

## KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

### IX\*. EINBAU VON METHYLEN IN MANGAN-KOMPLEXE

W.A. HERRMANN\*\*, B. REITER und H. BIRSACK

*Chemisches Institut der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg 1,  
 Universitätsstrasse 31 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. März 1975)

#### Summary

Cyclopentadienyl- and methylcyclopentadienyltetrahydrofuranedicarbonylmanganese behave with respect to diazomethane as carbene trapping reagents. The reactions carried out at low temperatures yield diamagnetic dimeric complexes of the type  $[\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  and  $\text{CH}_3$ , respectively), which contain, as shown by their spectroscopic data, a  $\text{CH}_2$ -bridging ligand as characteristic structural element. In addition to the  $\mu$ -methylidene compounds the  $\pi$ -ethylene complexes  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  are formed.

#### Zusammenfassung

Cyclopentadienyl- und Methylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-dicarbonylmangan verhalten sich gegenüber Diazomethan als Carben-Abfänger: Die bei tiefen Temperaturen durchgeführten Reaktionen ergeben diamagnetische Zweikernkomplexe vom Typ  $[\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  bzw.  $\text{CH}_3$ ), die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten als charakteristisches Strukturelement einen  $\text{CH}_2$ -Brückenliganden enthalten. Neben den  $\mu$ -Methyliden-Verbindungen entstehen die  $\pi$ -Äthylen-Komplexe  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ .

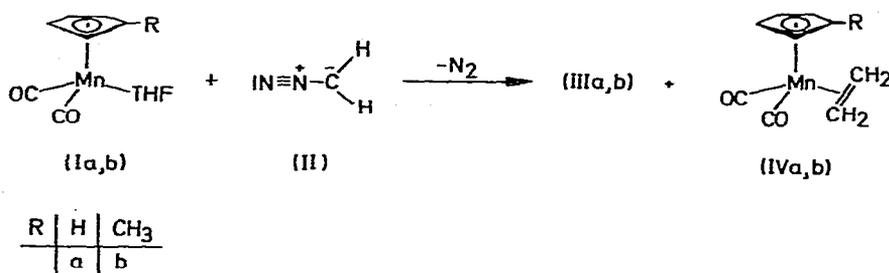
Während sich Benzoylphenyldiazomethan sowie Diphenyldiazomethan und seine *para*-substituierten Derivate als Vorstufen für die Synthese stabiler Übergangsmetall—Carben-Komplexe erwiesen haben [2,3], weichen die von einigen Alkylaryldiazo-Verbindungen ableitbaren Carbene über intramolekulare Umordnungsprozesse [3] oder kompliziertere Mechanismen [4] ihrer Koordination an

\* VIII. Mitteilung: Ref. [1].

\*\* Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania 16802 (U.S.A.).

Übergangsmetalle aus. Dagegen fehlt dem Methylen,  $\text{CH}_2$ , als dem Grundkörper der Carben-Reihe jede Voraussetzung zu intramolekularer Absättigung. Diazomethan sollte sich daher als Carben-Quelle auch gegenüber metallorganischen Verbindungen eignen, sofern die leicht auslösbare und durch Metalle katalysierte Polymethylen-Bildung weitgehend unterdrückt werden kann. Über eine Reaktion, bei der Methylen in zweikernigen Carbonylmangan-Komplexen als Brückenligand stabilisiert wird, berichten wir in der vorliegenden Mitteilung.

Die bei Temperaturen zwischen  $-85$  und  $+25^\circ\text{C}$  durchgeführte Umsetzung von Diazomethan (II) mit den thermolabilen Mangan-Komplexen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-THF}$  (Ia) bzw.  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-THF}$  (Ib) ergibt ein Reaktionsgemisch, dessen säulenchromatographische Aufarbeitung die Isolierung jeweils zweier stickstofffreier, bei Raumtemperatur stabiler Koordinationsverbindungen IIIa, IIIb erlaubt.



### A. Abfangprodukte von Methylen

Als Hauptprodukt gewinnt man tiefbraune Kristalle mit grünem Metallglanz, die sich bei Einwirkung von Luftsauerstoff innerhalb weniger Tage allmählich zersetzen, während sie gelöst in organischen Lösungsmitteln (z.B. n-Hexan, Benzol, Diäthyläther) in Schutzgasatmosphäre begrenzt haltbar sind.

Aus den analytischen Daten (Tab. 1) sowie den Spektralbefunden leiten wir für die neuen Verbindungen IIIa und IIIb einen Strukturvorschlag ab, wonach zwei Cyclopentadienyl- bzw. Methylcyclopentadienyl-dicarbonylmangan-Einheiten über das aus Diazomethan (II) freigesetzte Carben  $\text{CH}_2$  miteinander verbrückt sind; die zusätzlich erforderliche Metall-Metall-Einfachbindung trägt dem experimentell festgestellten Diamagnetismus der (edelgaskonfigurierten) Verbindungen Rechnung. Nimmt man für das  $\mu$ -Methyliden-Kohlenstoffatom annähernde  $sp^3$ -Hybridisierung an, so sind die beiden Stereoisomeren (A) und (B) möglich, in denen die zentrisch gebundenen, um ihre Bindungsachse zum Metall frei drehbaren  $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ -Reste ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) in Bezug auf die von den beiden Mangan- sowie dem Carben-C-Atom aufgespannten Ebene in *cis*- (A) oder *trans*-Orientierung (B) angeordnet sind. A ist strenggenommen eine *meso*-Form; das mit A diastereomere B tritt als Enantiomerenpaar auf (Fig. 1).

1. In den Massenspektren (Tab. 2) dokumentiert sich die teils schrittweise ( $[\text{M} - n\text{CO}]^+$  mit  $n = 1-4$ ), teils synchron ( $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ ;  $[\text{M} - 2\text{CO} - 2\text{CO}]^+$ ) ablaufende Eliminierung der vier metallgebundenen Carbonylgruppen, welcher die Wanderung einer der beiden (substituierten) Cyclopentadienyl-Reste an das benachbarte Metallatom unter gleichzeitiger Abspaltung von Mangan nachfolgt;

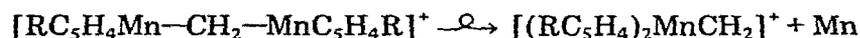
TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER  $\mu$ -METHYLIDEN-KOMPLEXE IIIa UND IIIb SOWIE DER  $\pi$ -ÄTHYLEN-KOMPLEXE IVa UND IVb

Verbindung	Ausb. (%) <sup>a</sup>	Schmp. (°C) <sup>b</sup>	Summenformel	Molekülmasse <sup>c</sup> gef. (ber.)	Analysenwerte <sup>d</sup> gef. (ber.) (%)		
					C	H	Mn
IIIa	34	135-136	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	372 (366.14)	49.39 (49.21)	3.42 (3.30)	— (30.01)
IIIb	29	75-76	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	394 (394.20)	51.72 (51.80)	4.14 (4.06)	27.93 (27.87)
IVa	22	118-119 (Lit. 6: 116-118)	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> MnO <sub>2</sub>	219 204 <sup>e</sup> (204.11)	52.92 (52.96)	4.38 (4.44)	26.38 (26.92)
IVb	24	ca. 20; Öl	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>2</sub>	234 (218.14)	54.98 (55.06)	4.93 (5.08)	— (25.19)

<sup>a</sup> Bezogen auf RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> (a, R = H; b, R = CH<sub>3</sub>). <sup>b</sup> Im abgeschmolzenen Röhrchen. <sup>c</sup> Osmometrisch in Chloroform. <sup>d</sup> Die Stickstoff-Analysen ergaben für alle Verbindungen Werte unter 0.1%. <sup>e</sup> Massenspektroskopisch.

diesen kombinierten Fragmentierungs/Umlagerungsschritt nach:



beweist das Auftreten eines ebenso breiten wie intensiven "metastabilen" Signals, das sich über mehrere Massenzahlen erstreckt.

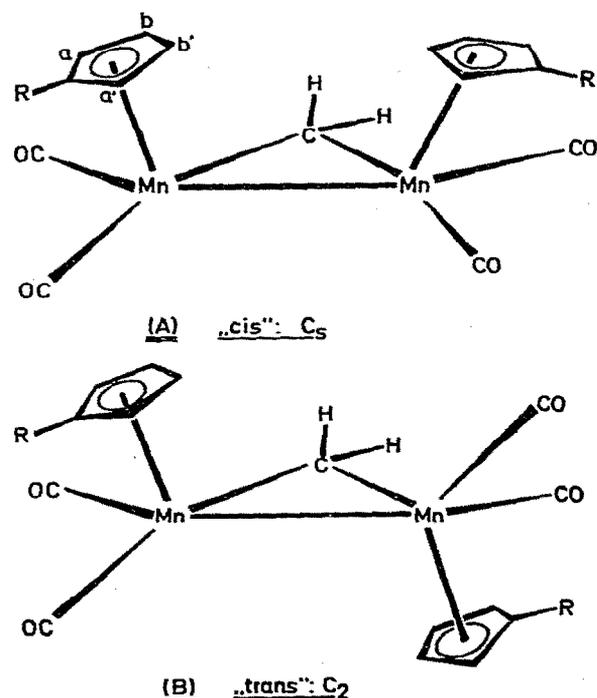


Fig. 1. Strukturmöglichkeiten für IIIa (R = H) und IIIb (R = CH<sub>3</sub>).

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN VON IIIa UND IIIb<sup>a</sup>

IIIa <sup>b</sup>		IIIb <sup>c</sup>		IIIa/IIIb Zuordnung
<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	
366	19	394	25	[M] <sup>+</sup>
338	1	366	1	[M - CO] <sup>+</sup>
310	39	338	45	[M - 2 CO] <sup>+</sup>
282	3	310	1	[M - 3 CO] <sup>+</sup>
254	71	282	100	[M - 4 CO] <sup>+</sup>
199	100	227	95	[(RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MnCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
185	5	213	10	[(RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mn] <sup>+</sup> <sup>d</sup>
120	50	135	63	[RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Mn] <sup>+</sup>

<sup>a</sup> Gerät VARIAN MAT CH 5; Direkteinlass; Ionenquellentemperatur 40°C; P<sub>E</sub> 70 eV. <sup>b</sup> T<sub>E</sub> 80°C.<sup>c</sup> T<sub>E</sub> 50°C. <sup>d</sup> Versuchsweise Zuordnung, die durch keinen metastabilen Übergang abgesichert ist.

2. In den Infrarot-Spektren zeigen sich die Carbonylgruppen durch jeweils zwei intensive und zwei schwache Banden im typischen  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbereich oberhalb  $1850 \text{ cm}^{-1}$  an (Tab. 3). Da sowohl das *cis*-Isomere (A) aufgrund seiner zur Punktgruppe  $C_s$  gehörigen Molekülsymmetrie als auch die *trans*-Anordnung (B) (Punktgruppe  $C_2$ ) das Auftreten von vier infrarot-aktiven Carbonyl-Valenzschwingungen fordert, kann zwischen beiden Strukturmöglichkeiten IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden. Hinweise auf das Vorliegen eines aus A und B bestehenden Isomeren-Gemisches findet man in den Infrarot-Spektren nicht. Die Elektronenspektren (*n*-Hexan) weisen die für die Lösungsfarben der Komplexe verantwortlichen Absorptionsbanden bei 580 und 407 nm ( $\epsilon = 1550$  bzw.  $7270 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) für IIIa und bei 580 und 408 nm ( $\epsilon = 1460$  bzw.  $5730 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) für IIIb auf.

3. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 4) bieten das für Komplexe vom Typ  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  übliche Bild mit den Signalen der Protonen des (substituierten) Cyclopentadienyl-Ringes. Zusätzlich erscheint ähnlich wie im Spektrum von  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  [5] bei tiefem Feld ein scharfes Singulett, das wir aufgrund seiner relativen Intensität den Protonen der  $\mu$ -Methyliden-Gruppe zuordnen. Da die CH<sub>2</sub>-Protonen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Benzol-*d*<sub>6</sub>, Chloroform-*d*, Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>, Aceton-*d*<sub>6</sub>) im Temperaturbereich zwischen  $-70^\circ\text{C}$  (Aceton-*d*<sub>6</sub>) und  $+70^\circ\text{C}$  (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>) stets nur ein NMR-Signal

TABELLE 3

 $\nu(\text{CO})$ -VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE IIIa, IIIb, IVa UND IVb<sup>a</sup>

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsfrequenzen			
IIIa	1978 w	1949 vs	1919 vs	1902 w
IIIb	1973 w	1942 vs	1912 vs	1896 w
IVa		1975 vs	1916 vs	
IVa [10]		1976 vs	1917 vs	
IVb		1972 vs	1913 vs	

<sup>a</sup> Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer M 325. Gemessen in *n*-Hexan-Lösung.

TABELLE 4

<sup>1</sup>H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE IIIa, IIIb, IVa UND IVb<sup>a</sup>

Verbindung	$\tau(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\tau(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\tau(\text{CH}_3)$
IIIa	<sup>1</sup> 1.35(1)	—	<sup>1</sup> 5.87(5)	—	—
IIIb	<sup>1</sup> 1.18(1)	—	—	m5.6(4)	<sup>1</sup> 8.16(3)
IIIb <sup>b</sup>	<sup>1</sup> 1.97(1)	—	—	m6.4(4)	<sup>1</sup> 8.98(3)
IVa	—	<sup>1</sup> 7.98(4)	<sup>1</sup> 6.17(5)	—	—
IVa [15] <sup>c</sup>	—	<sup>1</sup> 7.63(4)	<sup>1</sup> 5.19(5)	—	—
IVb	—	<sup>1</sup> 8.03(4)	—	m6.22(4)	<sup>1</sup> 8.57(3)

<sup>a</sup> Gerät VARIAN T 60 (Messfrequenz 60 MHz; Temp. ca. 33°C). Hochgestellte Ziffern vor den  $\tau$ -Werten: Multiplizitäten (m = Multipllett); Werte in Klammern: rel. Intensitäten. Aufgenommen in Benzol-*d*<sub>6</sub>. Standard: int.-TMS. <sup>b</sup> Standard: ext.-TMS (12% in CDCl<sub>3</sub>). <sup>c</sup> Aufgenommen in Dimethyläther-*d*<sub>6</sub> bei -40°C.

verursachen, räumen wir der *trans*-Struktur B mit ihren enantiotopen Methylenprotonen die grössere Wahrscheinlichkeit ein, wenngleich eine zufällige Isochronie der diastereotopen Wasserstoffatome des Brückenliganden in der *cis*-Struktur (A) nicht vollständig auszuschliessen ist.

4. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (22.63 MHz; 34°C; Benzol-*d*<sub>6</sub>, int.-TMS) von IIIb erbringt stützende Argumente für unseren Strukturvorschlag:

(a) Die Verbindung enthält eine metallkoordinierte CH<sub>2</sub>-Gruppe: Während im <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelten PFT-Spektrum bei  $\delta(\text{C})$  153.1 ppm ein Singulett erscheint, tritt bei off-resonance-Teilentkopplung ein Triplett an dessen Stelle. Der Betrag der chemischen Verschiebung liegt zwischen der für Diazomethan gefundenen Resonanz ( $\delta(\text{C})$  23.1 ppm in CDCl<sub>3</sub> [7]) und den für einzähnig komplexgebundene Carbene ermittelten hohen  $\delta$ -Werten (z.B. (CO)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>:  $\delta(\text{C}_{\text{Carben}})$  360.2 ppm in Benzol-*d*<sub>6</sub>, gegen int.-TMS [8]).

(b) Die fünf Gerüstkohlenstoffatome des substituierten Cyclopentadienyl-Ringes treten bei voneinander verschiedenen Frequenzen in Resonanz ( $\delta(\text{C})$  85.7, 86.5, 88.2, 89.9 und 102.0 ppm). Diesen Befund führen wir auf die Diastereotopie der Ring-Kohlenstoffatome a und a' bzw. b und b' in A wie auch B zurück, falls R  $\neq$  H ist. Mit der asymmetrischen Umgebung der Zentralmetalle steht auch die Beobachtung zweier <sup>13</sup>C-Carbonylresonanzen bei 233.0 und 237.0 ppm in Einklang sowie die auffallend breite Signalgruppe der Ringprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IIIb. Die <sup>13</sup>C-Methylabsorption findet man zu  $\delta(\text{C})$  12.9 ppm (Quartett im teilentkoppelten Spektrum).

Eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Diastereomeren wird für den festen Zustand eine Röntgenstrukturanalyse von IIIa erbringen [9].

## B. $\pi$ -Äthylen-Komplexe

Neben den CH<sub>2</sub>-verbrückten Komplexen werden die gelben, ebenfalls diamagnetischen Koordinationsverbindungen IVa und IVb gebildet, die mithilfe der Elementaranalysen (Tab. 1) sowie der Infrarot- (Tab. 3) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 4) als die  $\pi$ -Äthylen-Komplexe RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) charakterisiert wurden. Obgleich IVa eine literaturbekannte, auf direktem Wege aus Cyclopentadienylmangantricarbonyl photochemisch dargestellte Verbindung ist

[6], muss die Entstehung der beiden Olefin-Komplexe bei der von uns untersuchten Umsetzung insofern überraschen, als die thermische Zersetzung von Diazomethan (II) nicht zu Äthylen führt [11a]. Zukünftige Untersuchungen werden deshalb u.a. prüfen müssen, ob es sich in dem vorliegenden Fall um ein weiteres Beispiel einer homogen katalysierten Dimerisierung des dem Diazomethan zugrundeliegenden Carbens  $\text{CH}_2$  handelt, wie sie etwa unter dem Einfluss von Titan(IV)-halogeniden in hohen Ausbeuten abläuft [11b].

### Arbeitsvorschrift

Die Versuche werden in Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Das als Reaktionsmedium benötigte Tetrahydrofuran (Merck, zur Synthese) wird zweimal über Na/K-Legierung destilliert (Benzophenon als  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Indikator). Die Äther-Komplexe Ia und Ib werden durch 4stg. Bestrahlung der Stammverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  [12] bzw.  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3^*$  in Tetrahydrofuran dargestellt [13] (Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z 1 der Quarzlampen-GmbH Hanau). Die angegebenen Reaktionstemperaturen erreicht ein Kryomat LAUDA K 120 W; Temperaturänderungen werden über einen angeschlossenen Programmgeber vorgenommen.

*$\mu$ -Methyliden-bis(cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan) (IIIa) und  $\pi$ -Äthylen-cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan (IVa) bzw.  $\mu$ -Methyliden-bis(methyl-cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan) (IIIb) und  $\pi$ -Äthylen-methylcyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan (IVb)*

In einem thermostatisierbaren 250-ml-Schlenk-Kolben wird zu einer aus 3.06 g (15 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw. 3.27 g (15 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  dargestellten Lösung von Ia bzw. Ib in 150 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren bei  $-85^\circ\text{C}$  eine auf  $-35^\circ\text{C}$  vorgekühlte, ca. 0.2 molare Lösung von 35 mmol Diazomethan (II) in Diäthyläther [14] so langsam zugetropft, dass das Quecksilber-Überdruckventil keine Gasentwicklung anzeigt. Daraufhin erwärmt man die Reaktionsmischung allmählich auf Raumtemperatur ( $45^\circ\text{C}/\text{h}$ ) und lässt noch 15 h rühren. Das im Wasserstrahlvakuum bei  $20^\circ\text{C}$  vom Lösungsmittel befreite braune, ölige Produkt nimmt man in 50 ml Benzol auf, filtriert über eine mit Filterwatte belegte G-3-Fritte, engt das Filtrat auf etwa 1/5 des ursprünglichen Volumens ein und chromatographiert es bei  $10^\circ\text{C}$  an Kieselgel\*\* (l 85 cm;  $\phi$  1.8 cm). Die mit Benzol eluierbare braunrote Zone wird aufgefangen, im Wasserstrahlvakuum eingengt und durch erneute Säulenchromatographie an Kieselgel/n-Hexan nachgereinigt (Säulentemp.  $10^\circ\text{C}$ ; l 85 cm,  $\phi$  1.3 cm). Dabei wandert mit n-Hexan eine hellgelbe, die Stammverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  enthaltende Zone voraus (Identitätsnachweis durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Ist das Eluat bereits nahezu farblos geworden, wird die Laufgeschwindigkeit der im unteren Säulendrittel befindlichen zweiten gelben Zone durch Zusatz von Benzol (Elutionsgemisch: n-Hexan/Benzol 9/1) erhöht.

\* Präparat der Fa. Pressure Chemical Co., Pittsburg (U.S.A.).

\*\* Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt. 2-3).

Nach dem Einengen der zweiten Zone im Wasserstrahlvakuum (20°C) hinterbleibt ein hellgelbes, zähes Öl, das in 30 ml Pentan gelöst, filtriert (G-4-Fritte) und dann langsam auf -35°C (IVa) bzw. -80°C (IVb) abgekühlt wird. Die auf diese Weise kristallin anfallenden Äthylen-Komplexe IVa bzw. IVb sind nach wiederholter Umkristallisation aus n-Pentan analysenrein (Tab. 1); IVa kann auch durch HV-Sublimation bei 35°C abschliessend gereinigt werden.

Die  $\mu$ -Methyliden-Komplexe IIIa bzw. IIIb folgen den Äthylen-Verbindungen IVa bzw. IVb bei der Chromatographie als sauber abgetrennte braune Zonen nach, die einen charakteristischen Grünstich besitzen. Die lösungsmittelfreien öligen Rückstände nimmt man in 30 ml n-Pentan auf, filtriert über eine G-4-Fritte und überlässt das Filtrat bei -35°C der Kristallisation. Die  $\mu$ -Methyliden-Komplexe IIIa und IIIb stellen dunkelbraune Rauten oder Nadeln mit grünem Metallglanz dar, die nach 10stg. Trocknen im Hochvakuum analysenrein sind (Tab. 1).

### Dank

Herrn Professor Dr. H. Brunner, Herrn Professor Dr. A. Mannschreck sowie Herrn Dr. K.K. Mayer danken wir für Diskussionen über Strukturprobleme.

### Literatur

- 1 W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 1.
- 2 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 556; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 599.
- 3 W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 486.
- 4 W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2899.
- 5 E.O. Fischer, V. Kiener und R.D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **16** (1969) P60.
- 6 (a) H.P. Kögler und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, **15** (1960) 676; (b) E.O. Fischer und H.P. Kögler, D.B.P. 1.146.053 (28.3.1963); *Chem. Abstr.*, **59** (1963) 8788h.
- 7 J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 270.
- 8 C.G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11** (1972) 141.
- 9 A.D. Redhouse, University of Salford, Grossbritannien.
- 10 M.L. Ziegler und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 1230.
- 11 (a) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. X/4, S. 610 ff., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1968; (b) H. Rathjen, Dissertation Universität Marburg 1939 (erschieden Marburg 1943).
- 12 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch. B*, **9** (1954) 618.
- 13 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exp. Suppl. IX* (1964), Birkhäuser-Verlag, Basel 1963.
- 14 T.J. de Boer und H.J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **73** (1954) 229.
- 15 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 353.