

Journal of Organometallic Chemistry, 87 (1975) 101–108
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN
 XVIII*. ELEKTROPHILE UND NUCLEOPHILE ADDITIONSREAKTIONEN
 AN SIEBENRINGLIGANDEN IN TRICARBONYLMOLYBDÄN-KOM-
 PLEXEN: SYNTHESE VON $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ UND
 $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$**

A. SALZER UND H. WERNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 19. September 1974)

Summary

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ reacts with HBF_4 and HCl by protonation of the ring ligand and formation of $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (I) and $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (II), respectively. The compounds are characterised by means of their IR and NMR data. The reaction of I with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ does not lead, as expected, to $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (III) but to the phosphonium salt $[\text{C}_7\text{H}_9\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (IV), i.e. nucleophilic addition of the phosphine at the cycloheptadienyl group takes place. The structure of IV has been determined by ^{13}C NMR measurements.

Zusammenfassung

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ reagiert mit HBF_4 und HCl unter Protonierung des Ringliganden und Bildung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (I) bzw. $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (II). Die Verbindungen werden an Hand ihrer IR- und NMR-Daten charakterisiert. Die Reaktion von I mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ führt nicht, wie erwartet, zu $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (III) sondern zu dem Phosphoniumsalz $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (IV), d.h. es findet eine nucleophile Addition des Phosphins am Cycloheptadienylring statt. Die Struktur von IV wurde durch ^{13}C -NMR-Messungen bestimmt.

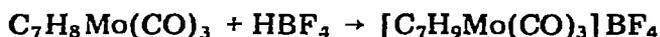
Der Cycloheptatrien-Ligand in dem Komplex $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ wird bereitwillig protoniert unter Bildung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ [2, 3]. Als Protonendonatoren können dabei HCl , HBr oder HBF_4 dienen. Andere Tri- oder Oligolefin-Metallcarbonyle, wie z.B. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [4], $\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ [5] oder $\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ [6], in denen der olefinische Ligand über mindestens eine freie,

* Für XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

d.h. nicht koordinierte Doppelbindung verfügt, sind ebenfalls Protonierungsreaktionen leicht zugänglich. In den entstehenden Komplexkationen besitzt das Metall ausnahmslos eine 18-Elektronen-Konfiguration.

Im Gegensatz zum $C_7H_8Fe(CO)_3$, sind im analogen Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl $C_7H_8Mo(CO)_3$ alle drei Doppelbindungen des Triolefins an das Metall gebunden [7]; über die Möglichkeit einer Protonierung dieses Komplexes war bisher nichts bekannt. Nach unseren erfolgreich verlaufenen Untersuchungen über die Umsetzungen von Cyclopentadienyl-metallverbindungen wie z.B. $M(C_5H_5)_2$ oder $C_5H_5ML_n$ ($L =$ Lewis-Base) mit Säuren (HF, HBF_4, CF_3COOH etc.), die u.a. zur Darstellung von $[C_5H_5NiC_5H_6]^+$ und den Tripeldeckersandwich-Komplexen $[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+$ geführt hatten [8], haben wir jetzt auch eine Reihe von Di- und Oligoolefin-Metallcarbonylen mit HX ($X =$ Halogen) und HBF_4 umgesetzt. Wir berichten hier über die ersten, bei Verwendung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ erhaltenen Ergebnisse.

Lässt man zu einer Lösung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ in Propionsäureanhydrid eine äquimolare Menge 50%ige wässrige HBF_4 zutropfen, so entsteht in über-raschend glatter Reaktion (neben wenig $Mo(CO)_6$) der Komplex $[C_7H_9Mo(CO)_3]BF_4$ (I). Im Gegensatz zu $C_7H_8Mo(CO)_3$ oder $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ liegt hier eine Verbindung mit nur 16 Elektronen in der äusseren Valenzschale des Molybdäns vor. Die orangefarbenen Kristalle von I sind mässig luftempfindlich und in Nitromethan oder Aceton gut löslich. In Acetonitril oder Dimethylsulfoxid tritt sehr rasch Zersetzung unter CO-Entwicklung ein.



(1)

Im IR-Spektrum von I beobachtet man im Bereich der CO-Valenzschwingungen erwartungsgemäss 3 Banden bei 2050, 1975 und 1950 cm^{-1} (Fig. 1), die gegenüber denjenigen des Komplexes $[C_7H_7Mo(CO)_3]BF_4$ (2076, 2007 und 1959 cm^{-1} [9]) nach etwas kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Diese Verschiebung deutet auf eine bessere Donatorfähigkeit oder aber, was plausibler erscheint, auf eine geringere Akzeptorfähigkeit des Cycloheptadienyl-Liganden in den kationischen Tricarbonylmolybdän-Komplexen hin. Das 1H -NMR-Spektrum von I (Fig. 2) zeigt neben einem Multipllett für die CH_2 (δ 2.5 ppm) und einem ebensolchen für die Dienylprotonen H(1, 2, 4, 5) (δ 5.7 ppm) ein weiteres Signal für das "mittlere" Proton H(3) (δ 7.2 ppm), das deutlich als ein Triplet von Triplets ($J_{2,3} = 6$ Hz und $J_{1,3} = 2$ Hz) zu erkennen ist. In den entsprechenden Komplexen $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ [10] und $C_7H_9Mn(CO)_3$ [11], in denen das Metall eine 18-Elektronenschale besitzt, wird lediglich eine Kopplung von H(3) zu H(2, 4), nicht jedoch eine solche von H(3) zu H(1, 5) beobachtet. Bei einem Vergleich der NMR-Daten von I und $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ fällt weiterhin auf, dass im Fall des Eisenkomplexes die Signale der Protonen H(1-5) bei etwas höheren Feldern erscheinen [10]. Dieser Befund weist auf eine geringere Elektronendichte (möglicherweise auf eine höhere positive Partialladung) im Siebenringliganden von $[C_7H_9Mo(CO)_3]^+$ hin und dürfte auf die Unterbesetzung der äusseren Valenzschale des Molybdäns zurückzuführen sein.

Die Umsetzung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit HCl in Propionsäureanhydrid führt zu dem neutralen Cycloheptadienyl-Komplex $C_7H_9Mo(CO)_3Cl$ (II). Die hellgelben Kristalle sind wenig luftempfindlich und lösen sich in den meisten

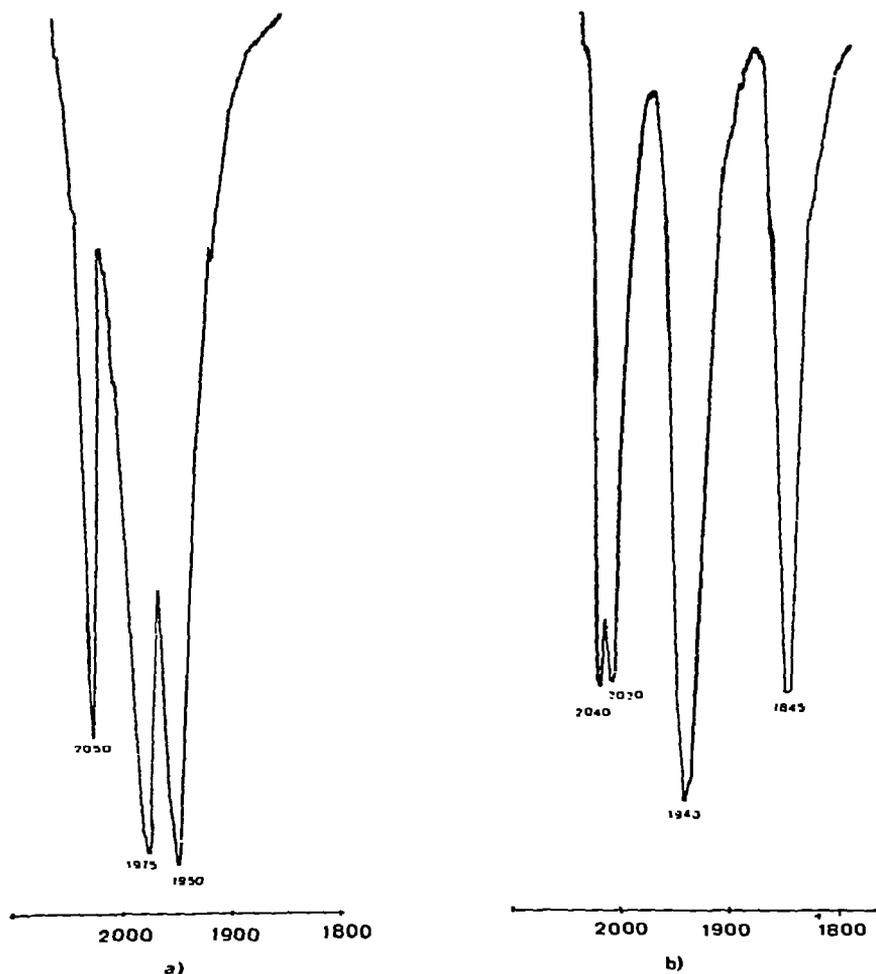


Fig. 1. IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich von (a) $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und (b) $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (in KBr).

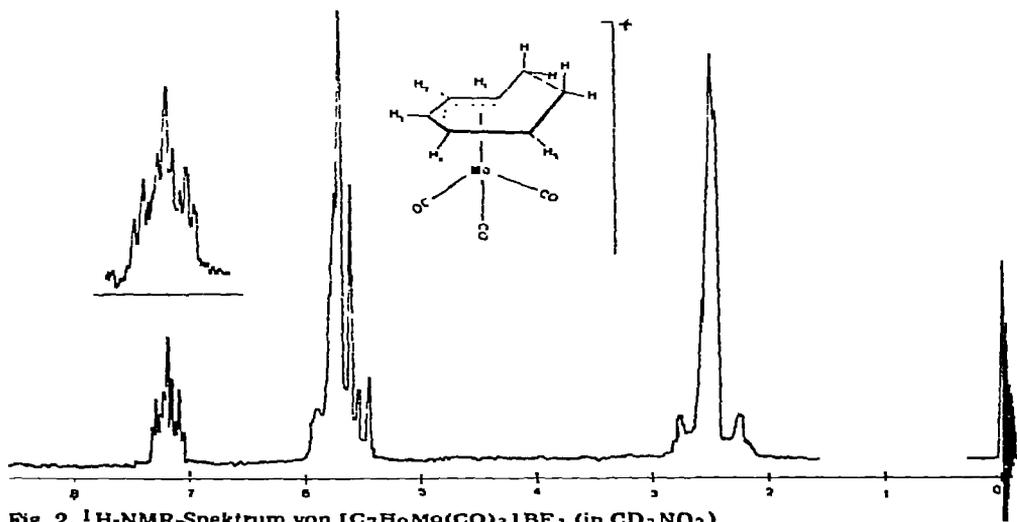
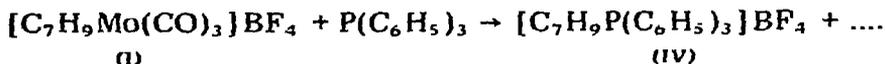


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (in CD_3NO_2).

organischen Solvenzien nur mässig. Das IR-Spektrum von II zeigt 3 CO-Valenzschwingungen (Fig. 1), von denen diejenige bei den höchsten Wellenzahlen eine Dublettstruktur besitzt. II reagiert mit AgBF_4 in Nitromethan zu I; daneben wird jedoch auch die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet.

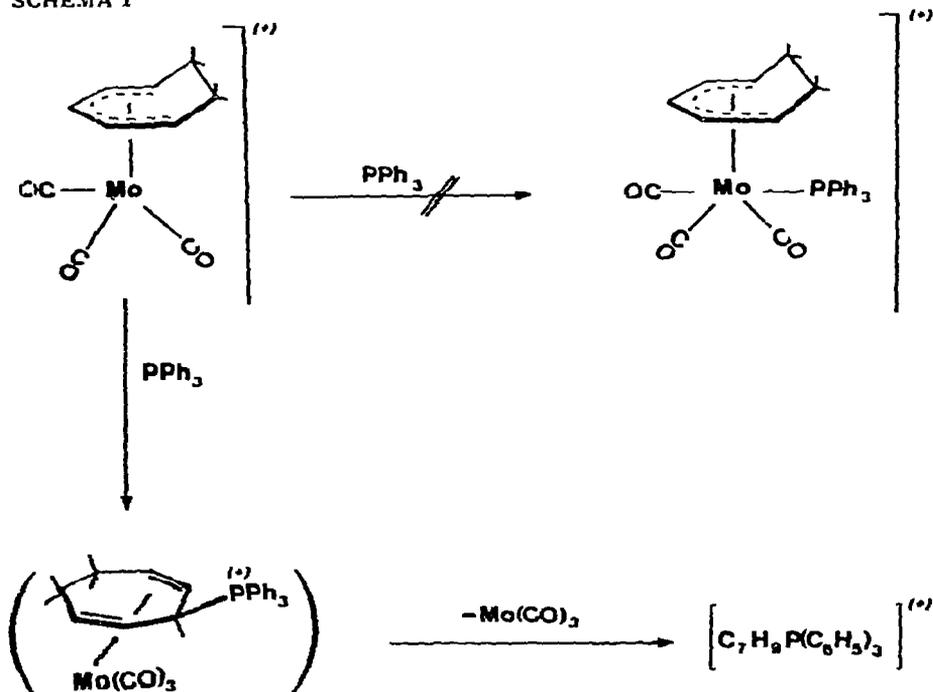
Bisher ist es uns nicht gelungen, ausgehend von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und HX oder $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und X^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) die zu II analogen Verbindungen $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}$ und $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$ darzustellen. Bei Einwirkung von HBr, vor allem aber von HI auf den Cycloheptatrien-Komplex tritt rasch Zersetzung ein; nach Aufarbeiten der Reaktionsmischung ist ausser $\text{Mo}(\text{CO})_6$ keine weitere CO-haltige Molybdänverbindung fassbar.

Die Reaktion von I mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nahm einen überraschenden Verlauf. Wir hatten erwartet, dass das Phosphin bereitwillig die am Metall vorhandene Koordinationslücke auffüllt und sich der Komplex $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (III) bildet. Tatsächlich findet bei Zugabe von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu einer Lösung von I in CH_2Cl_2 eine sehr rasche Umsetzung statt; dabei entsteht jedoch nicht I sondern das Phosphoniumsalz $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (IV).



Da analoge Verbindungen zu III, z.B. von der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]\text{X}$, bekannt und kinetisch auch ziemlich stabil sind [12], nehmen wir an, dass bei der Reaktion von I mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein direkter Angriff des Phosphins an dem Cycloheptadienyl-Liganden erfolgt und sich danach unter Spaltung der Ring-Metall-Bindung das Phosphoniumsalz IV bildet (Schema 1).

SCHEMA 1



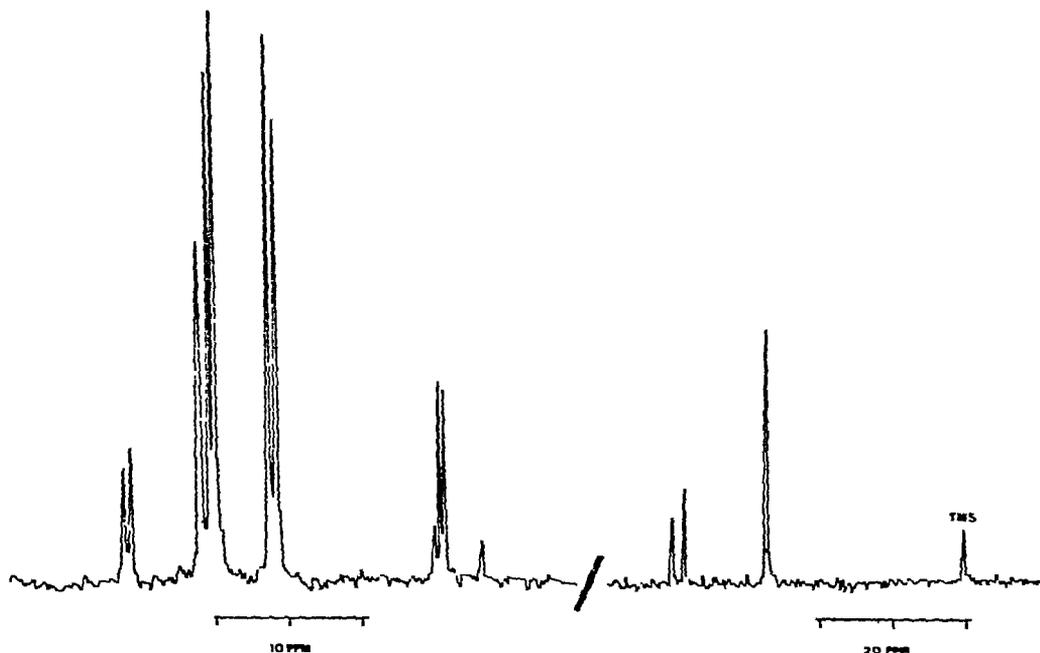
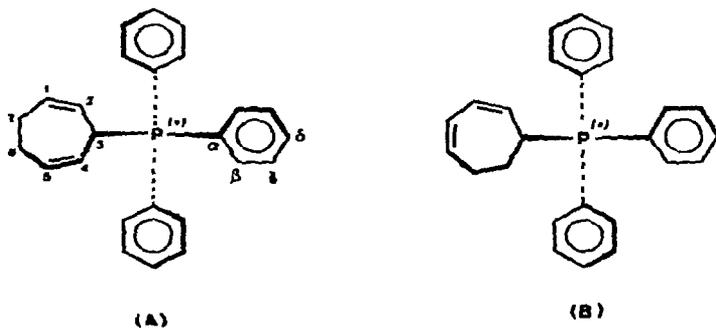


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ in CD_3NO_2 (für Zuordnung siehe Tabelle 1).

Das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von IV (siehe Fig. 3) bestätigt die symmetrische Struktur A und widerspricht eindeutig dem Alternativvorschlag B. Wie Tabelle 1 zeigt, beobachtet man neben den Signalen der Phenyl-C-Atome noch 4 weitere Signale, von denen 3 durch P—C-Kopplung in Dubletts aufgespalten sind. Bei Vorliegen der Struktur B wären mindestens 6 separate Signale für die Kohlenstoffatome des C_7H_9 -Restes zu erwarten. Die Abnahme der Kopplungskonstanten gemäss $J(\text{P}-\text{C}(3)) \gg J(\text{P}-\text{C}(2, 4)) > J(\text{P}-\text{C}(1, 5))$ kann als eine Bestätigung der in Tabelle 1 angegebenen Zuordnung der Signale für die C-Atome 1-5 des Cycloheptadienylrings angesehen werden.



Dass bei dem Angriff von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf den C_7H_9 -Liganden von I ausschliesslich das Phosphoniumion A und nicht das Isomere B entsteht, könnte als Hinweis darauf zu werten sein, dass die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen C(1, 2, 4, 5) etwas grösser als an C(3) ist, d.h. das mittlere C-Atom den stärksten elektrophilen Charakter besitzt. Die ^1H -NMR-Daten von I (δ von

TABELLE 1

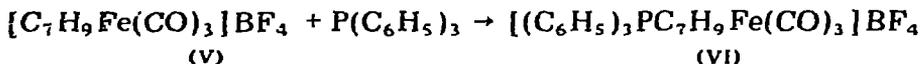
CHEMISCHE VERSCHIEBUNG δ (in ppm, relativ zu TMS) DER ^{13}C -NMR-SIGNALE VON $[\text{C}_7\text{H}_9\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ UND ^{13}C - ^{31}P -KOPPLUNGSKONSTANTEN J (in Hz)

Zuordnung	δ	J
C(2, 4)	141.2 (d)	12
C(6)	136.3 (s)	
C(6)	135.3 (d)	10
C(7)	131.2 (d)	13
C(1, 5)	119.7 (d)	7
C(α)	118.6 (d)	82
C(3)	39.1 (d)	55
C(6, 7)	26.9 (s) ^a	

^a Triplett im nicht-protonenentkoppelten Spektrum.

H(3) grösser als δ von H(1, 2, 4, 5)) würden mit einer solchen Annahme übereinstimmen.

Lewis et al. [13] haben kürzlich berichtet, dass auch bei den Reaktionen von $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ eine Addition des Phosphins an den Ring stattfindet. Es gelingt hierbei, die Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (VI) zu isolieren. In VI besitzt der Phosphoniumligand die unter B skizzierte Struktur.



Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (I) mit Triphenylphosphin ein zu VI analoger Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ nicht gefasst werden kann, dürfte auf die wahrscheinlich sehr geringe Stabilität von Verbindungen des Typs Diolefin-Mo(CO)₃ zurückzuführen sein. Vertreter hiervon sind bis jetzt weder von 1,3- noch von 1,4-Diolefinen bekannt. Diolefin-Fe(CO)₃-Komplexe existieren dagegen in grosser Zahl [14]; unter ihnen dominieren sehr stark die Vertreter mit 1,3-Dienen als Liganden. Diese Bevorzugung lässt es verständlich erscheinen, dass in VI das Dienylphosphoniumion in der asymmetrischen Struktur B und nicht in der symmetrischen Struktur A koordinativ gebunden vorliegt.

Schlussfolgerungen

Bei Protonierungsreaktionen von Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl findet eine elektrophile Addition eines Protons an den ungesättigten Siebenring statt. Mit HCl entsteht die Neutralverbindung $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (II), mit HBF_4 dagegen das Komplexkation $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$, das als BF_4^- -Salz isoliert werden kann. $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3$ zeigt somit ein anderes Verhalten gegenüber Protonendonatoren als die Aromatenkomplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$ [15], $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ [16] oder $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ [17], die mit HX unter Addition eines Protons am Metall reagieren.

Unseres Wissens ist das Kation $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ das erste Beispiel eines Teilchens der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ringligand-M}(\text{CO})_3]^n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), in dem das Zentralatom nicht über die Elektronenkonfiguration eines

Edelgases verfügt. Trotz der am Metall formal vorhandenen Koordinationslücke reagiert $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nicht zu $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ sondern zu dem Phosphoniumion $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$. Es findet also eine nucleophile Addition des Phosphins am Ring und nicht am Metall statt. Wir nehmen an, dass für dieses unerwartete Reaktionsverhalten eher elektronische als sterische Faktoren verantwortlich sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman-IR-12, zur Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ein JEOL-C-60-HL bzw. ein Varian-XL-100 Gerät.

Darstellung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (I)

In einem Schlenkrohr wird eine in einem Wasserbad gekühlte Lösung von 816 mg (3 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ in 5 ml Propionsäureanhydrid mit 0.55 ml 50%iger wässriger HBF_4 tropfenweise versetzt. Nach ca. 15 Min. fügt man unter kräftigem Rühren 75 ml Diäthyläther hinzu und filtriert die ausfallenden orange-farbenen Kristalle über eine G3-Fritte ab. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Äther gewaschen und danach längere Zeit am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 540 mg (50% d.Th. bezogen auf eingesetztes $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$). (Gef.: C, 33.59; H, 2.56; F, 20.72; Mo, 26.78. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BF}_4\text{MoO}_3$ ber.: C, 33.37; H, 2.52; F, 21.11; Mo, 26.66%.)

IR (cm^{-1}) in KBr: 2050ss, 1975ss, 1950ss, 1465w, 1430w, 1415w, 1375m, 1310w, 1130(sh), 1070ss, 1040ss, 830w, 600w, 575m, 536w, 524s.

Darstellung von $\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (II)

1.36 g (5 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden in 5 ml Propionsäureanhydrid gelöst und unter Kühlung des Reaktionsgefäßes im Wasserbad mit 1 ml conc. HCl versetzt. Die Lösung wird danach noch ca. 20 Min. gerührt, wobei langsam hellgelbe Kristalle ausfallen. Nach Zugabe von 75 ml Äther wird der erhaltene Niederschlag über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Der Filtrerrückstand wird anschliessend mit Toluol extrahiert und die Lösung mit einem grossen Überschuss an Hexan versetzt. Nach Abkühlen auf -30° bilden sich hellgelbe Kristalle, die filtriert und mehrmals mit Hexan gewaschen werden. Ausbeute (nach mehrstündigem Trocknen am Hochvakuum) 420 mg (27% d.Th. bezogen auf eingesetztes $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$). (Gef.: C, 38.13; H, 2.70; Mo, 31.28. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClMoO}_3$ ber.: C, 38.92; H, 2.94; Mo, 31.09%.)

IR (cm^{-1}) in KBr: 2940m, 2860w, 2040/2020ss, 1940ss, 1840ss, 1450s, 1440s, 1400w, 1380w, 1370w, 1270w, 1250w, 1230w, 1160w, 1100w, 1050m, 1035w, 870m, 730m.

Darstellung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (IV)

Zu einer Suspension von 500 mg (1.39 mMol) $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man 1 g (3.82 mMol) Triphenylphosphin. Es tritt sofort eine Dunkelfärbung der Lösung ein. Nach kurzem Rühren lässt man die Reaktionsmischung langsam in 75 ml Äther eintropfen, wobei ein hellgelber Nieder-

schlag entsteht. Dieser wird über eine G3-Fritte filtriert, mit Äther gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird der Festkörper unter kräftigem Rühren in 50 ml Wasser suspendiert und das Reaktionsgefäß auf ca. 60° erwärmt. Nach Zugabe von wenig Aceton (ca. 1-2 ml) entsteht eine klare Lösung, auf deren Oberfläche sich ein rotes Öl absetzt. Zur Entfernung des Öls wird die Lösung rasch über eine mit Watte bedeckte G3-Fritte filtriert und das Filtrat auf 0° gekühlt. Es bildet sich langsam ein farbloser Niederschlag, der filtriert und mehrmals mit Äther gewaschen wird. Nach sorgfältigem Trocknen am Hochvakuum erhält man farblose kleine Kristalle, die in Nitromethan oder Aceton gut löslich sind. Ausbeute 280 mg (46% d.Th. bezogen auf eingesetztes $[C_7H_9Mo(CO)_3]BF_4$). (Gef.: C, 67.91; H, 5.65; F, 17.12. $C_{25}H_{24}BF_4P$ ber.: C, 68.01; H, 5.67; F, 17.18%).

IR (cm^{-1}) in KBr: 3040w, 2950w, 2900w, 1490w, 1445m, 1330w, 1240w, 1225w, 1210w, 1115s, 1090s, 1065ss, 1040s, 1000m, 815m, 760s, 730s, 695s.

1H -NMR (60 MHz, CD_3NO_2): C_6H_5 , δ 7.8 ppm (15 H, m); H(1, 2, 4, 5), δ 5.6-6.4 ppm (4 H, m); H(3), δ 5.25 ppm (1 H, m); H(6, 7), δ 1.3-2.5 ppm (4 H, m).

Dank

Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn danken wir sehr herzlich für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Literatur

- 1 H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger und D.J. Brauer, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 594.
- 3 H.J. Dauben, Jr. und D.J. Bertell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 497.
- 4 G.N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2966.
- 5 S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und E.C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3267.
- 6 H.D. Kaesz, S. Winstein und C.G. Kreiter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1319.
- 7 J.D. Dunz und P. Pauling, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 2188.
- 8 A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 949; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 930; T.L. Court und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 325; A. Salzer, Dissertation Univ. Zürich, 1974; A. Salzer, K. Turner und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 9 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 10 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4821.
- 11 F. Haque, J. Miller, P.L. Pauson und J.B.P. Tripathi, *J. Chem. Soc., C*, (1971) 743.
- 12 E.O. Fischer und E. Moser, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 230; P.M. Treichel, K.W. Barnett und R.L. Shubkin, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 449.
- 13 J. Evans, D.V. Howe, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C48.
- 14 E.O. Fischer und H. Werner, *Metal π -Complexes*, Vol. 1, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- 15 D.A. Young, Ph.D. Thesis University of California, Los Angeles, Calif., 1969.
- 16 D.N. Kursanov, V.N. Setkina, P.V. Petrovskii, V.I. Zdanovich, N.K. Baranetskaya und I.D. Rubin, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 339.
- 17 C.P. Lillya und R.A. Sabatjian, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 889.