6) 1.03 (9)	92.4 59.8 [3.3] 16.3 [6.0]	1926vs 1863s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> [P(OMe) <sub>2</sub> (OSiMe <sub>3</sub> )] <sup>e</sup> (1f)	-1384	189.5 (3400)	446	4.84 (7) 3.13 (6) [10.9] 0.18 (9)	92.3 49.9 [3.8] 1.2	1929vs 1864s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> [P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (1g)	-1172	183.3 (2600)	352	4.84 (7) 2.30 (18) [8.3]	91.7 38.5 [6.0]	1916vs 1854s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> (L-L) (L-L = Ph <sub>2</sub> PC≡CPh <sub>2</sub> ) (1h)	-1238	55.7(1) (2000) -34.1(1) (100)	258	7.71 7.01 4.76 (7)	139.5 [36.5] 137.3 [36.5] 133.2 [21.2] 133.0 [21.2] 131.9 [12.5] 131.8 [12.5] 129.0 128.4 [8.0] 93.3	1930vs 1867s
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2a/a)	-855	10.2 (2000)	258	4.68 (7) 0.86 (18)	88.4 21.2 [9.3]	1800vs
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO)[P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (2d/d)	-1081	207.9 (3400)	446	5.02 (7) 3.26 (18) [10.2]	90.4 48.7 [10.9]	1843vs
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO)(PMe <sub>3</sub> )[P(OMe) <sub>3</sub> ] (2a/d)	-983		258 446			1815vs
[( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( $\mu$ -L-L) (L-L = Ph <sub>2</sub> PC≡CPh <sub>2</sub> ) (3h)	-1242	56.7 (2000)	258	7.76 7.07 4.77 (7)	137.3 [36.5] 133.2 [21.2] 131.9 [12.5] 130.0 128.6 [8.0] 93.3	1930vs 1869s
[( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( $\mu$ -L-L) (L-L = <i>cis</i> -Ph <sub>2</sub> PCH=CHPh <sub>2</sub> ) (3i)	-1188	67.3 (2000)	258	7.35 7.00 4.69 (7)	147.0 [7.1] 139.5 [4.4] 133.3 [9.8] 128.7 [3.3] 128.6 92.8	1925vs 1862s
[( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( $\mu$ -L-L) (L-L = Me <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ) (3j)	-1354		258			1913vs 1844s

TABELLE 1. (Fortsetzung)

Komplex	$\delta(^{51}\text{V})^a$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$\delta(\delta(^{31}\text{P}))^a$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$^1J(^{31}\text{P}, ^{51}\text{V})$	$\delta(^1\text{H})^a$ [ $^nJ(^1\text{H}; ^{31}\text{P})$ ]	$\delta(^{13}\text{C})^a$ [ $^nJ(^{13}\text{C}; ^{31}\text{P})$ ]	IR <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO)(L-L) (L-L = <i>cis</i> -Ph <sub>2</sub> PCH=CHPh <sub>2</sub> ) (4i)	-1123	68.1 (2000)	258	7.36 7.08 (22) 4.76 (7)	147.1 [7.1] 139.5 [4.4] 133.3 [9.8] 128.7 [3.3] 128.5 89.5	1857
( $\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )V(CO)(L-L) (L-L = Me <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ) (4j)	-1206	54.4 (2000)	258	4.75 (7) 0.99 (12) [3.0] 0.76 (4) [12.0]	87.8 29.0 [19.6] 18.5 [12.0] 18.0	1813

<sup>a</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung. <sup>b</sup>  $\nu(\text{CO})$  in thf-Lösung. <sup>c</sup> thf-Lösung (ext. Lock). <sup>d</sup> thf/MeCN-Lösung (ext. Lock). <sup>e</sup>  $\delta(^{29}\text{Si}) = 15.6$ ,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 18.5$  Hz.

gulett ( $\delta(^1\text{H}) = 4.67\text{--}5.02$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$  im Bereich zwischen 87 und 94 ppm) auf.

Die IR-Spektren der Dicarboxylvanadium-Komplexe (1 und 3) enthalten jeweils eine sehr intensive  $\nu(\text{CO})$ -Absorption um 1920 ( $\pm 10$ ) cm<sup>-1</sup> und eine breitere Bande um 1850 cm<sup>-1</sup>. Die Monocarbonylvanadium-Komplexe (2 und 4) zeigen—je nach Art des phosphorhaltigen Liganden—eine Bande zwischen 1800 und 1860 cm<sup>-1</sup>.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in Argon gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt, die vorher über Na/K-Legierung getrocknet worden waren (Toluol, Tetrahydrofuran (thf), Ether, Hexan und Pentan).

Folgende Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt: SME<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>, P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Merck); MeCN (99.99% unter N<sub>2</sub>), P(OMe)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>3</sub>), Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub> (Aldrich); Ph<sub>2</sub>PC $\equiv$ CPPh<sub>2</sub> und *cis*-Ph<sub>2</sub>PCH=CHPh<sub>2</sub> (Ventron); P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> (Ciba-Geigy); P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Alfa). Trimethylphosphan, PMe<sub>3</sub>, wurde gemäß [30] dargestellt. Zur Säulenchromatographie wurde in mehreren Zyklen entgast und mit Argon beladenes Kieselgel 60 (Merck) als Pentanaufschlammung in einer wassergekühlten (15°C) Säule verwendet. Für die bei 0°C (Kühlung mit Eiswasser) durchgeführten Photolysen wurde ein wassergekühlter Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler TQ 718 (Heraeus, Original Hanau, Leistungsaufnahme 700 W) eingesetzt.

##### 4.1. Darstellung von ( $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl)tricarbonylvanadium, ( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)V(CO)<sub>3</sub>

In einem Schlenkrohr wurden 6.11 g V(CO)<sub>6</sub> (27.9 mmol) in 220 ml Hexan gelöst und mit 6.7 ml (65.0 mmol) destilliertem 1,3,5-Cycloheptatrien, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, ver-

setzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem vorgeheizten Ölbad (ca. 100°C) 90 min am Rückfluß gehalten. Die erkaltete Reaktionslösung wurde dann über eine feinporige Fritte filtriert und der Rückstand mehrmals mit Hexan (jeweils 30 ml) gewaschen. Das Eluat wurde am Hochvakuum auf ca. 60 ml eingengt und über Nacht auf Trockeneis gestellt. Der Halbsandwich-Komplex kristallisiert in dunkelgrünen Nadeln aus. Die überstehende Mutterlauge wurde vorsichtig dekantiert und das Produkt am Hochvakuum getrocknet; Ausbeute: 2.14 g (34%).

##### 4.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der monosubstituierten Halbsandwich-Verbindungen ( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)-V(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>) (1)

Eine 1–2%ige thf-Lösung äquimolarer Mengen des Halbsandwich-Komplexes ( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)V(CO)<sub>3</sub> und des entsprechenden Phosphan-Liganden wurde 90 min am Paraffin-Überdruckventil bestrahlt und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit wenig Toluol extrahiert und als Konzentrat auf die Chromatographiesäule gegeben. Nachdem überschüssiges Edukt mit Hexan ausgewaschen worden war, konnten die grünen Produkte mit Hexan/Toluol (1/1) eluiert werden.

Bei der alternativen Methode über den Acetonitril-Zwischenkomplex ( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)V(CO)<sub>2</sub>(NCMe) wurde ( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)V(CO)<sub>3</sub> in thf/MeCN (2/1) 1 h bestrahlt und dann mit der äquimolaren Menge des Phosphanliganden versetzt. Der Ligandenaustausch vollzog sich bei Raumtemperatur im Laufe von 30–60 min und konnte mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der photochemischen Reaktion.

Die Halbsandwich-Dicarbonyle wurden in brauchbaren Ausbeuten erhalten: **1a** (70%), **1b** (56%), **1c** (48%), **1d** (87%), **1e** (65%) und **1f** (34%). Der Aminophosphan-Komplex **1g** zersetzt sich auf Kiesel-

gel und mußte daher durch Kristallisation aus Hexan ( $-78^\circ\text{C}$ ) gereinigt werden (Ausbeute 33%).

#### 4.3. Umsetzung von ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> mit überschüssigem P(OMe)<sub>3</sub> (d)

Eine thf-Lösung (80 ml) von 97 mg (0.43 mmol) ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> und 0.15 ml (1.27 mmol) P(OMe)<sub>3</sub> (d) wurde 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ein Toluol-Extrakt hergestellt und an Kieselgel getrennt:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	hellgrün	Hexan	( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO) <sub>3</sub>
II	grün	Toluol	70 mg 1d (50%)
III	rotbraun	Ether	80 mg 2d/d (44%)

#### 4.4. Umsetzungen von ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> mit bifunktionellen Phosphanen

##### (a) Umsetzung mit Ph<sub>2</sub>PC ≡ CPPh<sub>2</sub> (h)

Die Lösung von 122 mg (0.54 mmol) ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> in 80 ml thf/MeCN (3/1) wurde 1 h bestrahlt und anschliessend mit 106 mg (0.27 mmol) h versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit wenig Toluol extrahiert und an Kieselgel chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	hellgrün	Hexan	( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO) <sub>3</sub>
II	oliv	Hexan/Toluol (1/1)	95 mg 1h (30%)
III	rotbraun	Hexan/Toluol (1/1)	64 mg 3h (30%)

##### (b) Umsetzung mit cis-Ph<sub>2</sub>PCH=CHPh<sub>2</sub> (i)

Eine Lösung von 148 mg (0.65 mmol) ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> und 260 mg (0.65 mmol) i in 100 ml thf wurde 90 min lang bei  $0^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die rotbraune Reaktionslösung wurde dann zur Trockne gebracht und als Toluol-Extrakt chromatographisch aufgetrennt:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	hellgrün	Hexan	( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO) <sub>3</sub>
II	hellbraun	Hexan/Toluol (1/2)	60 mg 3i (23%)
III	rotbraun	Toluol	177 mg 4i (48%)

##### (c) Umsetzung mit Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub> (j)

In 120 ml thf wurden 240 mg (1 mmol) ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub> gelöst, mit 0.16 ml (0.96 mmol) j versetzt und 90 min bei  $0^\circ\text{C}$  bestrahlt. Dann wurde das

Lösungsmittel von der rotbraunen Reaktionslösung entfernt, der Rückstand mit  $3 \times 15$  ml Pentan extrahiert (Entfernung von restlichem ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ )V(CO)<sub>3</sub>), in 10 ml Toluol gelöst und über Nacht auf Trockeneis gestellt. Es wurden 185 mg 4j (58%) erhalten, während in der Mutterlauge neben wenig 4j der zweikernige Komplex 3j identifiziert werden konnte.

#### 4.5. Spektroskopische Messungen

Die NMR-Spektren wurden in der Regel in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung an Geräten des Typs JEOL FX 90Q (<sup>31</sup>P, <sup>51</sup>V) und Bruker AC 300 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopischen Verschiebungen beziehen sich auf reines VOCl<sub>3</sub> ( $\delta(^{51}\text{V}) = 0$ ) als externen Standard. Die IR-Spektren wurden an einem Gerät Perkin-Elmer 983G (in thf-Lösung) gemessen.

#### Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Studienabschluß-Stipendium für M.S.) für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sehr dankbar.

#### Literatur

- R.P.M. Werner und S.A. Manastyrskij, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2023.
- G.M. Whitesides und H.L. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2245.
- H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 1398.
- J. Müller und B. Mertschenk, *J. Organomet. Chem.*, **34** (1972) 165.
- M. Herberhold und M. Kuhnlein, *New J. Chem.*, **12** (1988) 357.
- M. Herberhold, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, **349** (1988) 131.
- M. Herberhold, M. Kuhnlein, M. Schrepfermann, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 259.
- M. Herberhold und M. Schrepfermann, *J. Organomet. Chem.*, **419** (1991) 85.
- M. Herberhold, M. Schrepfermann und J. Darkwa, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) 61.
- E.O. Fischer, E. Louis und R.J.J. Schneider, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 122; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 136.
- E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 2547.
- E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 537; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6** (1967) 569.
- E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3684.
- D.G. Alway und K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 779.
- R. Tsumura und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38** (1965) 1901.
- R.J. Kinney, W.D. Jones und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7902.
- H. Schmidt und D. Rehder, *Trans. Met. Chem.*, **5** (1980) 214.
- E. Schaedel und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3850.
- J. Niemann, J.H. Teuben, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, **255** (1983) 193.



- 20 I. Müller und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 293.
- 21 R.A. Bartlett, H.V.R. Dias und P.P. Power, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 87.
- 22 A. Belforte, F. Calderazzo und P.F. Zanazzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 115 (1985) 71.
- 23 N.J. Coville, G.W. Harris und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 365.
- 24 C. Woitha und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 315.
- 25 M. Herberhold, M. Kuhnlein, W. Kremnitz und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 71.
- 26 M. Hoch und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C25.
- 27 K. Ihmels und D. Rehder, *Organometallics*, 4 (1985) 1340.
- 28 R. Talay und D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta*, 77 (1983) L175.
- 29 R. Borowski, D. Rehder und K. von Deuten, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 45.
- 30 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 4 (1974) 149.