

## PHOTOINDUZIERTE UMSETZUNG VON CYCLOPENTADIENYL- MANGAN-TRICARBONYL MIT CYCLOPENTADIEN

WERNER BATHELT, MAX HERBERHOLD UND ERNST OTTO FISCHER

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen, den 15. Oktober 1969)

### SUMMARY

Cyclopentadiene may be coordinated either as a monodentate or as a bridging  $\pi$ -olefin ligand to the complex fragment  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ , produced photolytically in solution. At  $0-5^\circ$  both  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) and  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II) are formed; these yellow compounds have been characterised by their IR,  $^1\text{H}$  NMR and mass spectra as well as by their dipole moments. The binuclear complex (II) contains a cyclopentadiene bridge. The  $\pi$ -bonded olefin ligand in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) is easily split off in solution. In the presence of excess cyclopentadiene at  $35-40^\circ$ , a self-Diels-Alder reaction of cyclopentadiene occurs and the resulting dimer forms the  $\pi$ -complex,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

Cyclopentadien verhält sich gegenüber dem photolytisch in Lösung erzeugten Komplexfragment  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$  entweder als einzähliger oder als brückenbildender  $\pi$ -Olefin-Ligand. Bei  $0-5^\circ$  entstehen nebeneinander die gelben Koordinationsverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II), die an Hand ihrer IR,  $^1\text{H}$ -NMR und Massenspektren sowie ihrer Dipolmomente charakterisiert wurden. Der zweikernige Komplex (II) enthält eine Cyclopentadien-Brücke. Das  $\pi$ -gebundene Olefin in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) wird in Lösung leicht abgespalten; in Gegenwart überschüssigen Cyclopentadiens bildet sich bei  $35-40^\circ$  der  $\pi$ -Komplex des dimeren Cyclopentadiens,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ .

---

### EINFÜHRUNG

Bei photoinduzierten Reaktionen mit Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in Lösung lassen sich manchmal Nebenprodukte beobachten, die auf die intermediäre Bildung von Cyclopentadien  $\text{C}_5\text{H}_6$  hinweisen. So entstand bei der Bestrahlung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in Gegenwart von überschüssigem Maleinsäureanhydrid (MA) in Benzol neben der erwarteten Komplexverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MA})$  ( $\sim 4.3\%$ ) auch das Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid, Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonensäureanhydrid ( $\sim 12\%$ )<sup>1</sup>. Beim Ein-

leiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die rote Lösung des photochemisch dargestellten Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  in THF wurde neben anderen Produkten in sehr geringer Ausbeute ein gelber Olefinkomplex isoliert, der der Zusammensetzung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  entsprach<sup>2</sup>. Um die Identifizierung solcher Nebenprodukte zu erleichtern, haben wir die Koordination des freien Cyclopentadiens an das unter UV-Bestrahlung aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  entstehende Komplexfragment  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$  näher untersucht.

#### DARSTELLUNG VON $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$ UND $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$

Bei der photoinduzierten Substitution eines CO-Liganden in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  durch Cyclopentadien  $\text{C}_5\text{H}_6$  muss darauf geachtet werden, dass das freie Cyclopentadien nicht unter den Reaktionsbedingungen zu Dicyclopentadien (3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden) dimerisieren kann, da das Dimere auf Grund seiner reaktiven Bicyclohepten-Doppelbindung ein wesentlich besserer  $\pi$ -Olefinligand ist als Cyclopentadien selbst. So entsteht bei der UV-Bestrahlung einer Lösung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in siedendem Cyclopentadien/n-Hexan-Gemisch ausschliesslich der Komplex des Dicyclopentadiens,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ <sup>3</sup>. Wird die Belichtung dagegen bei 0–5° durchgeführt, so bilden sich nebeneinander zwei gelbe Olefinkomplexe der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II). Um einen eindeutigen Verlauf der Reaktion zwischen der photochemisch erzeugten Zwischenstufe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$  und dem Liganden Cyclopentadien zu gewährleisten und um gleichzeitig photochemische Nebenreaktionen des Cyclopentadiens auszuschliessen, wählten wir anstelle der direkten Bestrahlung den Umweg über den THF-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ , der bei der Belichtung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in THF als stabilisierte Form des Fragments  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$  entsteht.

Das Verhältnis von (I) und (II) lässt sich durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen variieren: Einkerniges  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) entsteht bevorzugt, wenn die gekühlte THF-Lösung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  langsam in eine Lösung von Cyclopentadien eingetropfelt wird, andererseits führt Eintropfen des gelösten Olefins in die rote THF-Lösung des Mangankomplexes vorwiegend zum zweikernigen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II). Beide Verbindungen sind in festem Zustand luftstabil; die Löslichkeit von (II) in unpolaren Solvenzien (n-Hexan, Benzol) ist wesentlich geringer als die von (I).

#### SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE

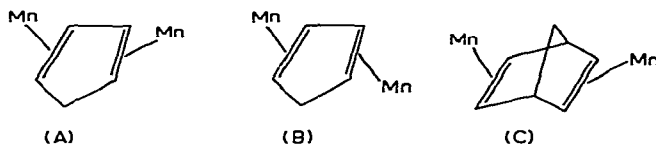
Das IR-Spektrum der Koordinationsverbindungen zeigt jeweils zwei starke  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen etwa gleicher Intensität, die auf zwei endständige Metallcarbonyl-Gruppen hinweisen. Die Lage der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  Banden [1948 und 1892  $\text{cm}^{-1}$  (I) bzw. 1951 und 1893  $\text{cm}^{-1}$  (II) in Benzol] ist bei beiden Komplexen praktisch gleich und entspricht recht gut den Werten, die bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen mit fünfgliedrigen Cycloolefin-Kohlenwasserstoffen L schon früher beobachtet wurden<sup>4</sup>. Im KBr-Spektrum findet man als charakteristische Schwingungen des symmetrisierten Cyclopentadienyl-Ringes die C–C-Valenzabsorption [1428  $\text{cm}^{-1}$  (I, II)] und die Deformation der Ringwasserstoffe aus der Ringebene [ $\gamma(\text{C-H})$  841/829  $\text{cm}^{-1}$  (I) bzw. 842/824  $\text{cm}^{-1}$  (II)]. Die im freien Cyclopentadien bei 1602/1592  $\text{cm}^{-1}$  auftretende

C=C-Valenzschwingung konnte in den Koordinationsverbindungen (I) und (II) nicht zugeordnet werden; bei beiden Komplexen lassen sich im Bereich von 1800–1450  $\text{cm}^{-1}$  keine Absorptionen erkennen.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (I) und (II) (in Aceton- $d_6$ ) liegt das scharfe Signal der Cyclopentadienyl-Ringprotonen [ $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.39] genau an der Stelle, die für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe mit  $\pi$ -gebundenen fünfgliedrigen Cycloolefin-Kohlenwasserstoffen L charakteristisch ist<sup>4</sup>. Die Absorption der Methylengruppe  $=\text{CH}_2$ , die im freien Cyclopentadien als Triplet bei  $\tau$  7.16 erscheint, ist in den Komplexen nur geringfügig verschoben [ $\tau$  7.05 in (I),  $\tau$  7.10 in (II)]. Dagegen wird das Signal der vier olefinischen Protonen (Multipllett bei  $\tau$  3.62) in den  $\pi$ -Komplexen sehr stark aufgespalten. Im einkernigen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) treten vier Multiplletts mit jeweils gleicher Intensität auf. Die bei niedrigeren Feldern erscheinenden Multiplletts ( $\tau \sim 3.6$  und  $\tau \sim 4.5$ ) dürften den Protonen einer unkoordinierten Doppelbindung entsprechen, während die bei  $\tau \sim 5.25$  und  $\tau \sim 5.65$  liegenden Signalgruppen den Protonen an der  $\pi$ -gebundenen Doppelbindung zuzuordnen sind. Eine gleichartige Interpretation wurde bereits früher für das analog gebaute  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des homologen Rheniumkomplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  vorgeschlagen<sup>5,6</sup>. Erwartungsgemäss sind im zweikernigen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II) keine freien olefinischen Protonen mehr zu erkennen; die Signale der an den  $\pi$ -koordinierten Doppelbindungen stehenden Protonen liegen im Bereich von  $\tau$  5.2–6.4.

Das Massenspektrum von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  (I) entspricht dem Zerfallschema der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe (L = Olefin)<sup>7</sup>. Als charakteristische Peaks lassen sich neben dem Molekülion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6^+$  ( $m/e$  242,  $I_r$  10.3) die Komplexfragmente  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_6^+$  ( $I_r$  1.3),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_5\text{H}_6^+$  ( $I_r$  26),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+$  ( $I_r$  0.1),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})^+$  ( $I_r$  3.8),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$  ( $I_r \cong 100$ ),  $\text{MnC}_5\text{H}_4^+$  ( $I_r$  0.6),  $\text{MnC}_3\text{H}_2^+$  ( $I_r$  4.6),  $\text{MnC}_2\text{H}^+$  ( $I_r$  2.2),  $\text{MnH}^+$  ( $I_r$  2.0) und  $\text{Mn}^+$  ( $I_r$  49) beobachten. Es ist bemerkenswert, dass auch das Ion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_6^+$  auftritt, obwohl  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe (L = Olefin) im allgemeinen unter gekoppelter Abspaltung beider CO-Liganden zerfallen<sup>7</sup>. Der zweikernige Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II) zersetzt sich im Massenspektrometer unter Bildung von (I),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und Cyclopentadien. Dieselben Produkte werden im übrigen auch bei der thermischen Zersetzung von (II) in n-Hexan-Lösung beobachtet.

Anhand der spektroskopischen Untersuchungen lässt sich nicht entscheiden, ob im zweikernigen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  (II) beide Manganatome auf derselben Seite der Cyclopentadien-Ringebene angeordnet sind oder nicht, ob also Struktur (A) oder (B) zutrifft:

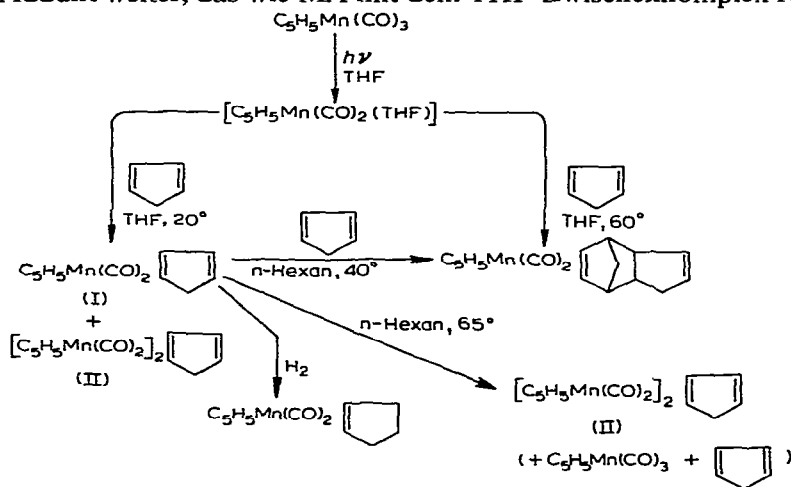


Das Dipolmoment der Stammverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  (3.26 D in Benzol) sinkt im allgemeinen ab, wenn ein CO-Ligand durch ein  $\pi$ -gebundenes Olefin ersetzt wird. Eine weitere Abnahme wird beobachtet, wenn man hier vom einkernigen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$  ( $2.86 \pm 0.1$  D) zum zweikernigen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{C}_5\text{H}_6$  ( $1.88 \pm 0.1$  D) übergeht. Umgekehrt nimmt das in Benzol gemessene Dipolmoment in der Reihe der

analogen Norbornadien-Komplexe  $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_8$  ( $3.06 \pm 0.1$  D) und  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2C_7H_8$  ( $5.69 \pm 0.1$  D) stark zu. Im letzteren Fall ergibt sich aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum<sup>3</sup>, dass beide Metallatome in *exo*-Position auf derselben Seite des Norbornadien-Gerüsts stehen müssen [Struktur (C)]. Für den einkernigen Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_8$  konnte die "*exo*"-Stellung des Manganatoms, die zunächst anhand des  $^1H$ -NMR-Spektrums postuliert worden war<sup>8</sup>, röntgenographisch gesichert werden<sup>9</sup>. Für den zweikernigen Cyclopentadien-Komplex  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2C_5H_6$  (II) erscheint nach diesen Befunden daher eine Struktur wahrscheinlich, bei der die beiden  $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ -Fragmente in "*trans*"-Stellung auf verschiedenen Seiten der Cyclopentadien-Ringebene stehen [Struktur (B)].

#### UMSETZUNGEN MIT $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6$

Die in  $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6$  (I) vorliegende freie Doppelbindung lässt sich mit Raney-Nickel hydrieren; dabei entsteht quantitativ der  $\pi$ -Cyclopenten-Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_8$ <sup>3</sup>. Es gelang jedoch bisher nicht, in einer Diels-Alder-Reaktion weiteres Cyclopentadien an (I) zu addieren und so einen  $\pi$ -Komplex des Dicyclopentadiens darzustellen, der über den Cyclopenten-Ring an das Metall koordiniert wäre. Im Bereich von 0–20° trat keine Anlagerung von Cyclopentadien an (I) ein, bei 35–40° konnte nur die Bildung des schon bekannten Dicyclopentadien-Komplexes  $C_5H_5Mn(CO)_2C_{10}H_{12}$  beobachtet werden, in dem der Ligand über die Bicyclohepten-Doppelbindung koordiniert ist<sup>3</sup>. Auf eine leicht verlaufende Abspaltung des Liganden Cyclopentadien unter Rückbildung des Fragments  $[C_5H_5Mn(CO)_2]$  deutet auch die Umsetzung von (I) mit Maleinsäureanhydrid (MA) hin. Werden äquimolare Mengen von  $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6$  (I) und MA in THF erhitzt, so entsteht ein Gemisch (5/3) zweier  $C_5H_5Mn(CO)_2L$  Komplexe, die als Liganden L die Olefine Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid bzw. Maleinsäureanhydrid (MA) enthalten; beide Komplexe wurden bereits früher beschrieben<sup>1,10</sup>. Die intermediär auftretende rote Farbe der Lösung weist darauf hin, dass  $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$  als Zwischenprodukt gebildet wird; der abgespaltene Ligand Cyclopentadien reagiert mit MA sofort zum Diels-Alder-Addukt weiter, das wie MA mit dem THF-Zwischenkomplex reagieren kann.



Das Schema beschreibt die wichtigsten Zusammenhänge zwischen den dargestellten Komplexen. Aus den Spektren und den Umsetzungen der beiden Cyclopentadien-Verbindungen (I) und (II) ergibt sich eindeutig, dass das Olefin im einkernigen  $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6$  (I) als einzähliger Ligand wirkt und eine freie Doppelbindung enthält, wie sie auch bei den Komplexen  $C_5H_5Re(CO)_2C_5H_6$ <sup>11,5</sup> und  $[C_5H_5Fe(CO)_2C_5H_6]^+^{12}$  auftritt. Zweikernige Koordinationsverbindungen mit Cyclopentadien-Brücke waren bisher offenbar nur vom Perfluorocyclopentadien bekannt:  $[Fe(CO)_4]_2C_5F_6$ <sup>13</sup>. Die photoinduzierte Umsetzung von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  mit Cyclopentadien verläuft demnach ähnlich wie die entsprechenden Reaktionen mit 1,3-Cyclohexadien<sup>14</sup> oder Norbornadien<sup>3</sup>; es konnten keine Hinweise gefunden werden, dass Cyclopentadien—wie etwa 1,3-Butadien im roten  $C_5H_5Mn(CO)C_4H_6$ <sup>15</sup>—auch als zweizähliger Chelatligand an das Metall koordiniert wird.

## EXPERIMENTELLER TEIL

(1). *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-cyclopentadien (I)*

$C_5H_5Mn(CO)_3$  (612 mg, 3 mMol) wird bei Raumtemperatur in 100 ml THF mit der UV-Lampe (HANOVIA S-200W) bestrahlt, bis die CO-Entwicklung völlig beendet ist (ca. 7 Std.). Die klare, tiefrote Lösung wird dann im Laufe einer Stunde zu einer Lösung von 4 ml (50 mMol) frisch destilliertem Cyclopentadien  $C_5H_6$  in 10 ml n-Hexan bei Raumtemperatur zugetropft. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in Hexan aufgenommen und über  $Al_2O_3$  (3%  $H_2O$ ) chromatographiert. Als erste Zone erhält man nicht umgesetztes  $C_5H_5Mn(CO)_3$ . Bei der weiteren Eluierung mit n-Hexan lässt sich  $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6$  (I), mit Benzol  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2C_5H_6$  (II) auffangen. (I) wird aus Hexan umkristallisiert. Der gelbe Komplex lässt sich bei 30–50° im Hochvakuum sublimieren. Ausbeute 250 mg (33%). Zers. 118° unter Stickstoff. (Gef.: C, 59.72; H, 4.69; Mn, 22.58; O, 13.03; Mol.-Gew. massenspektroskop., 242.  $C_{12}H_{11}MnO_2$  ber.: C, 59.52; H, 4.55; Mn, 22.71; O, 13.23%; Mol.-Gew., 242.11.)

(2). *Bis[cyclopentadienylmangan-dicarbonyl]cyclopentadien (II)*

Zu der wie oben dargestellten THF-Lösung werden 0.24 ml (3 mMol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 20 ml Hexan bei Raumtemperatur zugetropft. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in n-Hexan aufgeschlämmt und über  $Al_2O_3$  (3%  $H_2O$ ) chromatographiert. Mit n-Hexan lässt sich neben nicht umgesetztem  $C_5H_5Mn(CO)_3$  nur wenig  $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6$  (I) eluieren. Mit Benzol erhält man als Hauptprodukt II. Der gelbe Komplex wird aus einem Hexan/Benzol-Gemisch (3/1) umkristallisiert; er lässt sich nicht unzersetzt sublimieren. Ausbeute 250 mg (25%). Zers. 124° unter Stickstoff. (Gef.: C, 54.67; H, 3.83; Mn, 25.87; O, 15.90; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 402.  $C_{19}H_{16}Mn_2O_4$  ber.: C, 54.56; H, 3.85; Mn, 26.26; O, 15.30%; Mol.-Gew., 418.29.)

## DANK

Herrn Dozent Dr. G. E. Herberich und Herrn Dr. C. G. Kreiter danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr. J. Müller für die Aufnahme der Massenspektren, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

## LITERATUR

- 1 M. HERBERHOLD UND C. R. JABLONSKI, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 767.
- 2 W. BATHOLT, unveröffentlicht.
- 3 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, in: *Essays in Coordination Chemistry*, Exper. Suppl. IX, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, p. 259.
- 4 M. HERBERHOLD UND C. R. JABLONSKI, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 778.
- 5 M. L. H. GREEN UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4314.
- 6 M. L. H. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 7 J. MÜLLER UND M. HERBERHOLD, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399.
- 8 H. P. FRITZ UND H. J. KELLER, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1676.
- 9 B. GRANOFF UND R. A. JACOBSON, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2328.
- 10 R. J. ANGELICI UND W. LOEWEN, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 682.
- 11 E. O. FISCHER UND A. WIRZMÜLLER, *Z. Naturforsch., B*, 12 (1957) 737.
- 12 M. L. H. GREEN UND P. L. I. NAGY, *Z. Naturforsch., B*, 18 (1963) 162.
- 13 R. E. BANKS, T. HARRISON, R. N. HASZELDINE, A. B. P. LEVER, T. E. SMITH UND J. E. WALTON, *Chem. Commun.*, (1965) 30.
- 14 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, *Z. Naturforsch., B*, 16 (1961) 841.
- 15 E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER UND P. KUZEL, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.

*J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 395-400