

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$

GÜNTER SCHMID und HANS-JOACHIM BALK

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 6. Mai 1974)

### Summary

The synthesis of  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$  from  $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$  and  $\text{AlCl}_3$  is described. The mass spectrum indicates that in the gas phase besides the trimeric compound the dimeric  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_2$  and the monomeric silylene complex  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2$  possibly exist also. The Mössbauer spectrum shows the presence of two different iron atoms. A mixture of isomers is supposed.

### Zusammenfassung

Die Darstellung von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$  aus  $[\text{Ät}_4\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$  und  $\text{AlCl}_3$  wird beschrieben. Das Massenspektrum deutet an, dass in der Gasphase neben der trimeren Verbindung möglicherweise auch das dimere  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_2$  und der monomere Silylenkomplex  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2$  existieren. Das Mössbauer-Spektrum zeigt die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Eisenatome. Es wird ein Isomeren-gemisch vermutet.

---

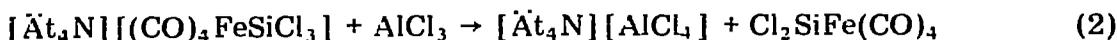
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Silylen-gruppen  $\text{SiX}_2$  als Komplexliganden studierten wir das Reaktionsverhalten von  $[\text{Ät}_4\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$  [1] gegenüber chloridabstrahierenden Lewis-Säuren. Nach der allgemeinen Gl. 1 hofften wir, zum Dichlorsilylen-tetracarbonyleisen(0) zu

$$[\text{Ät}_4\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3] + \text{S} \rightarrow [\text{Ät}_4\text{N}][\text{ClS}] + \text{Cl}_2\text{SiFe}(\text{CO})_4 \quad (1)$$

(S = Lewis-Säure)

gelangen. Erfahrungsgemäss liegen Dihalogensilylen-Komplexe jedoch nicht monomer vor, wie wir am Beispiel des  $[(\text{CO})_2\text{WSiJ}_2]_2$  zeigen konnten [2]. Dort postulierten wir eine Dimerisierung über J-Brücken zwischen den Si-Atomen, die zur Erhöhung der Koordinationszahl am Silicium führt. Das Bestreben, die Koordinationszahl zu erhöhen wird in Germylen-, Stannylen- und Plumblylen-Komplexen [3, 4] ebenso beobachtet wie in dem eine  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Gruppierung enthalten-

den  $[(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{NAl})\text{FeBr}_2]_2$  [5]. Aus diesem Grund galt unser Interesse insbesondere dem weiteren Verhalten des nach (1) gebildeten "Cl<sub>2</sub>SiFe(CO)<sub>4</sub>". Als Lewis-Säuren S verwendeten wir zunächst SbCl<sub>3</sub> und SbCl<sub>5</sub>, beobachteten jedoch keinen der Gl. 1 entsprechenden Reaktionsablauf. Dagegen lieferte AlCl<sub>3</sub> neben  $[\text{Ät}_4\text{N}][\text{AlCl}_4]$  eine Verbindung der Zusammensetzung Cl<sub>2</sub>SiFe(CO)<sub>4</sub> (Gl. 2) die in Form orangefarbener Kristalle aus Pentan auskristallisiert. Wie das



osmometrisch in Benzol und massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht zeigt, liegt die Verbindung überraschenderweise trimer vor. Während dimere Komplexe vom Typ  $[(\text{CO})_4\text{FeSiR}_2]_2$  als über Fe—Si—Fe-verbrückte Verbindungen bekannt sind [6], ist uns eine trimere Einheit  $[(\text{CO})_4\text{FeSiX}_2]_3$  aus der Literatur nicht bekannt.

## Spektrale Untersuchungen

### IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von  $[\text{Cl}_2\text{SiFe(CO)}_4]_3$  zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich nur Banden terminaler CO-Gruppen bei 2120, 2100, 2090, 2060, 2040, 2020 und 2005 cm<sup>-1</sup>. Zwei Schwingungen bei 550 und 540 cm<sup>-1</sup> sind wohl den SiCl<sub>2</sub>-Gruppierungen zuzuordnen. Aus der Lage und Anzahl der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen lassen sich keine Rückschlüsse auf die Bindungs- und Strukturverhältnisse ableiten. Die Abwesenheit brückenständiger Carbonylgruppen schliesst jedoch eine Trimerisierung über CO-Gruppen aus.

### Massenspektrum

In den Fig. 1, 2 und 3 ist das Massenspektrum von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$ , aufgenommen bei 25 und 60°C (Probentemperatur) sowie 70 eV, wiedergegeben. Die abgebildeten Ausschnitte richten sich nach den zugeordneten Abbaureihen.

Die grösste registrierte Masse (800 m/e) steht in Übereinstimmung mit dem berechneten Molekulargewicht von 800.64 und bestätigt den trimeren Charakter der Verbindung, der sich auch aus dem kryoskopisch in Benzol ermittelten Molekulargewicht von 782 ergab. Auf die genaue Auswertung des Spektrums unterhalb der Massenzahl 100 m/e wurde verzichtet. Oberhalb der Massenzahl 100 m/e findet sich mit höchster Intensität ein Peak mit der Massenzahl 394 m/e. Dieser wird dem Abbauprodukt  $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{SiCl}_2)_2^+$  zugeordnet. Alle weiteren Intensitätsangaben beziehen sich auf diesen Peak.

### Abbaureihe von $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3^+$ (Fig. 1)

Der Peak des Molekülions findet sich bei 800 m/e mit einer Intensität von 0.6%. Die durch schrittweisen CO-Verlust daraus erzeugten Fragment-Ionen werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Neben der Reihe der dreikernigen Komplex-Ionen werden auch zwei- und einkernige Ionenserien beobachtet. Die Entstehung der Ionen  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_2^+$  und  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2^+$  kann durch elektronenstoss-induzierte Eliminierung von einer bzw. von zwei  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2$ -Einheiten aus dem dreikernigen Molekül-Ion erklärt werden. Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass bereits vor der Ionisation bei der Verdampfung der Probe oder in der Gasphase partielle thermische Disso-

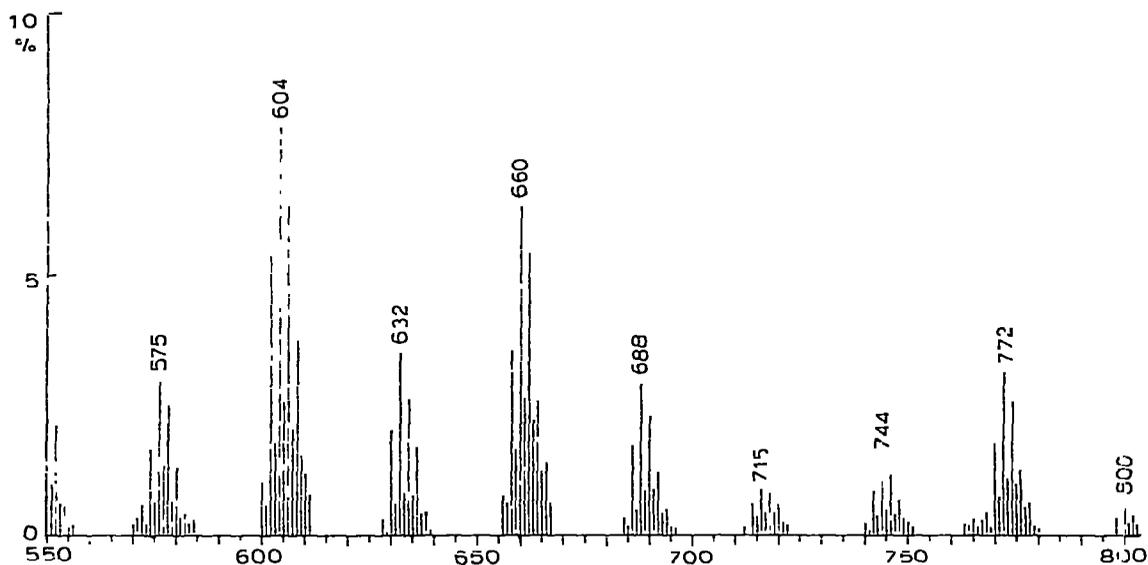


Fig. 1. Ausschnitt aus dem Massenspektrum von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3^+$ . Abbaureihe von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3^+$ . In der Figur sind nur die intensivsten Signale gekennzeichnet.

ziation unter Bildung des zwei- und des einkernigen Neutralkomplexes einsetzt. Ein Vorliegen von dimerem oder monomerem  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2$  bereits in der kristallinen Probe ist dagegen mit dem kryoskopisch ermittelten Molekulargewicht unvereinbar.

#### Abbaureihe von $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_2^+$ (Fig. 2, Tabelle 2)

Der Peak des  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_2^+$  findet sich bei  $534\text{ m/e}$  mit einer Intensität von 4,7%. Es lassen sich zwei Abbaureihen zuordnen. Die erste Abbaureihe ergibt

TABELLE 1  
ZUORDNUNG DER ABBAUPRODUKTE VON  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3^+$

Gef. <sup>a</sup> ( <i>m/e</i> )	Int. (%)	Zuordnung	Ber. <sup>b</sup>
798	0.6	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_{12}^+$	798
770	3.1	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_{11}^+$	770
742	1.5	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_{10}^+$	742
714	0.9	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_9^+$	714
686	2.9	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_8^+$	686
658	6.3	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_7^+$	658
630	3.5	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_6^+$	630
602	7.8	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_5^+$	602
574	2.9	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_4^+$	574
546	5.6	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_3^+$	546
518	3.0	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})_2^+$	518
490	3.7	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3(\text{CO})^+$	490
462	5.6	$\text{Fe}_3(\text{SiCl}_2)_3^+$	462

<sup>a</sup> Diese gefundenen Werte beziehen sich auf die Signale, die durch Kombination der häufigsten Isotope erhalten werden. <sup>b</sup> Berechnete Werte für die Isotope mit maximaler Häufigkeit.

TABELLE 2  
FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2\text{J}_2$

Gef. a	Int. (%)	-CO		Zuordnung		-Cl		ber. 532 b
		Int. (%)	ber. b	Zuordnung	Gef.	Int. (%)	Zuordnung	
504	85.1			$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_7^+$	497	15.3	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_8^+$	497
476	45.1		476	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_6^+$	469	6.0	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_7^+$	469
448	63.8		448	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_5^+$	441	3.4	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_6^+$	441
420	87.7		420	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_4^+$	413	4.1	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_5^+$	413
392	100.0		392	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_3^+$	386	4.9	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_4^+$	386
364	46.3		364	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_2^+$	357	4.1	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_3^+$	357
336	53.7		336	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{CO})_1^+$	329	6.0	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_2^+$	329
308	88.8		308	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2^+$	301	5.2	$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})(\text{CO})_1^+$	301
				-Cl				
				-CO				
				Zuordnung		ber.		
				$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})^+$		273		16.4
				$\text{Fe}_2(\text{SiCl})_2$		238		21.2
				$\text{Fe}_2(\text{SiCl})\text{Si}^+$		203		8.2
				$\text{Fe}_2\text{Si}_2^+$		168		10.1
				$\text{Fe}_2\text{Si}^+$		140		12.7
				$\text{Fe}_2^+$		112		66.8

Für Fußnote a und b siehe Tabelle 1.

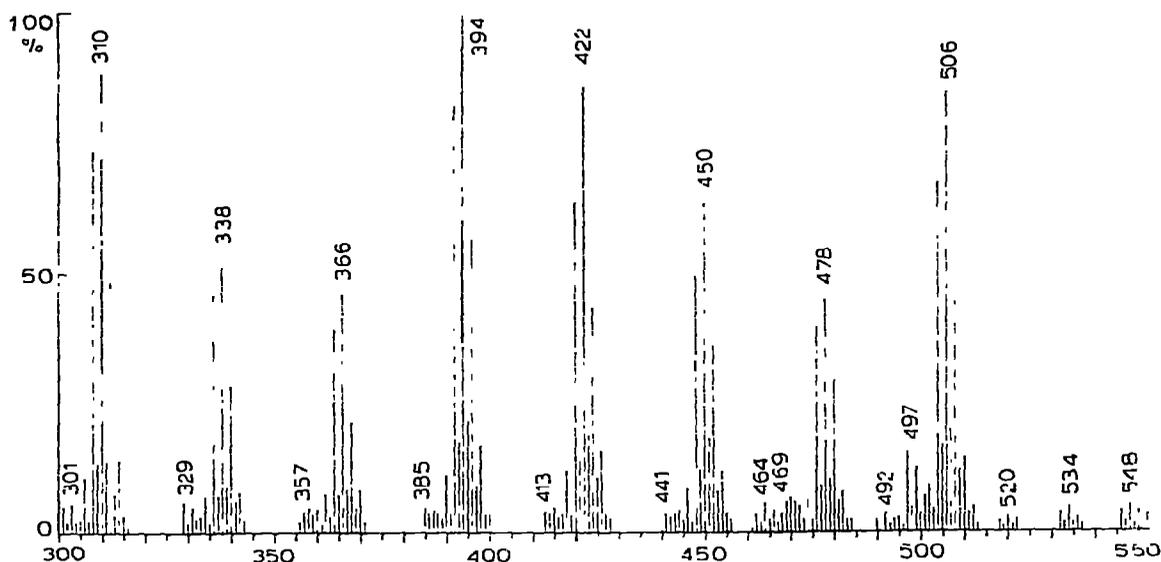


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$ . Abbaureihe von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_2^+$ . In der Figur sind nur die intensivsten Signale gekennzeichnet.

sich aus der schrittweisen CO-Abspaltung unter Erhalt des  $(\text{FeSiCl}_2)_2$ -Gerüsts, während bei der zweiten Abbaureihe als Primärschritt ein Cl-Atom abgespalten wird und die weiteren Fragmente sich aus dem schrittweisen CO-Verlust ergeben. Beide Abbaureihen enden beim  $\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})^+$ -Ion, das unter weiterer Halogen- und Siliciumabspaltung zum  $\text{Fe}_2^+$ -Ion zerfällt.

#### Abbaureihe von $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2^+$ (Fig. 3, Tabelle 3)

Der Peak des monomeren Dichlorsilylen-tetracarbonyl-eisen-Ions findet sich

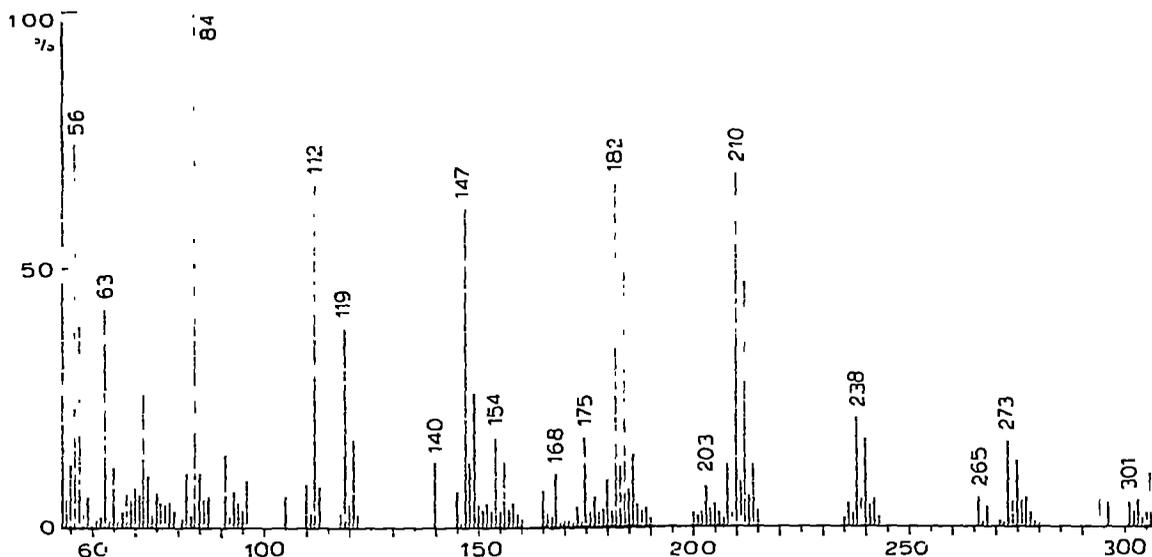


Fig. 3. Ausschnitt aus dem Massenspektrum von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$ . Abbaureihe von  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2^+$ . In der Figur sind nur die intensivsten Signale gekennzeichnet.

TABELLE 3

FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON  $(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2^+$ 

Zuordnung	ber.	Int. (%)
$(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2^+$	266	6.3
$(\text{CO})_3\text{FeSiCl}_2^+$	238	21.2

Zuordnung	ber.	Int. (%)	Zuordnung	ber.	Int. (%)
$(\text{CO})_2\text{FeSiCl}_2^+$	210	68.7	$(\text{CO})_3\text{FeSiCl}^+$	203	8.2
$(\text{CO})\text{FeSiCl}_2^+$	182	67.2	$(\text{CO})_2\text{FeSiCl}^+$	175	17.1
$\text{FeSiCl}_2^+$	154	17.5	$(\text{CO})\text{FeSiCl}^+$	147	62.0

Zuordnung	ber.	Int. (%)
$\text{FeSiCl}^+$	119	39.2
$\text{FeSi}^+$	84	122.4
$\text{Fe}^+$	56	74.6

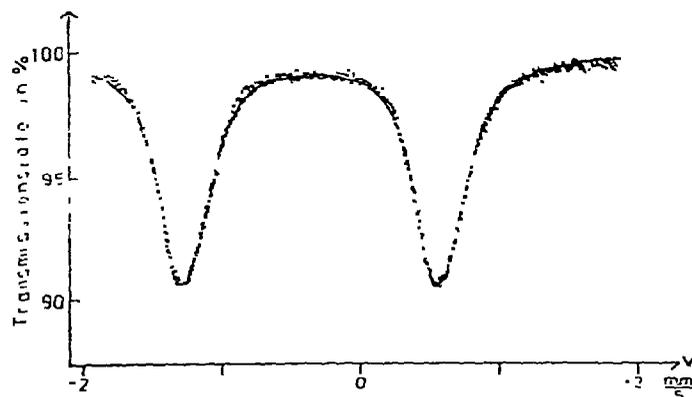
bei der Massenzahl 266  $m/e$  mit einer Intensität von 6.3%. Der Abbau wird geprägt durch die schrittweise CO-Abspaltung bis zum  $\text{FeSiCl}_2^+$ -Ion. Mit geringerer Intensität tritt eine weitere Abbaureihe auf, die sich durch Abspaltung eines Cl-Atoms von  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SiCl}_2^+$  ergibt.

**Mössbauer-Spektren**

Das Mössbauer-Spektrum von  $[\text{Cl}_2\text{SiFe}(\text{CO})_4]_3$  und vergleichsweise dasjenige von  $[\text{Ät}_3\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$  wurden bei einer Absorbertemperatur von  $T = 78 \text{ K}$  gegen eine  $^{57}\text{CoPd}$ -Quelle aufgenommen.

Die Fig. 4 und 5 zeigen die Spektren der beiden Komplexe.

In Tabelle 4 sind die gemessenen Isomerieverschiebungen und Quadropolaufspaltungen zusammen mit den Daten vergleichbarer Eisenkomplexe zusammengestellt.

Fig. 4. Mössbauerspektrum von  $[\text{Ät}_3\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$ .

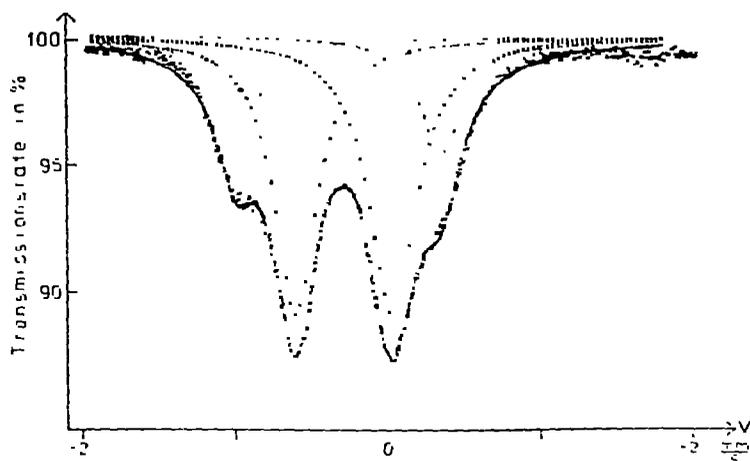


Fig. 5. Mössbauerspektrum von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$ .

Während die regelmässige trigonal-bipyramidale Geometrie des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  eine Quadrupolaufspaltung von 2.57 mm/sec bewirkt, wird die deutlich verringerte Aufspaltung in den ebenfalls fünffach koordinierten komplexen Anionen  $[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  auf eine starke tetragonale Verzerrung zurückgeführt. Hierzu kann man auch das Anion  $[(\text{CO})_4\text{FeSnCl}_3]^-$  zählen, das mit  $\Delta E^Q = 1.84$  mm/sec einen ähnlichen Wert aufweist. Sechsfach koordinierte  $\text{Fe}(\text{II})$ -Verbindungen weisen sehr viel geringere Quadrupolaufspaltungen auf. Beispiele sind  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{SnCl}_3$  mit  $\Delta E^Q = 0.64$  und  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{SbPh}_3)(\text{Cl})\text{SnCl}_3$  mit  $\Delta E^Q = 0.48$  mm/sec.

Das Spektrum von  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$  zeigt zwei Eisensorten mit unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung, wobei unseres Erachtens  $\text{Fe}^{\text{I}}$  eine ähnliche tetragonale Verzerrung nahelegen dürfte wie für  $[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]^-$  oder  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  und bei  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit  $\Delta E^Q = 0.644$  mm/sec eindeutig sechsfach koordiniertes Eisen vorliegt.

TABELLE 4

MÖSSBAUER-DATEN VON  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$ ,  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2][\text{At}_4\text{N}]$  UND EINIGEN FÜNF- UND SECHSFACH-KOORDINIERTEN EISENKOMPLEXEN GEGEN NATRIUMPRUSSIAT

Verbindung	T (°C)	$\delta$ (mm/sec)	$\Delta E^Q$ (mm/sec)	Flächenverhältnis
$[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$	-195 - 73	$\text{Fe}^{\text{I}}$ 0.110	1.334	$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ 2.36
	-195 - 73	$\text{Fe}^{\text{II}}$ 0.145	0.644	$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ 2.32
$[\text{At}_4\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]$	-195	0.08	1.84	
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-168	0.17	2.57 [7]	
$\text{K}[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$	-168	0.17	1.38 [7]	
$[\text{At}_4\text{N}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$	22	0.09	1.36 [7]	
$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{SnCl}_3$	-195	0.19	0.64 [8]	
$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{SbPh}_3)(\text{Cl})\text{SnCl}_3$	-195	0.14	0.48 [8]	

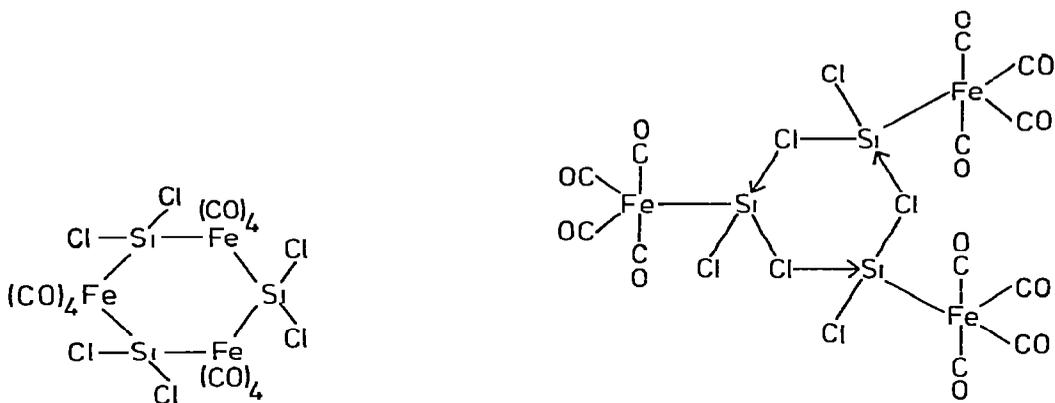


Fig. 6a und 6b. Strukturmöglichkeiten für  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$ .

Das nicht geradzahlige, temperaturunabhängige Flächenverhältnis der Resonanzlinien von  $\text{Fe}^{II}$  und  $\text{Fe}^I$  lässt sich mit einer einheitlichen Verbindung nicht in Einklang bringen. Die analytische Einheitlichkeit der Substanz legt deshalb ein Gemisch isomerer Komplexe nahe, die unterschiedlich gebundene Eisenatome enthalten.

Diesen Bedingungen können zwei Strukturen gerecht werden, die in Fig. 6a und 6b wiedergegeben sind, wobei in 6a sechsfach und in 6b fünffach koordiniertes Eisen vorliegt, das über Cl-Atome verbrückte Silylengruppen enthält.

Andere Strukturen sind jedoch durchaus möglich. Eine Trennung in einheitliche Verbindungen gelang bisher nicht. Unter Umständen könnte in Lösung auch ein Gleichgewicht beider Formen vorliegen.

## Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, Herrn Dr. J. Pebler danken wir für die Aufnahme der Mössbauer-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Das Massenspektrum wurde mit einem doppelfokussierenden Gerät der Firma Varian Typ 711 aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Gitterspektrometer Perkin—Elmer 457. Die für die Aufnahme der Mössbauer-Spektren verwendete Apparatur ist in der Literatur beschrieben [9].

Verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch sorgfältig getrocknet und frisch destilliert sowie stickstoffgesättigt eingesetzt.

Die Analysen führte die Analytische Abteilung des Fachbereiches Chemie der Universität Marburg durch.

## Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$

3.00 g  $[\text{Ät}_3\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$  wurden mit 1.02 g  $\text{AlCl}_3$  in 70 ml Pentan drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich orange-gelb. Un-

gelöstes  $[\text{Ät}_3\text{N}][(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_3]$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $[\text{Ät}_3\text{N}][\text{AlCl}_4]$  wurden abgefrittet, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Ölpumpen-Vakuum getrocknet (2.49 g). Die orangegelbe Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt. Zurück blieb ein pulveriger orangegelber Rückstand (1.22 g). Dieser wurde zur Reinigung in 50 ml Pentan aufgenommen (klare gelbe Lösung) und unter Rühren auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dabei fiel gelbes  $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2]_3$  aus, das abgefrittet und im Ölpumpen-Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.85 g (45.96% d. Th.). (Gef.: C, 18.00; Cl, 26.57; Fe, 20.93.  $\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Si}_3$  ber.: C, 18.65; Cl, 26.4; Fe, 20.5%. Molekulargewicht, kryoskopisch in Benzol gef.: 782; massenspektroskopisch gef.: 800; ber. 800.64).

## Literatur

- 1 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1647
- 2 G. Schmid und R. Boese, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3306.
- 3 T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 7090.
- 4 T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 769
- 5 W. Petz und G. Schmid, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 321.
- 6 W. Jetz und W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 2773.
- 7 Th. Kruck und R. Kobelt, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3772.
- 8 T. Takano, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46** (1973) 522.
- 9 J. Pebler und K. Dehncke, *Z. Naturforsch. B*, **26** (1971) 747.