

CARBOXYLATO-KOMPLEXE VON RHENIUM(I)-VERBINDUNGEN

EKKEHARD LINDNER UND RUDOLF GRIMMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 21. März 1971)

SUMMARY

Hitherto unknown dimeric tricarbonyl(carboxylato)rhenium compounds are obtained according to eqn. (1) by reaction of $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ with $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$. These complexes react with carbon monoxide according to eqn. (2) or triphenylphosphine according to eqn. (3) to the monomeric pentacarbonyl- or tricarbonylbis(triphenylphosphine)(carboxylato)rhenium derivatives, respectively, in which the carboxylate ligand is unidentately coordinated. Their structures and bondings are discussed on the basis of mass and IR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ erhält man gemäss Gl. (1) bisher noch unbekannte, dimere Tricarbonyl(carboxylato)rhenium-Verbindungen. Diese Komplexe reagieren mit Kohlenmonoxid entsprechend Gl. (2) oder Triphenylphosphin entsprechend Gl. (3) zu den monomeren Pentacarbonyl- bzw. Tricarbonylbis(triphenylphosphin)(carboxylato)rhenium-Derivaten, in denen der Carboxylat-Ligand einzähnig fungiert. Die Struktur und Bindungsverhältnisse werden mit Hilfe ihrer Massen- und IR-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

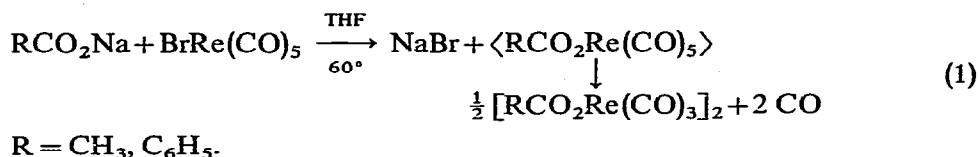
In letzter Zeit haben wir uns mehrfach mit Dithiocarboxylato-Komplexen von Mangan und Rhenium beschäftigt, die in recht guten Ausbeuten durch CS_2 -Einschiebung in die entsprechenden Organometallcarbonyle zugänglich sind¹⁻³. Im Gegensatz hierzu sind die analogen Carboxylato-Komplexe noch relativ wenig bekannt. Allerdings berichteten mehrere Arbeitskreise⁴⁻⁶ in den letzten Jahren über Trifluoracetato-Komplexe von Metallen der 6., 7. und 8. Nebengruppe, in denen der potentiell zweizählige Ligand CF_3COO^- infolge des induktiven Effektes der CF_3 -Gruppe nur einzähnig fungiert. Von nichtfluorierten Carboxylat-Liganden sollte erwartet werden, dass diese in den noch nicht beschriebenen Carbonylverbindungen infolge des verstärkt nucleophilen Charakters der beiden Sauerstoff-Atome nun auch mehrzähnig auftreten können. Nachdem sich eine den CS_2 -Einschiebungsreaktionen analoge Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit CO_2 zunächst als experimentell schwierig erwiesen hat, bot sich zur Darstellung von Carboxylato-Komplexen vor

allein die Umsetzung von Alkali-carboxylaten mit Halogenmetall-pentacarbonylen der 7. Nebengruppe an. Neben dem ambivalenten Charakter des RCO_2 -Liganden sind vor allem Strukturisomere von Interesse. In den von Kruck und Mitarbeitern^{7,8} beschriebenen Alkoxy-carbonyl-Verbindungen von Mangan- und Rhenium-carbonylen liegt eine MCO_2R -Verknüpfung vor, in Carboxylato-Komplexen dagegen eine MO_2CR -Gruppierung.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

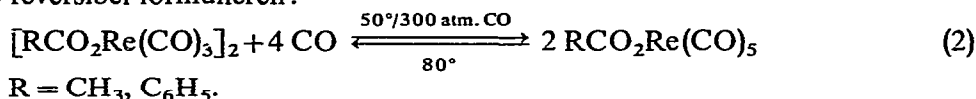
I. Darstellung neuartiger Carboxylato-Komplexe des Rheniums

Nach der erfolgreichen Synthese von Dithiocarboxylato⁹⁻¹¹- und zuletzt auch Dithiophosphinato^{12,13}-Komplexen wurde nun auch $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ mit RCO_2Na ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) in siedendem THF umgesetzt:



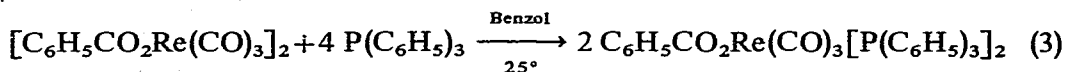
Gemäss Gl. (1) entstehen überraschenderweise nicht die betreffenden monomeren Pentacarbonyl(carboxylato)rhenium-Verbindungen. Diese sind bei der angegebenen Reaktionstemperatur instabil und dimerisieren unter Abgabe von 2 CO/Re-Atom. Die farblosen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe Bis[tricarbonyl(acetato)rhenium] und Bis[tricarbonyl(benzoato)rhenium] lösen sich in polaren organischen Solvenzien und schmelzen unter Zersetzung bei 130° bzw. 180°.

Bemerkenswert ist ihr Verhalten gegenüber Kohlenmonoxid und anderen einzähnigen Liganden. Bei 50° und 300 atm. CO-Druck reagieren $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ quantitativ zu den monomeren Verbindungen Pentacarbonyl(acetato)rhenium, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, und Pentacarbonyl(benzoato)rhenium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, welche sich beim schnellen Erhitzen auf ca. 80° unter Schmelzen teilweise zersetzen und auch in die bereits beschriebenen dimeren Derivate, $[\text{RCO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$, übergehen. Somit lässt sich der Prozess der CO-Aufnahme gemäss Gl. (2) reversibel formulieren:



Die monomeren Acetato- und Benzoato-Komplexe lösen sich in halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie polaren organischen Solvenzien und sind teilweise sublimierbar, wobei sich die nichtflüchtigen Rückstände auf Grund ihrer IR-Spektren zweifelsfrei als die entsprechenden Dimeren erweisen.

Speziell Bis[tricarbonyl(benzoato)rhenium] wurde auch mit einem Überschuss von Triphenylphosphin in Benzol bei 25° zur Reaktion gebracht:



Das nach Gl. (3) entstehende farblose Tricarbonylbis(triphenylphosphin)-

(benzoato)rhenium erwies sich als disubstituierte Verbindung des $C_6H_5CO_2Re(CO)_5$. Der im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Carboxylato-Derivaten äusserst stabile Komplex löst sich in fast allen organischen Solvenzien und zersetzt sich erst oberhalb 200° .

II. IR- und Massenspektren*

Die IR-Spektren der dimeren Komplexe $[CH_3CO_2Re(CO)_3]_2$ und $[C_6H_5CO_2Re(CO)_3]_2$ zeigen im Bereich endständiger CO-Gruppen zwei intensive Absorptionen (vgl. Tabelle 1), die auch auf Grund ihrer Intensitäten auf *cis*-ständige CO-Gruppen schliessen lassen. Im Spektrum von $[C_6H_5CO_2Re(CO)_3]_2$ ist die längerwellige, intensivere CO-Bande aufgespalten, was auf eine Aufhebung der Entartung der Schwingung im Festkörperspektrum infolge Symmetrierniedrigung zurückzuführen ist.

Die Banden bei 1684, 1277 [letztere enthält auch eine $\delta_s(CH_3)$], 1662 und 1285 cm^{-1} dürften wohl vorwiegend CO_2 -Valenzschwingungen entsprechen. Während wir $\delta_{as}(CH_3)$ der dimeren Acetat-Verbindung bei 1371 (m) zuordnen, entspricht die schwache Absorption bei 805 cm^{-1} der $\rho(CH_3)$.

TABELLE 1

$\nu(C-O)$ -, $\nu(CO_2)$ -VALENZ- UND $\delta(CO_2)$ -DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN VON $[CH_3CO_2Re(CO)_3]_2$ UND $[C_6H_5CO_2Re(CO)_3]_2$ IN CM^{-1}

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\nu(CO_2)$	$\delta(CO_2)$	Phase
$[CH_3CO_2Re(CO)_3]_2$	2033 st	1684 m-st	658 m?	fest/KBr
	1903 sst	1277 st ^a	672 st	Lsg./CHCl ₃
$[C_6H_5CO_2Re(CO)_3]_2$	2024 st	1662 s	648 s-m?	fest/KBr
	1910 sst	1285 s-m		
	1880 sch		672 st	Lsg./CHCl ₃

^a $\nu(CO_2) + \delta_s(CH_3)$.

Sowohl das chemische Verhalten als auch die IR-Spektren der beiden dimeren Verbindungen zeigen eine weitgehende Analogie zu dem ebenfalls dimeren Bis-[tricarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium]^{12,13}. Dies würde bedeuten, dass in den Carboxylato-Komplexen neben zweibändigem auch dreibündiger Sauerstoff vorliegt. Ähnliche strukturelle Verhältnisse sind schon früher von Hieber und Rohm¹¹ bei einem zweikernigen Tricarbonyl(thiosalicylato)-Komplex festgestellt worden. Nachdem allerdings in für Molekulargewichtsbestimmungen geeigneten organischen Lösungsmitteln teilweise Zersetzung eintritt und massenspektroskopische Untersuchungen infolge der Schwerflüchtigkeit und Empfindlichkeit versagen, bleiben endgültige Aussagen über die Struktur der beiden dimeren Komplexe, $[CH_3CO_2Re(CO)_3]_2$ und $[C_6H_5CO_2Re(CO)_3]_2$, einer Röntgenstrukturuntersuchung vorbehalten.

Im Falle der monomeren Carboxylato-Komplexe, $CH_3CO_2Re(CO)_5$ und

* Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. A. Haag vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg sehr herzlich.

$C_6H_5CO_2Re(CO)_5$, beobachtet man im 5μ -Bereich vier Absorptionsbanden, die endständigen CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellungen $2A_1 + B_1 + E$ entsprechen (vgl. Tabelle 2). Das Auftreten der an sich verbotenen B_1 -Schwingung deutet auf eine Symmetrierniedrigung hin. Die gewinkelte Anordnung des in der 4-zähligen Achse liegenden RCO_2 -Restes bewirkt eine Störung der C_{4v} -Symmetrie. Charakteristisch für die Einzähnigkeit des $CH_3CO_2^-$ - bzw. $C_6H_5CO_2^-$ -Liganden sind die zwischen 1610 und 1640 cm^{-1} erscheinenden Keto (>C=O)-Absorptionen. Gegenüber den vergleichbaren asymmetrischen CO_2 -Valenzschwingungen in den freien Anionen, $CH_3CO_2^-$ und $C_6H_5CO_2^-$, sind diese erwartungsgemäss kurzwellig verschoben. Die Verknüpfung der $Re(CO)_5$ -Reste über Sauerstoff an die RCO_2 -Liganden geht insbesondere auch aus den recht intensiven Banden zwischen 1335 und 1350 cm^{-1} hervor, die den asymmetrischen C-O-Re-Valenzschwingungen entsprechen. Letztere sind jedoch wegen der grossen Masse des Re-Atoms eigentlich mehr als >C-O -Valenzschwingung anzusehen, die gegenüber der symmetrischen CO_2 -Streckschwingung der freien Anionen erwartungsgemäss langwellig verschoben sind. Die $\delta(CO_2)$ erscheint in den Spektren beider Verbindungen recht konstant bei 681 bzw. 685 cm^{-1} .

TABELLE 2

$\nu(C-O)$, $\nu(\text{>C=O})$ - UND $\nu_{as}(C-O-Re)$ -VALENZ- UND $\delta(CO_2)$ -DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN VON $RCO_2Re(CO)_3L_2$ ($R=CH_3$, $L=CO$; $R=C_6H_5$, $L=CO$, $P(C_6H_5)_3$) IN CM^{-1}

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\nu(\text{>C=O})$	$\nu_{as}(C-O-Re)$	$\delta(CO_2)$	Struktur	Phase
CH_3CO_2- $Re(CO)_5$	2153 ss (A_1) 2087 s (B_1) 2043 sst (E) 1983 st (A_1)				C_{4v}	Lsg./ CCl_4
		1623 m 1603 m?	1331 m	681 s		fest/KBr
$C_6H_5CO_2-$ $Re(CO)_5$	2152 ss (A_1) 2088 s (B_1) 2045 sst (E) 1984 st (A_1)	1616 s	1345 m-st		C_{4v}	Lsg./ CCl_4
		1613 m	1352 st	685 m		fest/KBr
$C_6H_5CO_2-$ $Re(CO)_3-$ $[P(C_6H_5)_3]_2$	2040 sst 1960 st 1907 st-sst					Lsg./ CCl_4
	2032 sst 1952 sst 1892 sst	1635 m	1335 st	685 sch		fest/KBr

Bei $CH_3CO_2Re(CO)_5$ lassen sich die C-H-Valenz- und -Deformationsschwingungen leicht zuordnen: $\nu(C-H)$ 2970 ss, 2935 ss-s, 2865 ss; $\delta_{as}(CH_3)$ 1383 s-m; $\delta_s(CH_3)$ 1265 s; $\rho(CH_3)$ 805 m cm^{-1} ; fest/KBr.

Nachdem im Spektrum von $C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ im Bereich von 2040 bis 1890 cm^{-1} drei Banden ähnlicher Intensität auftreten, deren Frequenzdifferenzen nicht sehr stark von einander abweichen, erhält man auf Grund der CO-Banden alleine keine exakte Aussage über die Struktur. Gemäss Fig. 1 sind folgende

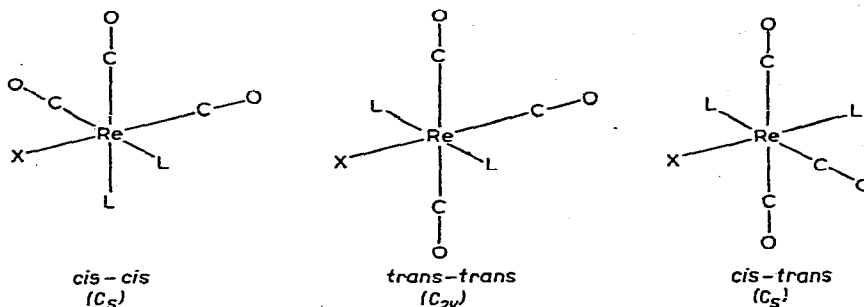


Fig. 1. Mögliche Strukturmodelle des $C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$. $X = -O_2CR$; $L = P(C_6H_5)_3$.

drei Modelle möglich.

Die gegenüber dem $C_6H_5CO_2Re(CO)_5$ um ca. 20 cm^{-1} nach längeren Wellen verschobene $\nu_{as}(C-O-Re)$ im $C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ deutet darauf hin, dass vermutlich die *cis-trans*-Anordnung eher zu bevorzugen ist. Die Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen könnte durch das in *trans*-Stellung zum Carboxylat-Liganden befindliche Triphenylphosphin verursacht werden.

Im Massenspektrum von $C_6H_5CO_2Re(CO)_5$ beobachtet man erwartungsgemäss, wie auch schon früher bei CO-haltigen Verbindungen festgestellt wurde³, zunächst eine schrittweise Abspaltung aller CO-Moleküle ausgehend vom Molekülpeak (vgl. Tabelle 3). Im Anschluss hieran spaltet sich $C_6H_5CO_2$ aus $C_6H_5CO_2Re(CO)_5^{\ddagger}$ ab und führt zum $Re(CO)_5^{\ddagger}$ -Ion, welches seinerseits wieder CO eliminiert.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IN DEN MASSENSPEKTREN VON $C_6H_5CO_2Re(CO)_5$ UND $C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$

$C_6H_5CO_2Re(CO)_5$		$C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$	
Masse	Zuordnung	Masse	Zuordnung
446, 448	M^{\ddagger}	886, 888	$[M-CO]^{\ddagger}$
418, 420	$[M-CO]^{\ddagger}$	858, 860	$[M-2CO]^{\ddagger}$
390, 392	$[M-2CO]^{\ddagger}$	652, 654	$C_6H_5CO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3^{\ddagger}$
362, 364	$[M-3CO]^{\ddagger}$	624, 626	$C_6H_5CO_2Re(CO)_2P(C_6H_5)_3^{\ddagger}$
334, 336	$[M-4CO]^{\ddagger}$	596, 598	$C_6H_5CO_2Re(CO)P(C_6H_5)_3^{\ddagger}$
325, 327	$Re(CO)_5^{\ddagger}$	568, 570	$C_6H_5CO_2ReP(C_6H_5)_3^{\ddagger}$
297, 299	$Re(CO)_4^{\ddagger}$	490, 492	$[568, 570-C_6H_6]^+$
269, 271	$Re(CO)_3^{\ddagger}$	463, 465	$[568, 570-C_6H_5CO]^{\ddagger}$
257, 259	$Re(CO)CO_2^{\ddagger}$	446, 448	$[568, 570-C_6H_5CO_2H]^+$
241, 243	$Re(CO)_2^{\ddagger}$	262	$P(C_6H_5)_3^{\ddagger}$
229, 231	$ReCO_2^{\ddagger}$	185	$P(C_6H_5)_2^{\ddagger}$
213, 215	$ReCO^+$	184	$P(C_6H_5)(C_6H_4)^{\ddagger}$
197, 199	ReC^+	183	$P(C_6H_4)_2^{\ddagger}$
185, 187	Re^+	152	$(C_6H_4)_2^{\ddagger}$
122	$C_6H_5COOH^{\ddagger}$	122	$C_6H_5COOH^{\ddagger}$
105	$C_6H_5CO^+$	108	$PC_6H_5^{\ddagger}$
77	$C_6H_5^{\ddagger}$	107	$PC_6H_4^{\ddagger}$
		105	$C_6H_5CO^+$
		78	$C_6H_6^{\ddagger}$
		77	$C_6H_5^{\ddagger}$

Bei der Fragmentierung von $C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ konnte kein Molekülpeak festgestellt werden sondern nur das um ein CO ärmere Bruchstück (vgl. Tabelle 3). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Verbindung im Hochvakuum bei der Einlasstemperatur von 85° leicht ein CO verliert; ausserdem wird in diesem Bereich die Leistungsfähigkeit des verwendeten Massenspektrometers (vgl. experimenteller Teil) überschritten. Aus dem $[M-CO]^+$ -Peak ergibt sich trotzdem eindeutig die monomere Zusammensetzung von $C_6H_5CO_2Re(CO)_3[P(C_6H_5)_2]_2$. Besonders leicht wird ein $P(C_6H_5)_3$ -Molekül abgespalten, so dass man als weiteres Fragment das $C_6H_5CO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3^+$ -Ion erhält. Dieses gibt sukzessive CO ab bis zur Masse 570 bezogen auf ^{187}Re , die dem $C_6H_5CO_2ReP(C_6H_5)_3$ -Bruchstück entspricht. Aus letzterem werden nun C_6H_6 , C_6H_5CO und C_6H_5COOH abgespalten. Im Bereich kleinerer Massen erscheinen im wesentlichen neben dem $C_6H_5CO^+$ -Ion hauptsächlich Fragmente des Triphenylphosphins.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und mit N_2 gesättigt sein.

I. Bis[tricarboxyl(acetato)rhenium]

$BrRe(CO)_5$ (2.0 g, 4.92 mMol) wird mit 404 mg (4.92 mMol) wasserfreiem CH_3CO_2Na 24 Stunden in 200 ml THF bei 60° umgesetzt. Danach zieht man das THF i. Vak. ab und trocknet den farblosen Rückstand kurzzeitig bei 50° i. Hochvak. Anschliessend rührt man die Substanz mit 50 ml Benzol, filtriert (G_3) und wäscht mit Benzol aus. Ausbeute 55%. (Gef.: C, 20.22; H, 1.86; Re, 53.83. $C_{10}H_6O_{10}Re_2$ ber.: C, 18.24; H, 0.92; Re, 56.55%; Mol.-Gew., 658.55.)

II. Bis[tricarboxyl(benzoato)rhenium]

Man setzt 2.0 g (4.92 mMol) $BrRe(CO)_5$ in 150 ml THF bei 60° 24 Stunden mit 709 mg (4.92 mMol) wasserfreiem $C_6H_5CO_2Na$ um. Nach dem Abziehen des THF i. Vak. und dem Trocknen bei 50° i. Hochvak. wird der farblose Rückstand mit 50 ml Petroläther gerührt, filtriert (G_3) und mit Petroläther ausgewaschen. Ausbeute 75%. (Gef.: C, 31.16; H, 2.04; Re, 46.98. $C_{20}H_{10}O_{10}Re_2$ ber.: C, 30.69; H, 1.29; Re, 47.58%; Mol.-Gew., 782.70.)

III. Pentacarboxyl(acetato)rhenium

$[CH_3CO_2Re(CO)_3]_2$ (1.4 g, 2.13 mMol) wird 24 Stunden bei 50° in einem 2-l-Autoklaven einem Druck von 300 atm. CO (das entspricht etwa 25 Mol CO) ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen erhält man die gewünschte Verbindung sehr rein in nahezu 100% Ausbeute. (Gef.: C, 21.21; H, 1.02; $C_7H_3O_7Re$ ber.: C, 21.82; H, 0.78%; Mol.-Gew., 385.30.)

IV. Pentacarboxyl(benzoato)rhenium

Die Darstellung erfolgt analog III. Einwaage: 2.0 g (2.56 mMol) $[C_6H_5CO_2Re(CO)_3]_2$. Ausbeute ca. 100%. (Gef.: C, 31.19; H, 1.08; Re, 41.95; Mol.-Gew. massenspektroskopisch bezogen auf ^{187}Re , 448; $C_{12}H_5O_7Re$ ber.: C, 32.23; H, 1.13; Re, 41.62%; Mol.-Gew., 447.37.)

V. Tricarbonylbis(triphenylphosphin)(benzoato)rhenium

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ (500 mg, 0.64 mMol) wird mit 500 mg (1.91 mMol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 100 ml Benzol 24 Stunden bei 25° gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Benzol i. Vak. abgezogen, und der farblose Rückstand gründlich mit Petroläther eluiert, um das überschüssige $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu entfernen. Ausbeute 55%. (Gef.: C, 60.45; H, 3.86; P, 7.08; Re, 20.74; Mol.-Gew., vgl. Tabelle 3; $\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}$ ber.: C, 60.32; H, 3.85; P, 6.76; Re, 20.33%; Mol.-Gew., 915.94.)

IR- und Massen-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 700 cm^{-1}) diente eine CsJ-Austauschoptik. Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Massenspektrometer, Modell CH 4, der Firma Varian MAT GmbH, Bremen, verwendet.

DANK

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir verbindlichst für das Interesse an unseren Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. LINDNER, R. GRIMMER UND H. WEBER, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 209.
- 2 E. LINDNER, R. GRIMMER UND H. WEBER, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 639; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 639.
- 3 E. LINDNER UND R. GRIMMER, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 493.
- 4 A. DAVISON, W. MCFARLANE, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 5 M. L. H. GREEN, A. G. MASSEY, J. T. MOELWYN-HUGHES UND P. L. J. NAGY, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 511.
- 6 R. B. KING UND R. N. KAPOOR, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 457.
- 7 T. KRUCK UND M. NOACK, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693.
- 8 T. KRUCK, M. HÖFLER UND M. NOACK, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1153.
- 9 I. A. COHEN UND F. BASOLO, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1641.
- 10 W. HIEBER UND H. GSCHIEDMEIER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2312.
- 11 W. HIEBER UND W. ROHM, *Chem.-Ber.*, 102 (1969) 2787.
- 12 E. LINDNER UND K.-M. MATEJCEK, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 283.
- 13 E. LINDNER UND K.-M. MATEJCEK, Publikation in Vorbereitung.