

## METALLCARBONYLKOMPLEXE MIT MEHRZÄHNIGEN RINGFÖRMIGEN LIGANDEN.

### II\*. CHELATVERBINDUNGEN UND GEMISCHT SUBSTITUIERTE KOMPLEXE DES *s*-TRITHIANS UND VERWANDTER VERBINDUNGEN

W.A. SCHENK und M. SCHMIDT\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D 87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. März 1975)

#### Summary

The polydentate cyclic sulfur compounds  $\beta$ -2,4,6-trimethyl-*s*-trithiane and 1,3,5,7-tetrathiacyclooctane form the chelate complexes  $(\text{CH}_3\text{CHS})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) and  $(\text{CH}_2\text{S})_4\text{Mo}(\text{CO})_4$ . The mixed, substituted compounds  $(\text{RCHS})_3(\text{bipyMo}(\text{CO})_3)_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) and  $(\text{CH}_2\text{S})_4(\text{bipyMo}(\text{CO})_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) contain the sulfur ligand *cis* to the coordinated 2,2'-bipyridine. The chemical and spectroscopic properties of the new compounds are described.

#### Zusammenfassung

Die mehrzähligen ringförmigen Schwefelliganden  $\beta$ -2,4,6-Trimethyl-*s*-trithian und 1,3,5,7-Tetrathiacyclooktan bilden die Chelatkomplexe  $(\text{CH}_3\text{CHS})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) und  $(\text{CH}_2\text{S})_4\text{Mo}(\text{CO})_4$ . Die gemischt substituierten Verbindungen  $(\text{RCHS})_3(\text{bipyMo}(\text{CO})_3)_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) und  $(\text{CH}_2\text{S})_4(\text{bipyMo}(\text{CO})_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) enthalten den Schwefelliganden in *cis*-Stellung zum 2,2'-Bipyridin. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben.

#### Einführung

Die ringförmigen Schwefelverbindungen  $(\text{RCHS})_n$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, n = 3; \text{R} = \text{H}, n = 4$ ) hatten sich in den Komplexen  $(\text{RCHS})_n\text{M}(\text{CO})_5$  als relativ gute  $\pi$ -Ak-

\* Für Teil I siehe Ref. 1.

zeptoren erwiesen [1]. Danach sollte es möglich sein, weitere CO-Gruppen am Metallatom gegen andere Lewis-Basen auszutauschen, entweder unter Einbeziehung noch unbesetzter Donorfunktionen der potentiell mehrzähligen Schwefelliganden, oder durch Einführung neuer Liganden, z.B. 2,2'-Bipyridin.

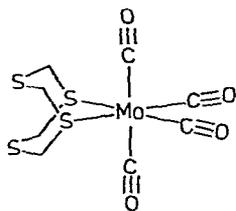
## Ergebnisse

### Chelatkomplexe

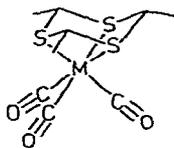
1,3,5,7-Tetrathiacyclooktan reagiert bereits bei 20°C mit Norbornadien-tetracarbonylmolybdän. Das Produkt, Tetrathiacyclooktan-tetracarbonylmolybdän (I) kristallisiert in gelben Prismen, ist luftstabil, unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und  $\text{CCl}_4$ , löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Äthern, Chloroform und Methylenchlorid. In Lösung ist I monomer, mit den Lewis-Basen Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder 2,2'-Bipyridin reagiert es schon bei 20°C glatt zu den bekannten *cis*-Tetracarbonylkomplexen dieser Liganden.

Im Infrarotspektrum zeigt I die für einen *cis*-Tetracarbonylkomplex typischen vier CO-Valenzschwingungsabsorptionen bei  $2025.5\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^{(2)}$ ),  $1930.5\text{ cm}^{-1}$  (s,  $A_1^{(1)}$ ),  $1898.5\text{ cm}^{-1}$  (s,  $B_1$ ) und  $1872.0\text{ cm}^{-1}$  (m,  $B_2$ ) (in Chloroform). Die Zuordnung erfolgte in Analogie zu bekannten *cis*- $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexen [2].

Das Protonenresonanzspektrum von I besteht bei 30°C aus nur einem scharfen Signal bei 3.25 ppm (in Toluol- $d_8$ , internes TMS). Das Metallatom ist demnach mit zwei Schwefelatomen in 1,5-Stellung am Ring verknüpft, wobei zwei sechsgliedrige Chelatringe mit der gemeinsamen Einheit S—Mo—S entstehen. Sechsring-Chelate nehmen im allgemeinen eine Sesselkonformation ein, erkennbar an der zumindest bei tiefer Temperatur auftretenden Nichtäquivalenz der axialen und äquatorialen Methylenprotonen [3]. Tatsächlich findet man im NMR-Spektrum von I schon bei  $-30^\circ\text{C}$  eine deutliche Verbreiterung der Resonanzlinie. Die Koaleszenztemperatur liegt bei ca.  $-50^\circ\text{C}$ , bei weiterer Abkühlung findet man eine Aufspaltung in zwei Signalgruppen bei 2.3 und 3.3 ppm. Bei  $-80^\circ\text{C}$  schliesslich lässt sich die für ein AB-System typische Strukturierung erkennen.



(I)



(II) M = Cr

(III) M = Mo

$\beta$ -2,4,6-Trimethyl-s-trithian-tricarbonylchrom (II) erhält man aus Trimethyl-s-trithian und Trisdioxan-bis(tricarbonylchrom). In diesem Komplex sind alle drei basischen Zentren des Schwefelliganden mit dem Metallatom verknüpft. Die entsprechende Molybdänverbindung III lässt sich aus Trisaceto-

nitril-tricarbonylmolybdän und der Schwefelverbindung in einem Dioxan, THF und Dibutyläther enthaltenden Lösungsmittelgemisch darstellen. II kristallisiert aus THF in rubinroten Säulen, III in gelben Prismen; beide Verbindungen sind löslich in Methylenchlorid oder THF, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Solvenzien. Die Lösungen sind sehr luftempfindlich, auch im kristallinen Zustand können II und III nur für kurze Zeit der normalen Atmosphäre ausgesetzt werden.

Beide Verbindungen besitzen die bei  $C_{3v}$ -Symmetrie zu erwartenden zwei intensiven CO-Valenzschwingungsabsorptionen ( $A_1 + E$ ), sie liegen bei 1938 und 1815  $\text{cm}^{-1}$  für die Cr-Verbindung II und bei 1939 und 1820  $\text{cm}^{-1}$  für die Mo-Verbindung III, (in Methylenchlorid). Mit Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Cycloheptatrien oder Toluol erhält man in glatter Reaktion die entsprechenden *cis*-Tricarbonylkomplexe dieser Liganden, lediglich aus II und Triphenylphosphin entsteht, zweifellos aus sterischen Gründen, *trans*-Bis(triphenylphosphin)-tetracarbonylchrom. Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Liganden Triphenylphosphit reagiert II bei 20°C zu einer Verbindung (IV), die aufgrund der analytischen Daten und der CO-Valenzschwingungsabsorptionen (1988 s, 1910 s  $\text{cm}^{-1}$ , in Hexan) als *fac*-Tris(triphenylphosphit)-tricarbonylchrom identifiziert wurde. Matthews et al. berichteten über eine Verbindung derselben Zusammensetzung und Struktur, die sie aus Durol-tricarbonylchrom und Triphenylphosphit bei 240°C erhalten hatten [4]. Die von diesen Autoren mitgeteilten Eigenschaften (Fp. 126-126.5°C,  $\nu(\text{CO})$  2008w und 1912vs  $\text{cm}^{-1}$ , in  $\text{CCl}_4$ ) stimmen jedoch mit den von uns erhaltenen Daten nicht überein. Das beobachtete Intensitätsverhältnis der beiden CO-Valenzschwingungsabsorptionen ist mit einer *fac*-Struktur ( $C_{3v}$ -Symmetrie) nicht vereinbar. Die hohe Reaktionstemperatur liess vielmehr vermuten, dass jene Autoren das *mer*-Isomere erhalten hatten, das auch im Falle der analogen Molybdänverbindungen thermodynamisch stabiler ist [5]. Für einen *mer*-Tricarbonylkomplex ( $C_{2v}$ -Symmetrie) wären drei infrarotaktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten ( $2A_1 + B_1$ ), wobei die bei höherer Frequenz auftretende symmetrische Streckschwingung der beiden *trans*-ständigen Carbonylgruppen ( $A_1^{(2)}$ ) nach der Theorie der lokalen oszillierenden Dipole nur geringe Intensität besitzen sollte [6].

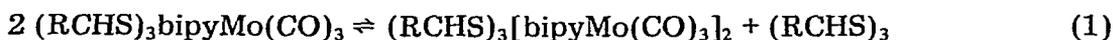
Beim Erwärmen einer Lösung von IV in Methylcyclohexan auf 100°C verschwindet die starke Bande bei 1988  $\text{cm}^{-1}$ , statt dessen tritt eine sehr viel schwächere Absorption bei 2009  $\text{cm}^{-1}$  auf, gleichzeitig wird die Bande bei 1910  $\text{cm}^{-1}$  breiter. Das Produkt dieser Reaktion ist nach Schmelzpunkt (128°C) und Infrarotspektrum (2008w, 1912vs, in  $\text{CCl}_4$ , 2009w, 1922s, 1913s  $\text{cm}^{-1}$ , in Hexan) identisch mit der von Matthews et al. beschriebenen Verbindung; das Auftreten dreier infrarotaktiver CO-Valenzschwingungen im von der Theorie geforderten Intensitätsverhältnis beweist, dass es sich um das *mer*-Isomere handelt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung besteht aus einem  $AB_2$ -System mit dem A-Teil bei 167 ppm und dem  $B_2$ -Teil bei 176 ppm,  $J$  64.5 Hz (in  $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als ext. Standard).

### Gemischt substituierte Komplexe

Verbindungen des Typs  $\text{LbipyMo}(\text{CO})_3$  lassen sich auf zwei Wegen darstellen: durch Substitution einer CO-Gruppe in Bipyridin-tetracarbonylmolybdän [7] oder durch simultane Umsetzung von Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän mit 2,2'-Bipyridin und dem Liganden L [8]. Diese Reaktion verläuft bei

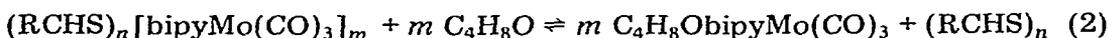
Raumtemperatur und ist deshalb zur Darstellung thermolabiler Komplexe  $\text{LbipyMo}(\text{CO})_3$  besonders geeignet.

Die Umsetzung von 1,3,5,7-Tetrathiacyclooktan mit Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän und 2,2'-Bipyridin im Molverhältnis 1/1/1 in Toluol bei 40°C führt zu der Verbindung  $(\text{CH}_2\text{S})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Mo}(\text{CO})_3$  (V). Bei Einsatz derselben Reaktanden im Molverhältnis 1/2/2 erhält man den zweikernigen Komplex  $(\text{CH}_2\text{S})_4[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (VI), in dem zwei Bipyridin-tricarbonylmolybdän-Gruppen an den Schwefelliganden gebunden sind. Mit *s*-Trithian und Trimethyl-*s*-trithian erhält man dagegen, unabhängig vom Mengenverhältnis der eingesetzten Reaktanden, immer die zweikernigen Verbindungen  $(\text{RCHS})_3[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (R = H, VII; R = CH<sub>3</sub>, VIII). Offensichtlich wird in Lösung



das Gleichgewicht 1 durch die geringe Löslichkeit des zweikernigen Komplexes auf die rechte Seite verschoben.

Die gemischt substituierten Verbindungen V-VIII fallen bei der Darstellung als tiefviolette mikrokristalline, nur wenig luftempfindliche Pulver an. Sie sind unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, von chlorierten Kohlenwasserstoffen werden sie zersetzt zu Bipyridin-tetracarbonylmolybdän. Diäthyläther, THF, Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder CO verdrängen den Schwefelliganden unter Bildung der bekannten Verbindungen  $\text{LbipyMo}(\text{CO})_3$ . Mit L = Tetrahydrofuran stellt sich ein Gleichgewicht 2 ein, das sich durch Zusatz



überschüssiger Schwefelverbindung wieder weitgehend auf die Seite des Schwefelkomplexes verschieben lässt\*. Die Verlagerung des Gleichgewichts geht einher mit einer Farbänderung von blau (THF-Komplex) nach violett. Im Infrarotspektrum kann man ebenfalls das Verschwinden des THF-Komplexes ( $\nu(\text{CO})$  1910s, 1796(sh), 1793s  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Bildung der Schwefelkomplexe beobachten, deren CO-Valenzschwingungsabsorptionen bei 1917s, 1815s und 1800s  $\text{cm}^{-1}$  auftreten.

Bei gemischt substituierten Verbindungen des Typs  $\text{LbipyMo}(\text{CO})_3$  sind zwei verschiedene Anordnungen der Liganden um das Zentralatom denkbar, je nachdem, ob der Ligand L in der aus Bipyridin und Molybdän gebildeten Ebene liegt (*trans*-Form) oder ausserhalb (*cis*-Form). Beide Formen besitzen  $C_s$ -Symmetrie mit drei infrarotaktiven CO-Valenzschwingungen ( $2A' + A''$ ). Wie im Fall der beiden Isomeren des Tris(triphenylphosphit)-tricarbonylchrom lässt sich jedoch eine Entscheidung aufgrund der Absorptionsintensitäten treffen. Das Auftreten dreier ungefähr gleich intensiver Banden beweist die *cis*-Struktur der gemischt substituierten Komplexe V-VIII.

## Experimenteller Teil

### Lösungsmittel, Ausgangssubstanzen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Evakuieren entgast, mit Kalium-Natrium-Legierung oder  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wasserfrei gemacht und unmittelbar in

\* Bei dem hohen Überschuss an Schwefelverbindung liegen in diesen Lösungen wohl nur die einkernigen Komplexe  $(\text{RCHS})_n\text{bipyMo}(\text{CO})_3$  vor.

die Reaktionsgefäße einkondensiert. Für das nur wenig luftempfindliche I genügte auch mit Molekularsieb getrocknete Lösungsmittel.

Die Metallcarbonyle und 2,2'-Bipyridin waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, Norbornadien-tetracarbonylmolybdän [9], Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän [10], Trisacetonitril-tricarbonylchrom und -molybdän [11] und die Liganden *s*-Trithian [12],  $\beta$ -2,4,6-Trimethyl-*s*-trithian [13] und 1,3,5,7-Tetrathiacyclooctan [14] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle Reaktionen wurden unter den für luftempfindliche Substanzen üblichen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt.

### Spektren

Zur Aufnahme der Infrarotspektren stand ein Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Typ 457, zur Verfügung. Übersichtsspektren wurden von Verreibungen in Poly(chlortrifluoräthylen)öl ( $4000-1330\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. Nujol ( $1330-250\text{ cm}^{-1}$ ) erhalten. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen wurden gesondert an verdünnten Lösungen bei 0.1 mm Schichtdicke aufgenommen, zur Kalibrierung dienten die Banden des Polystyrols bei  $1944.0$  und  $1601.4\text{ cm}^{-1}$ . NMR-Spektren wurden mit dem Gerät XL 100 der Fa. Varian Associates aufgenommen.

#### *1,3,5,7-Tetrathiacyclooctan-tetracarbonylmolybdän (I)*

1.5 g Norbornadien-tetracarbonylmolybdän (5 mmol) und 1.5 g 1,3,5,7-Tetrathiacyclooctan (8 mmol) werden in 100 ml Hexan bei  $20^\circ\text{C}$  drei Tage gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und in 100 ml Toluol gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert I nach Filtrieren, Einengen auf 40 ml und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  in gelben Prismen aus. Nach Auswaschen mit Toluol/Hexan 1/1 und Trocknen im Vakuum erhält man 1.3 g Ausbeute (66%). Zersetzungspunkt  $97^\circ\text{C}$  (unter Stickstoff), Molekulargewicht osmometrisch in  $\text{CS}_2$ : 403, kryoskopisch in Benzol: 384, berechnet für die monomere Einheit: 392.

#### *$\beta$ -2,4,6-Trimethyl-*s*-trithian-tricarbonylchrom (II)*

Aus 550 mg Trisacetonitril-tricarbonylchrom (2 mmol) wird nach Werner [15] 1 mmol Trisdioxan-hexacarbonyldichrom dargestellt. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird mit 360 mg  $\beta$ -2,4,6-Trimethyl-*s*-trithian (2 mmol) versetzt, in 50 ml Äther aufgenommen und 24 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Man filtriert ab, wäscht den Rückstand mit Äther aus und löst ihn in 10 ml frisch aufkondensiertem Tetrahydrofuran. Die dunkelrote Lösung wird filtriert, im Vakuum auf 5 ml eingengt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei kristallisiert das Produkt in rubinroten Säulen. Nach Filtrieren, Auswaschen mit Äther und Trocknen im Vakuum erhält man 240 mg (38%)  $\beta$ -2,4,6-Trimethyl-*s*-trithian-tricarbonylchrom als rotes Kristallpulver. Zersetzungspunkt  $115^\circ\text{C}$  (unter Stickstoff).

#### *$\beta$ -2,4,6-Trimethyl-*s*-trithian-tricarbonylmolybdän (III)*

Auf 600 mg Trisacetonitril-tricarbonylmolybdän (2 mmol) und 1 g Trimethyl-*s*-trithian (5.5 mmol) werden nacheinander je 20 ml Dibutyläther, Dioxan und Tetrahydrofuran kondensiert. Das Gemisch wird 30 min bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt und danach im Vakuum auf 10 ml eingengt. Dieser Vorgang wird viermal wiederholt, danach dampft man im Vakuum zur Trockne ein. Aus dem gelben Rohprodukt wird überschüssiges Trimethyl-*s*-trithian mit 80 ml Äther

extrahiert und der Rückstand in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man filtriert, engt auf 5 ml ein und lässt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisieren. Nach Filtrieren, Waschen mit 50 ml Äther und Trocknen im Vakuum erhält man 400 mg (55%)  $\beta$ -2,4,6-Trimethyl-s-trithian-tricarbonylmolybdän als gelbes Kristallpulver. Zersetzungspunkt  $140^{\circ}\text{C}$  (unter Stickstoff).

*fac*-Tris(triphenylphosphit)-tricarbonylchrom (IV)

Auf 10 mg II (0.03 mmol) werden 3 ml Methylenchlorid kondensiert. Die rote Lösung entfärbt sich bei Zugabe von 0.1 ml Triphenylphosphit (0.4 mmol). Die Lösung wird eingedampft, den farblosen Rückstand nimmt man in 10 ml Methylcyclohexan auf und filtriert. Beim Einengen fällt *fac*-Tris(triphenylphosphit)-tricarbonylchrom in farblosen Kristallen aus. Fp.  $154\text{--}155^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu(\text{CO})$  1988st,  $1910(\text{st})\text{ cm}^{-1}$  (in Hexan).

1,3,5,7-Tetrathiacyclooktan-bipyridin-tricarbonylmolybdän (V), 1,3,5,7-Tetrathiacyclooktan-bis(bipyridin-tricarbonylmolybdän) (VI), s-Trithian-bis(bipyridin-tricarbonylmolybdän) (VII) und  $\beta$ -2,4,6-Trimethyltrithian-bis(bipyridin-tricarbonylmolybdän) (VIII)

Man löst 2 mmol Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän, 2 mmol 2,2'-Bipyridin und 1 mmol\* der jeweiligen Schwefelverbindung in 50 ml Toluol und erwärmt auf  $40^{\circ}\text{C}$ . Aus der roten Lösung fallen bald schwarz-violette Kristalle aus. Nach 20 h wird abfiltriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält die Verbindungen V-VIII als violette Kristallpulver in über 90% Ausbeute. Sie zersetzen sich bei  $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$  (unter Stickstoff). Die analytische Befunde sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

ANALYTISCHE BEFUNDE DER VERBINDUNGEN I-VIII

Verbindung	C	H	S	N	M
	gef. (%) (ber.)				
I	24.6 (24.5)	2.07 (2.06)	33.1 (32.7)		24.2 (24.5)
II	34.7 (34.2)	4.26 (3.82)	30.0 (30.4)		15.9 (16.4)
III	30.6 (30.0)	3.78 (3.36)	25.6 (26.7)		26.6 (26.6)
IV	63.9 (64.2)	4.47 (4.25)			4.96 (4.88)
V	38.8 (39.2)	2.84 (3.10)	24.1 (24.6)	5.08 (5.38)	18.9 (18.4)
VI	41.7 (42.1)	3.28 (2.82)	14.9 (15.0)	6.32 (6.54)	23.0 (22.4)
VII	42.5 (43.0)	2.59 (2.74)	12.0 (11.9)	6.62 (6.91)	24.0 (23.7)
VIII	44.6 (45.1)	3.65 (3.31)	11.3 (11.3)	6.42 (6.57)	23.2 (22.5)

\* Zur Darstellung von V werden 2 mmol Tetrathiacyclooktan eingesetzt.

### Analytisches

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach der üblichen mikroanalytischen Verbrennungsmethode von Frau E. Ullrich in unserem Institut bestimmt. Die Methoden zur Bestimmung von Schwefel, Chrom und Molybdän wurden an anderer Stelle bereits erwähnt [1].

### Literatur

- 1 W.A. Schenk und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432; R.T. Jernigan, R.A. Brown und G.R. Dobson, *J. Coord. Chem.*, 2 (1972) 47.
- 3 W.R. Cullen, L.D. Hall, J.T. Price und G. Spendjian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 410; idem, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2130.
- 4 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
- 5 R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1301.
- 6 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 7 M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1963) 756; L.W. Houk und G.R. Dobson, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 317; idem, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2119.
- 8 H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 439; H. Behrens, W. Topf und J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 349.
- 9 R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266; R. Prinz und H. Werner, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 265.
- 10 E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4559.
- 11 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 12 R.W. Bost und E.W. Constable, *Org. Synth.*, 2 (1943) 610.
- 13 E. Campaigne, N.F. Chamberlain und B.E. Edwards, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 135.
- 14 M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendörfer und H. Ruf, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 622.
- 15 H. Werner und E. Deckelmann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 564; idem, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 564.