

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 185–199
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

IX*. DISILANYLSUBSTITUIERTE METALLKOMPLEXE

WOLFGANG MALISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Juli 1974)

Summary

Reactions of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) or $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ with the halodisilanes $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{X}$ or $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) yield disilanyl complexes of the type $\text{L}_n\text{MSi}_2(\text{CH}_3)_5$ or $\text{L}_n\text{MSi}_2(\text{CH}_3)_4\text{X}$. AgBF_4 converts the chlorodisilanyl complexes into fluorinated derivatives ($\text{X} = \text{F}$). The chemical and spectroscopic properties of the new complexes are reported and compared with those of the corresponding monosilylated species. The interaction of pentamethyldisilanyl complexes with ylides results in a metal \rightarrow carbanion transfer of the Si—Si group through metal—silicon bond cleavage and transylidation. In the case of halodisilanyl compounds cleavage and transylidation is observed involving both the silicon—metal and silicon—halogen bond. These processes often occur simultaneously, but may also be verified in single steps.

Zusammenfassung

Umsetzungen der Carbonylmetallate $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) bzw. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ mit den Halogendisilanen $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{X}$ bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) liefern die Disilanylkomplexe $\text{L}_n\text{MSi}_2(\text{CH}_3)_5$ bzw. $\text{L}_n\text{MSi}_2(\text{CH}_3)_4\text{X}$. AgBF_4 überführt die Chlordisilanylkomplexe in fluorierte Derivate ($\text{X} = \text{F}$). Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt und mit denen entsprechender monosilylierter Spezies verglichen. Umsetzung der Pentamethyldisilanylkomplexe mit Yliden führt unter Spaltung der Metall—Siliciumbindung und Umylidierung zur Metall \rightarrow Carbanion-Übertragung der Si—Si-Gruppierung. Im Falle der Halogendisilanylverbindungen werden Spaltung und Umylidierung sowohl an der

* VIII. Mitteilung vgl. Lit. 1, Vorläufige Mitteilung vgl. Lit. 2.

Silicium—Metall- als auch Silicium—Halogenbindung beobachtet. Beide Prozesse treten häufig gemeinsam auf, lassen sich aber auch einzeln verifizieren.

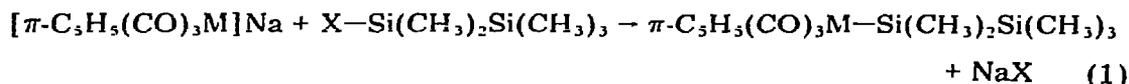
Als Ausgangspunkt zahlreicher Untersuchungen zur Chemie von Silicium—Übergangsmetallbindungssystemen erweist sich die Frage nach dem Charakter der Element—Metallbindung [3, 4]. Selbst die Anwendung mehrerer, diesbezüglich aussagekräftiger physikalisch-chemischer Verfahren [5–13] konnte bis heute keine eindeutige Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Bindungskonzepts ($(d_M \rightarrow \hat{a}_{Si})\pi$ -Wechselwirkung bzw. induktive M—Si-Bindungsbeeinflussung) erbringen.

Strukturanalytischen Daten von Silylkomplexen mit d^0 -Metallen [14] oder analogen Spezies mit sterisch anspruchsvollen Ligandsystemen [15] lässt sich jedoch zweifelsfrei entnehmen, dass die Stabilität von Silicium—Metalleinheiten nicht zwangsläufig auf einer Verkürzung der funktionellen Bindung basiert. Darüber hinaus stellen jüngste präparative Ergebnisse [16] das Postulat eines grundsätzlichen Unterschiedes von Metall—Kohlenstoff- und Metall—Siliciumbindungscharakter und der hieraus abgeleiteten Bindungsstärken sehr in Frage.

Einen Beitrag zur Klärung des angedeuteten Problems versuchten wir durch die Synthese disilanylsubstituierter Metallkomplexe. Eine dergestalt Variation des betrachteten Bindungstyps erschien uns insofern von Interesse, als eine Einbeziehung des zweiten Siliciumatoms in ein π -Bindungssystem zu einer weitergehenden Delokalisierung der "Metallelektronen" führen sollte, die Auswirkung dieses Effects hinsichtlich der M—Si-Bindungsstabilität sich bei rein induktiver Einflussnahme aber in das Gegenteil verkehren sollte. In beiden Fällen könnte auch den Ligandatomen des β -Siliciumatoms eine gewisse Bedeutung zukommen.

Darstellung

Als relativ einfacher Weg zur Einführung der Pentamethyldisilanyleinheit erweist sich die Umsetzung komplexer Metallate mit entsprechenden Halogendisilanen (Tabelle 1, I-III).

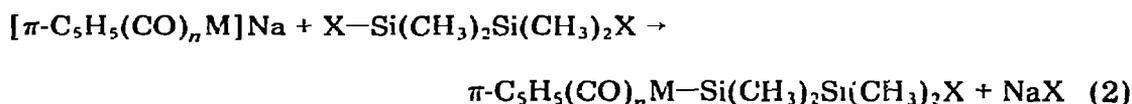


M = Cr, Mo, W X = Cl, Br

Wie bislang bei allen Verknüpfungsprozessen unter Beteiligung von VIA-Metall-Anionen beobachtet [17-19], garantiert auch hier nur die Einhaltung definierter Bedingungen (25°C, Cyclohexan, Lichtausschluss) einen erfolgreichen Reaktionsverlauf nach (1). Die drastisch abnehmende Aktivität der Metallate [20] in der Reihe $\text{W} \gg \text{Cr} > \text{Mo}$ erfordert darüber hinaus im Falle des Molybdat den Einsatz wirksamerer Siliciumkomponenten (Si—Br). Parallel mit der skizzierten Reaktivitätsverminderung läuft die zunehmende Bildung von Abbauprodukten (vgl. chem. Eigenschaften), was die Reinigung der Komplexe ausserordentlich erschwert (Mo).

Ein Vergleich von (1) mit Reaktionen zur Darstellung der Trimethylsilylhomologen [17] offenbart für den vorliegenden Fall einen merklich verlangsamten Halogenid/Metallat-Austausch und eine wesentliche Beeinflussung dieses Prozesses durch sterische Faktoren. Über den Versuch, vorstehendes Reaktionsprinzip in Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium zu verifizieren, berichten King et al. [21]. Die von den Autoren aufgrund ihrer negativen Resultate formulierte Annahme einer unzureichenden Nucleophilie der VIA-Metallate (eine Isolierung des Disilanylkomplexes lässt sich nur für den metallischen Rest $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ realisieren*) wird durch (1) widerlegt. Zutreffend ist vielmehr, ebenso wie in vergleichbaren Beispielen [17], dass sich die primär gebildete Metall-Silicium-Spezies infolge raschen Abbaus einem Nachweis entzieht (s.u.).

Umsetzungen mit Dichlordisilanen liefern ungeachtet des molaren Verhältnisses und der Nucleophilie der Metallationen unter den Bedingungen der modifizierten Alkalisalzeliminierung ausschliesslich einfach metallierte Disilane. Diese Reaktionsbeschränkung wird weder durch längere Reaktionszeiten noch durch die Anwendung reaktiverer Disilane aufgehoben (Tabelle 1, IV-X).



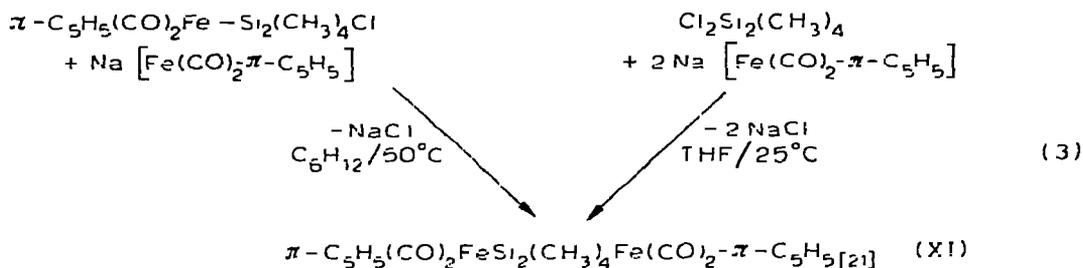
Einzige Ausnahme bildet die Einwirkung des extrem nucleophilen Ferrations bei erhöhten Temperaturen.

TABELLE 1
KOMPLEXE I-X UND XII-XIV

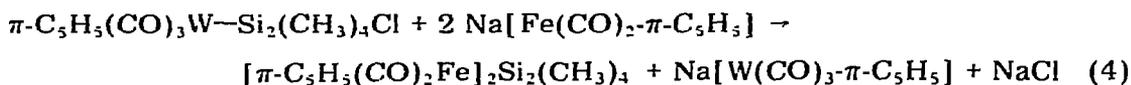
Komplex		Farbe	Schmp. (°C)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(I)	gelb	58-60
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(II) ^a	blassrosa	
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(III)	blassorange	70-72
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	(IV)	gelb	38-41
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	(V)	blassgelb	48-50
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	(VI)	ockergelb	43-45
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	(VII)	silbrigweiss	73-75
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	(VIII)	ockergelb	48-51
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	(IX)	orange gelb	52-54
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	(X)	gelb	55-57
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$	(XII)	blassrosa	32-34
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$	(XIII)	farblos	36-38
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$	(XIV)	gelborange	(Sdp. 119-122/10 ⁻²) -9 bis -7 (Sdp. 88-91/10 ⁻²)

^a Komplex wird als viskose Masse erhalten. Eine völlige Separierung von den Zerfallsprodukten konnte nicht erreicht werden.

* Pentamethyldisilanyl-derivate des Mangans sind durch reduktive Spaltung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$ zugänglich [22].



Interessanterweise repräsentiert XI im Reaktandensystem $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{-Na}/\text{Cl}_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4/\text{THF}$ das bevorzugte Produkt*. Die Anwendung einer ähnlichen thermischen und solvolytischen Aktivierung für eine Mehrfachsubstitution mit VIA-Metal-carbonylanionen verbietet sich aus den erwähnten Gründen, ihr Umsatz in Cyclohexan mit VIII bzw. X bietet unter den zu Verfügung stehenden Bedingungen keinen Anhaltspunkt einer weiterer Substitution. Bei Anwendung inverser Reaktionskomponenten im letzten Fall lässt sich eine zusätzliche Um-metallierung nicht verhindern.



Die mögliche Zweitsubstitution nach (3) und (4) lässt vermuten, dass bei der Substitution mit VIA-Metallaten nach (2) nicht kinetische sondern hauptsächlich thermodynamische Faktoren von produktbestimmender Bedeutung sind. Die Einführung einer zweiten Metallgruppierung mit stark elektropositivem Charakter würde zu einer extremen Labilisierung der bereits bei den β -Methylvertretern I-III recht instabilen Metall-Silicium-Einheit führen.

Ganz analoge Verhältnisse finden sich beim Versuch der Synthese VIA-bimetallierter Alkane [23], obwohl sich bei den Kohlenstoffsystemen nur die Möglichkeit zur induktiven Weiterleitung elektronischer Effekte bietet.

Chemische Eigenschaften

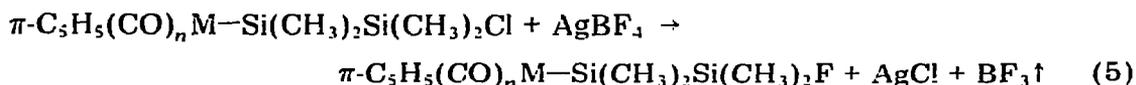
Die Komplexe I-X stellen im allgemeinen schwach gefärbte, kristalline Festkörper hoher Luftempfindlichkeit dar. Sie sind in den meisten gängigen Solventien löslich, zeigen jedoch im Falle der VIA-Metallvertreter eine starke Abhängigkeit ihrer Stabilität vom Lösungsmittel von der Art und Weise, wie sie auch bei Monosilylkomplexen gefunden wurde. Danach begünstigen Donorsolventien (THF, Dioxan) ebenso wie Lichteinwirkung um Temperaturerhöhung der Zerfall unter homolytischer Metall-Siliciumbindungsspaltung, die qualitativen Versuchen zufolge für II in THF hauptsächlich $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ [24] und $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ [25, 26] ergibt. III liefert das gleiche Siloxan, als metallische Komponente aber $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$ [25] (THF). Das gleich Zerfallsschema befolgen zumindest in Bezug auf die Hydridbildung

* Diese Befunde liefern eine Erklärung der unterschiedlichen Reaktionsweise von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in Cyclohexan [17] bzw. THF [21], die nur im ersten Fall zu $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ führt, während in THF bevorzugt Bimetallierung erfolgen sollte, deren Produkt offenbar jedoch einem raschen Zerfall unterliegt.

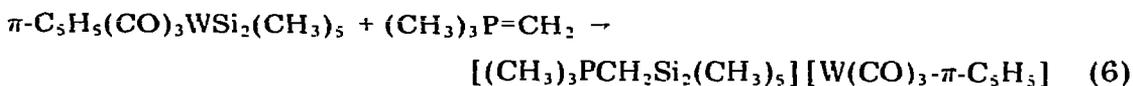
I and IV bereits in Lösungsmitteln geringerer Wasserstoffaktivität (Cyclohexan) und bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht geringer Energie. (Infrarotes Licht: $4000-1600\text{ cm}^{-1}$) Aus dem präparativen Verhalten der Komplexe IV-X lässt sich eine Stabilisierung der Metall-Silicium-Struktureinheit durch die Halogenatome ableiten, ihre Wirkung entspricht aber nicht annähernd der in den $X(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Derivaten. Der über längere Zeiträume ablaufende Zerfall ist relativ komplex.

Reaktionen

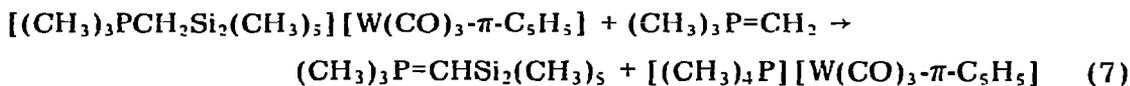
Die Verifizierung definierter Chlor/Fluor-Austauschreaktionen an geeigneten Silicium-Übergangsmetallverbindungen bedarf im Vergleich zur Fluorierung einfacher Silane der Anwendung spezifischer Reagentien wie AgBF_4 [1, 27]. Dieser Aspekt erfährt offenbar bei einer Entfernung der reaktiven Einheit vom metallischen Zentrum keine entscheidende Änderung (Tabelle 1, XII-XIV):



Die Element-Metalleinheit von Silicium-Metallkomplexen stellt das Zentrum des Angriffs so starker Nucleophiler wie etwa der Phosphor- und Schwefel-Ylide dar. Wie im Falle der Trimethylsilylkomplexe [28] erfolgt auch bei den monofunktionellen Disilanylverbindungen zunächst heterolytische Spaltung der M-Si-Bindung.



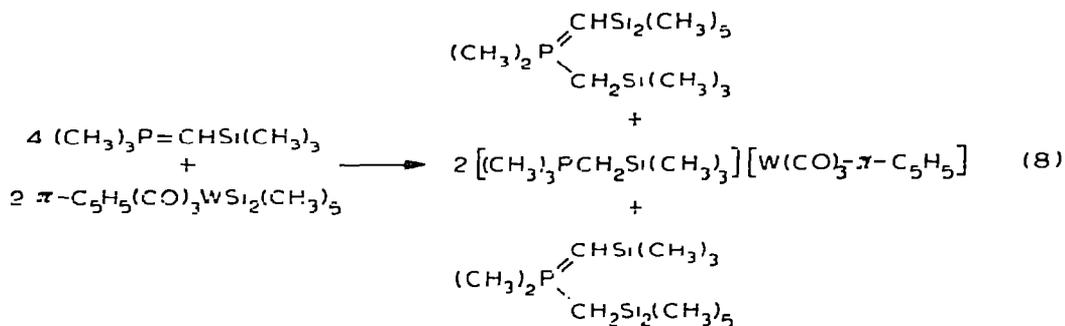
Der primären Bildung des silylierten Phosphonium-carbonylmetallats schliesst sich auch hier dessen unmittelbare Deprotonierung durch ein zweites Mol Ylid an.



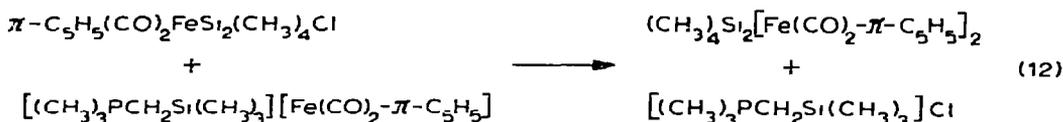
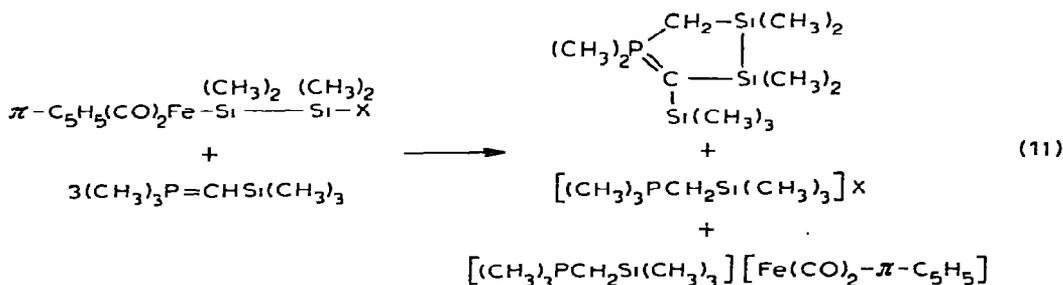
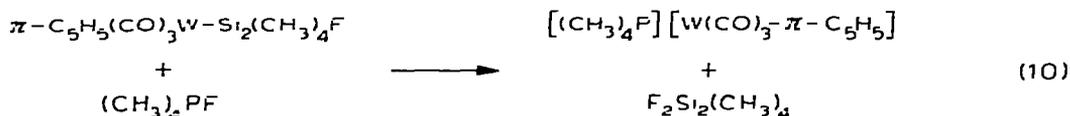
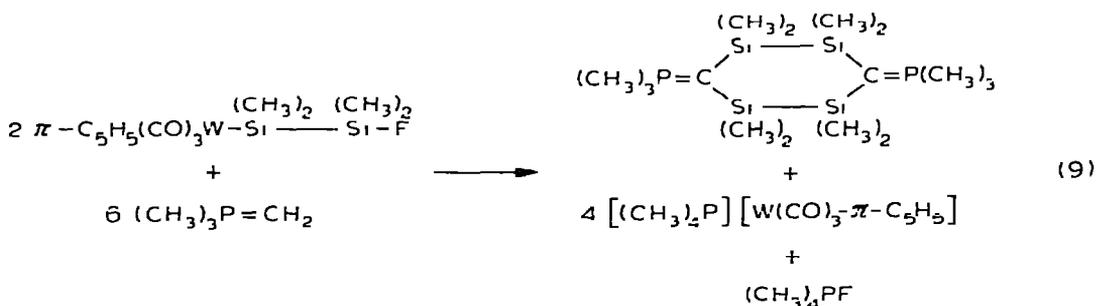
Die Quaternierungs-Umylidierungssequenz resultiert somit in einer Übertragung der Siliciumgruppierung vom metallischen auf das carbanionische Zentrum.

Reaktionsfolge (6) und (7) besitzt volle Gültigkeit für die Umsetzung mit Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran. Die sterische Beschränkung der Carbanionquaternierung führt jedoch zur bevorzugten Seitenkettendeprotonierung unter Bildung isomerer Ylide sowie der Disproportionierungsprodukte derselben.

Vorstehende Prozesse sind in ihrem Ablauf und in ihrer Produktbildung identisch mit Ylidreaktionen unter Beteiligung von Pentamethylhalogendisilan. Sämtliche in diesem Abschnitt beschriebenen ylidischen Spezies wurden bereits von Schmidbaur et al. erstmals dargestellt und charakterisiert [29].



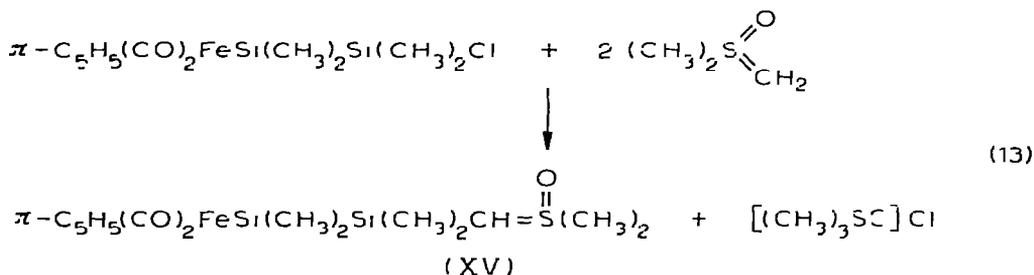
Der Einbau beider funktionellen Gruppierungen (Silicium—Halogen und Silicium—Metall) in ein und dasselbe System gestattet im allgemeinen aufgrund des raschen und komplexen Reaktionsverlaufs keine eindeutige Aussage über die relative Reaktivität der beiden Zentren.



Der bereits früher ausführlich diskutierte Reaktionsverlauf der Cyclenbildung [29] kompliziert sich infolge der besonderen chemischen Eigenschaften der Silicium-Übergangsmetallkomplexe, die infolge zusätzlicher Spaltung [19] (10) bzw. Halogenid/Metallatsubstitution (12) zu einer Minderung der Silyl-Ausgangskomponente Anlass geben. (12) gilt nur für X = Cl, demnach ist die Si-F Einheit inert gegenüber dem Angriff komplexer Anionen. Reaktionsvereinfachung im Vergleich zu Umsetzungen mit Dihalogendisilanen ergibt sich nur für (9), wo die sonst auftretende Fünfring/Sechsring-Isomerie [29] völlig unterdrückt wird.

Das bei Fluormonosilyl-Komplexen noch deutlich differenzierte Verhalten von M-Si und Si-F Bindung [30] wird durch die hohe Bildungstendenz der cyclischen Ylide weitgehendst nivelliert. In (11) formal gebildetes "(CH₃)₃-PCH₂Si(CH₃)₃F" zerfällt rasch in Trimethylfluorsilan und (CH₃)₃P=CH₂ [31]. Produkte, die sich von dieser ylidischen Spezies ableiten, konnten allerdings infolge der geringen Reaktionsansätze ebensowenig isoliert werden wie das in (10) postulierte F₂Si₂(CH₃)₄.

Gemäss einer sich auf Reaktionen mit Yliden beziehenden Silicium-Metall/Silicium-Halogen-Reaktivitätsskala zeigt die Eisen-Silicium- gegenüber der Silicium-Chlor-Einheit eine deutlich reduzierte Reaktionstendenz [28]. Dieser Sachverhalt erweist sich auch als zutreffend für IX, das sich mit Yliden hoher Selektivität spezifisch umyldieren lässt.



Spektroskopische Eigenschaften

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zahl und Flächenverhältnis der Absorptionen bestätigen in allen Fällen die vorgeschlagene Struktur.

Die Signale der Cyclopentadienyl-Ringprotonen finden sich im erwarteten Bereich und zeigen in ihrer Lage die übliche Abhängigkeit von der Natur des Metallatoms [17], unterliegen aber keiner Einflussnahme der Disilynylliganden. Die Methylgruppierungen der in allen Si-Si-Verbindungen nicht äquivalenten Siliciumatome geben zwangsläufig Anlass zu unterschiedlichen Absorptionen. Ihre Erscheinungsform gewährleistet nur für die Komplexe I-III und XII-XIV eine zweifelsfreie Zuordnung. Im Falle der restlichen Spezies erschien uns die Tatsache der nahezu identischen Verschiebungswerte von Komplexen des Typs L_nMSi(CH₃)₂X (X = F, Cl) [32] als hinreichendes Kriterium für die in Tabelle 2 getroffene Zuordnung. Danach absorbieren in allen Disilynylderivaten entgegen der Erwartung die β-Methyleinheiten stets bei höherem Feld.

TABELLE 2

PROTONENRESONANZSPEKTREN UND CARBONYLVALENZSCHWINGUNGSWERTE DER DISILANYLKOMPLEXE I-X UND XII-XIV

Komplex	Solvens	¹ H-NMR ^a			$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] ^b		
		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (5H)	$\delta[\text{MSi}(\text{CH}_3)_2]$ (6H)	$\delta[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}]$ (9H bzw. 6H)			
I	CDCl ₃	-285.6 s	-36.1 s	-12.2 s	1988	1926	1898
II	C ₆ H ₆	-250.8 s	- 8.5 s	+12.5 s	2006	1932	1907
III	CDCl ₃	-235.9 s	- 4.5 s	+20.0 s	2000	1923	1900
IV	CDCl ₃	-323.0 s	-34.5 s	-10.4 s			
V	CDCl ₃	-292.7 s	-39.3 s	-36.5 s	1990	1923	1897
VI	C ₆ H ₆	-253.6 s	- 9.5 s	- 5.0 s	2008	1936	1906
VII	C ₆ H ₆	-245.1 s	-10.0 s	- 7.5 s	2012	1937	1908
VIII	CDCl ₃	-243.3 s	- 7.5 s	+ 1.0 s	2000	1928	1900
IX	CDCl ₃	-332.3 s	-40.1 s	-34.4 s			
X	C ₆ H ₆	-256.4 s	-17.5 s	-17.0 s	2000	1925	1902
XI	C ₆ H ₆	-217.7 s	+ 2.0 s	+ 3.0 s	2002	1951	
XII	CDCl ₃	-293.4 s	-34.0 s	-28.6 s			
XIII	CDCl ₃	-216.3 s	- 5.0 s	+ 1.0 s	2002	1950	
XIV	CDCl ₃	-322.4 s	-34.0 s	-25.7 d	2004	1935	1911
				$J(\text{HCSiF})9.0$			
				-25.3 d	2000	1927	1903
				$J(\text{HCSiF})9.0$			
				-22.4 d	1992	1939	
				$J(\text{HCSiF})9.2$			

^a $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ (X = CH₃, Cl, Br, F): Verschiebungswerte (ppm) und Kopplungskonstanten in Hz bei 60 MHz (TMS ext.); Negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken bezogen auf den Standard; TMS int. für I, III, IV, VII, IX, XII, XIII, XIV; Intensität in Klammern. ^b 0.1 mm Flüssigkeitsküvetten (Cyclohexan); Polystyrol-Eichung (1601.4 cm⁻¹)

Halogenatome in dieser Stellung verursachen zwar die vorraussagbare Veränderung zu niederem Feld, erreichen aber keine über die Position der α -Methyleinheiten hinausgehende Verschiebung.

Diese Tatsache lässt sich mit Vorbehalt als Indiz einer weitergehenden Delokalisation metallischer Ladung werten, eine Determination der Verschiebungswerte durch diamagnetische Anisotropieeffekte muss aber gleichermassen in Betracht gezogen werden.

Die ¹⁹F-Resonanzen (CFCl₃ ext.) der Komplexe XII-XIV finden sich im Absorptionsbereich einfacher Fluorsilane [33, 34] (Tabelle 3).

Ein bei fluorierten Monosilylkomplexen sowohl in den ¹⁹F-Verschiebungswerten als auch in $J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ auftretender "Metalleffekt" (drastische Tieffeldverschiebung bzw. Vergrößerung von J) verschwindet beim Einbau des Fluoratoms in β -Position. Entsprechend geringe Anhaltspunkte für eine wesentliche Änderung der elektronischen Verhältnisse im Si-M-Bindungssystem liefern die Carbonylvalenzschwingungswerte. Danach erweist sich der Einfluss einer β -Halogensubstitution im Vergleich zur α -Substitution [17, 32] als vernachlässigbar. Im gleichen Sinn muss das Nichtauftreten von Rotationsisomeren in den Spektren von IX, X und XIV gedeutet werden, demzufolge eine β -Halogenierung im Gegensatz zur selben Massnahme in α -Stellung [1, 17, 21, 35, 36] die Rotationsbarriere der Metall-Siliciumbindung nicht in dem Masse zu steigern vermag, dass eine, im Zeitmass der IR-Spektroskopie rasche Umwandlung der Konformeren, unterbunden wird.

(Fortsetzung s.S. 195)

TABELLE 3
DARSTELLUNG UND ^{19}F -RESONANZEN (CFCl_3 EXT.) DER KOMPLEXE XII-XIV

Komplex	Ausgangskomplex		AgDF ₄		Reakt.- dauer (Stdn.)	Dest.-temp. (10^{-2} mm Hg)	Produkt (g) (%)	$\delta(\text{ }^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{ }^{29}\text{Si}-\text{ }^{19}\text{F})$ (Hz)		
	Nr.	(g)	(mmol.)	(g)						(mmol.)	
XII	V	1.32	3.33	0.97	5.00	4	98-100	0.48	37.9	+168	309.2
XIII	VII	2.17	4.48	1.22	6.72	3	119-122	1.60	79.1	+168	308.9
XIV	IX	1.96	5.96	1.74	8.94	2.5	88-91	1.36	73.1	+169.3	310.4

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE IX, X, XIII, XIV BEI 70 eV (20° C)^a

Wahrscheinliches Fragment	X = F XIV		X = Cl IX		X = Br X		Wahrscheinliches Fragment		XIII	
	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.
Cp(CO) ₂ FeSi ₂ (CH ₃) ₄ X ^c	312	8	328	6	372	3	Cp(CO) ₃ WSi ₂ (CH ₃) ₄ F ^c	408	7	
Cp(CO) ₂ FeSi ₂ (CH ₃) ₃ X ^c	297	3	313	3	357	1	Cp(CO) ₃ WSi ₂ (CH ₃) ₃ F ^c	453	2	
CpCOFeSi ₂ (CH ₃) ₄ X ^c	284	22	300	48	344	23	Cp(CO) ₂ WSi ₂ (CH ₃) ₄ F ^c	440	1	
CpCOFeSi ₂ (CH ₃) ₃ X ^c	269	3	285	5	329	2	Cp(CO) ₂ WSi ₂ (CH ₃) ₃ F ^c	425	1	
CpCOFeSi ₂ (CH ₃) ₂ X ^c	265	11					Cp(CO) ₂ WSi ₂ (CH ₃) ₂ F ^c	410	2	
CpCOFeSi ₂ (CH ₃) ₂ X ^c	254	37					Cp(CO) ₂ WSi ₂ (CH ₃) ₂ F ^c	391	100	
CpFeSi ₂ (CH ₃) ₄ X ^c			272	31	316	15	CpCOWSi ₂ (CH ₃) ₂ F ^c	382	18	
CpFeSi ₂ (CH ₃) ₃ X ^c			257	5	301	11	CpCOWSi ₂ (CH ₃) ₂ F ^c	363	48	
CpCOFeSi ₂ (CH ₃) ₂ X ^{c,b}	236	24	235	100	235	76	CpCOWSi ₂ (CH ₃) ₂ F ^c	348	29	
CpCOFeSi ₂ (CH ₃) ₂ X ^{c,b}	226	20					CpCOWSi ^b	305	58	
CpFeSi ₂ (CH ₃) ₃ X ^{c,b}	211	8					CpWSi ^{c,b}	277	32	
CpFeSi ₂ (CH ₃) ₂ X ^{c,b}	207	13	207	28	207	19	CpW ^c	249	92	
CpFeSi(CH ₃) ₂ X ^c	198	22					C ₃ H ₃ W ^c	223	4	
Cp ₂ Fe ^c	186	100					CpWSi ^{c,b}	138.5	8	
CpFeSi(CH ₃) ₂ ^c			179	32	179	21	Si(CH ₃) ₄ F ^c	135	19	
CpFeSiCH ₃ ^{c,b}			164	20	164	25	CpW ^c	124.6	19	
Si ₂ (CH ₃) ₄ X ^c	135	9	151	52	195	51	Si(CH ₃) ₃ ^c	73	41	
CpFeSi ^c			149	4	149	4	Si(CH ₃) ₂ ^c	58	30	
CpFe ^c	121	42	121	24	121	27				
Si ₂ (CH ₃) ₄ ^c			116	25	116	32				
Si ₂ (CH ₃) ₃ ^c			101	16	101	15				
CpSi ^c	93	18	93	42	93	32				
Si(CH ₃) ₃ ^c	73	17	73	100	73	100				

^a Fragmente bezogen auf Isotopen grösster Häufigkeit: ¹⁹F, ²⁸Si, ³⁵Cl, ⁵⁶Fe, ⁷⁹Br, ¹⁸⁴W; Intensitäten bezogen auf das Signal stärkster Intensität. Bruchstücke der Intensität < 1 sind nicht berücksichtigt. ^b In diesen Fällen auch Substitution von ²⁸Si durch ¹⁷C¹⁶O möglich.

Die Massenspektren aller Komplexe enthalten den Mol-Peak mit brauchbarer Intensität (Tabelle 4). Die einzelnen Fragmente zeigen das geforderte Isotopenmuster und lassen sich weitgehendst zwei Zerfallsreihen zuordnen, wobei der Weg der CO-Abspaltung gegenüber dem einer IVB-Elementligandeliminierung deutlich bevorzugt ist. Das System M—Si—Si bleibt als Einheit relativ lange erhalten. Die Anteiligkeit von Ionen mit intakter Metall—Metall-oidbindung am Gesamtionenstrom liegt dementsprechend auch über 50%. Eine Belegung der formal ableitbaren Fragmentierungsprozesse an Hand metastabiler Banden war aus apparativen Gründen nicht möglich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren der Komplexe wurden im gelösten Zustand im Bereich 2200-1700 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Firma Perkin—Elmer aufgenommen.

Die ^1H -Spektren wurden an den Varian 60 MHz Geräten A60 und T 60 vermessen, die ^{19}F -Spektren an einem XL 100 der gleichen Firma. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau E. Ullrich im Mikroanalysenlaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt (Automat F & M).

Die Synthese der Ylide $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ [37, 38], $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ [39] und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ [40, 41], der funktionellen Disilane $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}$ [42] $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ [42] und der komplexen Metallate $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2-\pi-\text{C}_5\text{H}_5]$ [43] und $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5]$ (M = Cr, Mo, W) [25, 26] erfolgte nach bekannten Verfahren. Zur Darstellung der bereits charakterisierten Halogendisilane $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Br}$ [44] und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Br}_2$ [45, 46] wurde die präparativ äusserst einfache Methode der Halogendealkylierung [47] auf das Reaktandensystem Acetylbromid/Aluminiumtribromid/Hexamethyldisilan übertragen.

1-Brom-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan und 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetramethyldisilan

Eine Suspension gleicher molarer Anteile von Aluminiumtribromid und Hexamethyldisilan wird unter kräftigem Rühren bei 0°C innerhalb von 15 Min. mit der nahezu äqui- bzw. doppelmolaren Menge an Acetylbromid versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Zweiphasengemisch (Bromdisilan/Aceton—Aluminiumtribromid-Addukt) 1 Std. bei 40°C gerührt und anschliessend die Siliciumkomponente i. Vak. in eine gekühlte Vorlage abgezogen. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung destilliert bzw. sublimiert.

Unter den genannten Bedingungen werden aus 6.75 g (46.10 mmol.) $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$, 12.35 g (46.30 mmol.) AlBr_3 und 5.86 g (47.66 mmol.) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 6.42 g (65.91%) $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Br}$ (Sdp.: 148-149°C/160 mm Hg) aus 9.02 g (61.60 mmol.) $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$, 32.75 g (122.78 mmol.) AlBr_3 und 16.00 g (130.12 mmol.) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 13.52 g (79.47%) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Br}_2$ (Subl.-P. 70-72°C/10⁻² mm Hg) erhalten.

Disilanyl-Übergangsmetallkomplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Eine Suspension des trocken Metallats in

TABELLE 5

ANSÄTZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER DISILANYL-KOMPLEXE I-XI

Metallat		Halogendisilan		Reakt.- dauer in Tagen	Komplex	Produkt	
(g)	(mmol)	(g)	(mmol)			(mg)	(%)
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Br}$		8	I	333	17.00
1.32	5.89	2.49	11.79				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$		5	IV	719	38.68
1.18	5.27	1.97	10.5				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Br}$		12	II ^a	667	19.70
2.41	8.99	3.80	18.0				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$		10	V	1292	45.23
1.93	7.20	2.69	14.37				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Br}_2$		10	VI	959	52.00
1.12	4.18	2.30	8.33				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_5\text{SiCl}$		6	III	1310	69.32
1.45	4.07	1.35	8.09				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$		5	VII	1777	55.39
2.36	6.63	1.24	6.62				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Br}_2$		5	VIII	916	56.21
2.48	6.97	0.85	3.08				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$		3	IX	1500	71.76
1.29	6.45	1.29	6.89				
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Br}_2$		2	X	1430	75.57
1.25	6.25	1.40	5.07				
2.73 ^b	13.65	1.88	6.82	3	XI	1601	49.92
1.82	9.10	2.17	VII 4.48	28	XI	584	35.42

^a Produkt nicht analytisch rein erhältlich ^b Reakt.-Temp. 50°C.

50–100 ml Cyclohexan wird mit der angegebenen Menge an Halogendisilan versetzt und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur mehrere Tage intensiv gerührt. Es wird von unumgesetztem Carbonylmetallat sowie gebildetem Natriumhalogenid abfiltriert und die klare, zunächst tieffarbige Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Das anfallende, kristalline Material wird mehrmals mit kleinen Portionen (ca. 5 ml) n-Pentan extrahiert (Abtrennung der Zweikernkomplexe $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}]_2$) und die so gewonnene Lösung konzentriert. Die Disilanylkomplexe werden ausgefroren (-78°C), abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet. Bei Bedarf können die stabileren Vertreter (W, Fe) noch zusätzlich aus Cyclohexan umkristallisiert werden (Tabellen 5 und 6).

1-Tri(di)carbonyl(π -cyclopentadienyl)metall-2-fluoro-1,1,2,2-tetramethyldisilane

Zu einer Lösung des Chlordisilanyl-Komplexes in Benzol wird bei 60°C und intensivstem Rühren portionsweise die berechnete Menge an Fluorierungsagens gegeben. Unter heftigem Schäumen wird BF_3 freigesetzt, gleichzeitig entsteht ein tiefbrauner Niederschlag von AgCl . Sofern erforderlich (NMR-spektroskopische Kontrolle), wird bis zur vollständigen Fluorierung weiteres AgBF_4 zugesetzt. Danach wird die heisse Reaktionslösung schnell filtriert, man entfernt die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und reinigt den viskosen Rückstand bei reduziertem Druck destillativ.

TABELLE 6

SUMMENFORMEL, MOLGEWICHTE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I-X UND XII-XIV

	Summenformel	Molgewichte ^a		Analytische Daten, gef. (ber.) (%)		
		gef./(ber.)	C	H	Halogen	
(I)	C ₁₃ H ₂₀ CrO ₃ Si ₂	332 (332.47)	46.85 (46.96)	6.25 (6.06)		
(II)	C ₁₃ H ₂₀ MoO ₃ Si ₂	378 (376.41)	40.12 (41.48)	4.24 (5.36)		
(III)	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ Si ₂ W	464 (464.32)	32.58 (33.63)	4.81 (4.34)		
(IV)	C ₁₂ H ₁₇ ClCrO ₃ Si ₂	352 (352.89)	40.27 (40.84)	4.53 (4.86)		10.57 (10.05)
(V)	C ₁₂ H ₁₇ ClMoO ₃ Si ₂	398 (396.83)	36.69 (36.32)	4.17 (4.32)		8.82 (8.93)
(VI)	C ₁₂ H ₁₇ BrMoO ₃ Si ₂	442 (441.29)	32.27 (32.66)	3.54 (3.88)		17.74 (18.11)
(VII)	C ₁₂ H ₁₇ ClO ₃ Si ₂ W	484 (484.74)	29.52 (29.73)	3.62 (3.54)		7.09 (7.31)
(VIII)	C ₁₂ H ₁₇ BrO ₃ Si ₂ W	528 (529.20)	27.85 (27.24)	3.07 (3.24)		14.87 (15.10)
(IX)	C ₁₁ H ₁₇ ClFeO ₂ Si ₂	328 (328.73)	40.30 (40.19)	4.99 (5.21)		10.71 (10.78)
(X)	C ₁₁ H ₁₇ BrFeO ₂ Si ₂	372 (373.18)	36.10 (35.40)	5.04 (4.59)		20.73 (21.41)
(XII)	C ₁₂ H ₁₇ FMoO ₃ Si ₂	382 (380.37)	37.59 (37.89)	4.69 (4.50)		4.53 (4.99)
(XIII)	C ₁₂ H ₁₇ FO ₃ Si ₂ W	468 (468.28)	30.72 (30.78)	3.47 (3.66)		4.24 (4.06)
(XIV)	C ₁₁ H ₁₇ FFeO ₂ Si ₂	312 (312.27)	42.44 (42.31)	5.50 (5.49)		6.93 (6.08)

^a Molgewichte massenspektroskopisch bestimmt.*Umsetzung von III mit Trimethylmethylenphosphoran bzw. Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran*

Zu einer Lösung von 725 mg (1.56 mmol.) bzw. 839 mg (1.81 mmol.) von III in 40 ml Äther werden unter Rühren langsam zwei Äquivalente Phosphoran [282 mg (3.13 mmol.) (CH₃)₃PCH₂ bzw. 587 mg (3.55 mmol.) (CH₃)₃PCHSi(CH₃)₃], gelöst in ca 10 ml des gleichen Solvens, zugetropft, wobei unmittelbar ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Es wird noch 20 bzw. 40 Stdn. im verschlossenen Kolben gerührt, das feste Reaktionsprodukt abgefrittet (632 mg [(CH₃)₄P][W(CO)₃-π-C₅H₅] bzw. 862 mg [(CH₃)₃PCH₂Si(CH₃)₃][W(CO)₃-π-C₅H₅]) und das orangegelbe Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der flüssige Rückstand wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 299 mg (86.5%) (CH₃)₃PCHSi₂(CH₃)₅ bzw. 500 mg Gemisch silyl/disilanyl-substituierter Ylide (96.4% bezogen auf eine Übertragung der Disilanyleinheit).

1-Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)eisen-2-dimethylsulfoxmethylen-1,1,2,2-tetramethyldisilan(XV)

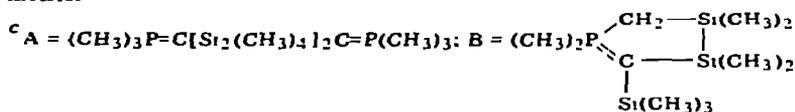
950 mg (2.89 mmol.) einer ätherischen Lösung von IX werden unter Rühren bei Raumtemp. mit der doppelmolaren Menge von Dimethylsulfoxmethylen, 562 mg (6.10 mmol.) gelöst in einem Äther/Benzolgemisch, versetzt. Es wird

TABELLE 7

UMSETZUNG VON XIII, IX UND XIV

	Komplex		Ausgangsyldid		Ylidisches Produkt ^{a, b}	
	(mg)	(mmol.)	(mg)	(mmol.)	(mg)	(%)
XIII	1056	2.26	(CH ₃) ₃ PCH ₂	407	4.52	A ^c 293 45.7
IX	1038	3.16	(CH ₃) ₃ PCHSi(CH ₃) ₃	1023	6.19	B ^{c, d} 122 21.4
XIV	774	2.48	(CH ₃) ₃ PCHSi(CH ₃) ₃	804	4.86	B 313 69.8

^a In allen Fällen werden entsprechende Mengen der den Ausgangsyldiden korrespondierenden Phosphoniummetallate erhalten. ^b Ausbeuten bezogen auf die ylidische Komponente unter Berücksichtigung der Stochiometrie.



^d Zusätzlich isoliertes Reaktionsprodukt: XI (342 mg).

von ausgefallenem [(CH₃)₃SO]Cl abgefrittet (252 mg), anschliessend das Solvens i. Vak. abgezogen und die ölige, rotbraune Masse ([Fe(CO)₂-π-C₅H₅]₂-Verunreinigung) mit Pentan mehrmals extrahiert. XV fällt beim Ausfrieren (-78°C) des Extraktes als gelbes Öl an, 724 mg (65.2%); Schmp. 12-13°C (Gef.: C, 25.42; H, 5.36%; Mol.-Masse 384 (massenspekt.). C₁₄H₂₄FeO₃SSi₂ ber.: C, 26.01; H, 6.29%; Mol.-Masse 384.43). IR-Spektrum (Cyclohexan) ν(CO): 2000, 1898 cm⁻¹. ¹H-NMR-Spektrum (Benzol, TMS ext., 60 MHz): δ(C₅H₅) - 231 H₂s (5H); δ(CH₃S) - 114 s (6H); δ(CH) - 70.6 s (1H); δ[Si(CH₃)₂M] - 9.6 s (6H); δ[Si(CH₃)₂] 2 s (6H).

Umsetzung von IX und XIV mit Trimethyl(trimethylsilylmethylen)-phosphoran bzw. XIII mit Trimethylmethylenphosphoran

Eine ätherische Ylidlösung wird zum Disilanylkomplex im gleichen Solvens getropft. Der anfallende Niederschlag (Phosphonium-carbonylmetall) wird nach weiterem Rühren (3-5 Tage) abgefrittet, die Lösung i. Vak. konzentriert und die verbleibende dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit nach Extraktion mit Pentan der frakt. Destillation unterworfen (Tabelle 7).

Dank

Den Herren Prof. Dr. H. Schmidbaur und Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn C.P. Kneis für die Aufnahme der ¹⁹F-NMR-Spektren. Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Chemikalienspenden der Firma Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.

Literatur

- 1 W. Malisch, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Malisch, J. Organometal. Chem., 31 (1972) C28.
- 3 C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, Advan. Organometal. Chem., 11 (1973) 253.
- 4 H. Ang und P.T. Lau, Organometal. Chem. Rev. Sect. A, 8 (1972) 235.

- 5 J.S. Cradock, E.A.V. Ebsworth und M. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 22.
- 6 L. Manojlavic-Muir, K.W. Muir und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 447.
- 7 A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, R.N.F. Simpson, B.J. Aylett und J.A. Campbell, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 279.
- 8 K. Emerson, R.R. Ireland und W.T. Robinson, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 436.
- 9 W.T. Robinson und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1208.
- 10 A.P. Hagen und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 686.
- 11 F.E. Saalfeld, M.V. McDowell, A.P. Hagen und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1665.
- 12 R. Ugo, S. Cenini und F. Bonati, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 451.
- 13 F.E. Saalfeld, M.V. McDowell und A.G. MacDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2324.
- 14 K.W. Muir, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2663.
- 15 B.K. Nicholson, J. Simpson und W.T. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 403.
- 16 C. Windus, S. Sujishi und W.P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1951.
- 17 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979.
- 18 W. Malisch und P. Panster, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C5.
- 19 W. Malisch, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 235.
- 20 R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 21 R.B. King, K.H. Pannell, C.R. Bennett und M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 327.
- 22 B.K. Nicholson und J. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C29.
- 23 R.B. King und M. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 311.
- 24 A.D. Craig, J.V. Uranovitch und A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc.*, (1962) 548.
- 25 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 26 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 27 T.J. Marks und A.M. Seyam, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C62.
- 28 W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C15.
- 29 H. Schmidbaur und W. Vornberger, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3173.
- 30 W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) C15.
- 31 H. Schmidbaur und K.H. Mutschke, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1226.
- 32 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2835.
- 33 S.G. Frankiss, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3419.
- 34 R.B. Robinson, F.E. Brinckmann und T.D. Coyle, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 124.
- 35 W. Jetz und W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2775.
- 36 C.S. Cundy und M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C72.
- 37 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5335.
- 38 E.J. Corey und M. Chaikovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1353.
- 39 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 595.
- 40 N.E. Miller, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1458.
- 41 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1032.
- 42 H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5493.
- 43 E.O. Fischer und R. Böttcher, *Z. Naturforsch. B.*, 10 (1955) 600.
- 44 V.G. Stolberg, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2798.
- 45 M. Ishikawa, M. Kumada und H. Sakurai, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 63.
- 46 M. Kumada, M. Ishikawa und B. Murai, *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect.*, 66 (1963) 637, *Chem. Abstr.* 59 (1963) 15303.
- 47 M. Kumada, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 167.