

DI- π -AZULEN-KOMPLEXE DES CHROMS UND EISENS

ERNST OTTO FISCHER UND JÖRN MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Dezember 1963)

In der Reihe der olefinischen Liganden für Metall- π -Komplexe verdient das Azulen besonderes Interesse, da für das Zentralmetall bei der Verbindungsbildung hier die Wahl besteht, entweder π -Elektronen des Sieben- oder des Fünfringes des kondensierten Systems in Anspruch zu nehmen. Die ersten Komplexe des Azulens wurden von Wilkinson und Mitarbeitern dargestellt¹; es handelte sich dabei um gemischte mehrkernige Azulen-metall-carbonyle des Eisens, Mangans und Molybdäns. Erst kürzlich wurde dann aus dem eigenen Arbeitskreis über die Synthese von Azulenium-chrom(o)-cyclopentadienyl² auf dem Wege über Cyclopentadienyl-chrom-benzol berichtet.

Wir versuchten im Anschluss hieran nun auch erstmals reine Di-azulen-metallkomplexe des Chroms und Eisens mit Hilfe der von uns aufgefundenen und schon mehrfach beschriebenen Isopropylgrignardmethode³⁻⁵ darzustellen. Sie erwies sich als vorzüglich geeignet.

AZULENIUM-CHROM(O)-AZULENIAT

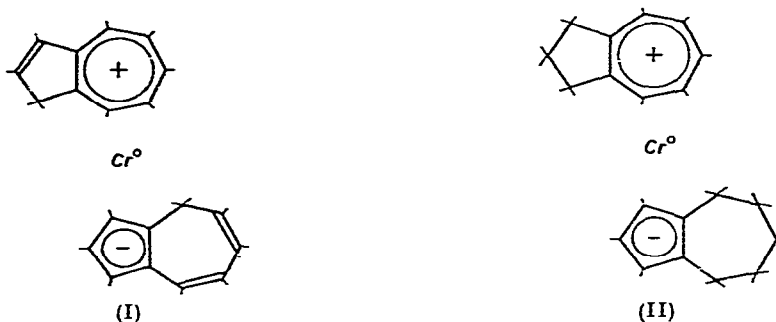
Bei der Umsetzung von Chrom(III)chlorid in Äther mit überschüssigem Isopropylgrignardreagens in Gegenwart von Azulen unter UV-Bestrahlung erhielten wir eine braune Lösung. Nach Methanolyse und chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches liess sich ein dunkelgrüner, kristalliner, diamagnetischer Komplex der Zusammensetzung $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$ isolieren.

Die sehr luftempfindliche Verbindung schmilzt im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen unzersetzt bei $79.5\text{--}81^\circ\text{C}$ und lässt sich bei 75°C im Hochvakuum fast rückstandsfrei sublimieren. Das Dipolmoment, gemessen in Cyclohexan, beträgt 1.18 ± 0.1 Debye. Der Komplex ist gut löslich in organischen Solvenzien; in Schwefelkohlenstoff und Halogenkohlenwasserstoffen erfolgt Zersetzung. Beim Schütteln der Lösungen in Gegenwart von Wasser unter Luftzutritt zerfällt zwar die Verbindung weitgehend, doch wird dabei offenbar in geringer Menge auch noch ein wenig stabiles Kation gebildet, das z.B. als Hexafluorophosphat fällbar ist. Erhitzt man den Komplex unter N_2 auf höhere Temperaturen, so sublimieren blaue Kristalle ab, die gaschromatographisch als Azulen identifiziert wurden.

Folgende Struktur eines Azulenium-chrom(o)-azuleniat (I) erscheint für den Komplex als gesichert.

Den Beweis sehen wir vor allem im PMR- und IR-Spektrum sowie der Hydrierung des $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$. In Gegenwart von Raney-Nickel nimmt die Verbindung in *n*-Hexan 3 Mole H_2 auf, was für das Vorhandensein von 3 nicht an der Komplexbildung beteilig-

ten Doppelbindungen spricht. Das entstandene $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ vom Fp. 68° ist blau gefärbt. Dies legt einen Vergleich mit dem hydrierten Azulenium-chrom(o)-cyclopentadienyl 2 , $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5$, nahe.



Im PMR-Spektrum von (I), gemessen in Perdeuterobenzol, finden sich 4 Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 1:10:5:2. Dem Signal bei -7.01 ppm folgt eine breite, stark aufgespaltene Bandengruppe im Bereich zwischen -6.61 bis -5.23 ppm. Die Signale bei -7.01 und -6.47 ppm lassen sich den an der π -Komplexbildung nicht beteiligten olefinischen Protonen des Azuleniumliganden zuordnen, die übrigen Signale der Gruppe entsprechen den Protonen des geladenen sowie des ungeladenen Siebenringes der beiden Liganden. Das hydrierte Produkt (II) zeigt dagegen in Cyclohexan anstelle der komplizierten Gruppe nur noch ein breites, wenig aufgespaltenes Signal bei -5.33 ppm (π -gebundener Siebenring). Im wenig aufgespaltenen Signal von (I) bei -3.68 ppm fallen die vier Methylenprotonen zusammen. Im Bereich bis -2.57 ppm schliesst sich ein System von vier Multipletts an, von denen eines teilweise im Methylenignal liegt. Es handelt sich hier um die Protonen des negativ geladenen Fünfringes des Azuleniumliganden.

Die wichtigsten Absorptionen im bandenreichen IR-Spektrum von (I) treten bei 3030, 2933, 2865, 1582, 1427, 1391, 1339, 1252, 1124, 1037, 1020, 956, 859, 829, 808, 769, 718, 664, 602, 521, 464, 430, 390 und 372 cm^{-1} auf. Das Spektrum des $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$ zeigt für den Azuleniumliganden im wesentlichen die gleichen Absorptionen. Für die Struktur von Interesse ist vornehmlich die Bande bei 1582 cm^{-1} , deren Lage und Intensität auf das Vorliegen zweier konjugierter Doppelbindungen im gespannten System des nicht π -gebundenen, partiell hydrierten Siebenringes des Azuleniumliganden schliessen lässt. Im freien Azulen tritt diese Bande bei 1572 cm^{-1} auf, im hydrierten Komplex (II) ist sie dagegen verschwunden.

Das $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ lässt sich in Gegenwart von Wasser durch Luftoxydation leicht und quantitativ in das gelbe, stabile, als Hexafluorophosphat fällbare Kation $[\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}]^+$ überführen, was wiederum in Übereinstimmung mit den Eigenschaften 2 des $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5$ steht. Wie z.B. auch das Verhalten des Di-indenyl-eisens, $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, beweist, scheinen sich Komplexe mit kondensierten Systemen, bei denen der nicht π -gebundene Ring ungesättigt ist, viel schwerer in ein stabiles Kation überführen zu lassen als solche, bei denen dieser Ring entweder hydriert oder alkylsubstituiert ist.

Die Entstehung der Struktur (I) legt im übrigen den Gedanken nahe, dass beim Chrom die Tendenz, unpolare reine Olefinkomplexe zu bilden, z.B. gegenüber Eisen wesentlich verringert ist. Dies scheint zumindest solange zu gelten, wie die Ausbildung

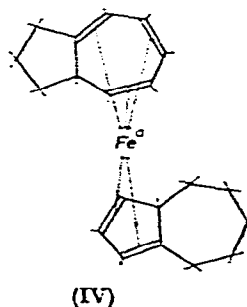
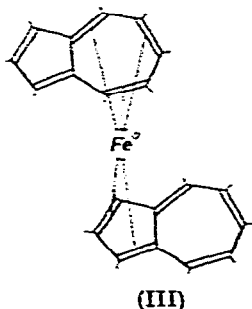
eines polaren Aufbaus als Alternative im Reaktionsweg offen steht. Unsere Bemühungen, mit Hilfe der Grignardreaktion unpolare Chrom-Olefin-Komplexe zu erhalten, schlugen bisher ausnahmslos fehl. Die Bildung des Azuleniatliganden im $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$ kann nur mit einer Hydridanlagerung an das Azulen erklärt werden. Dies lässt uns die Bildung von Chromhydrid-Zwischenstufen beim Zerfall der im Reaktionsgemisch primär gebildeten Chromtrialkylverbindung vermuten. Allerdings spräche dies dann gegen den früher von uns vorgeschlagenen Radikalmechanismus der Zerfallsreaktion.

Setzt man statt Chrom(III)chlorid Cyclopentadienyl-chrom-dichlorid·THF⁹ in die Grignardreaktion ein, so lassen sich aus dem methanolysierten Reaktionsgemisch chromatographisch zwei Komplexe heraustrennen. Zu 10 % (bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2\cdot\text{THF}$) entsteht $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_{10}\text{H}_9$ (Ref. 2) und zu 4 % $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$. Wie schon früher bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2\cdot\text{THF}$ mit 1,3-Cyclohexadien in der Grignardreaktion, bei der ein Gemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ entsteht, beschrieben³, wird also auch hier beim Zerfall des intermediär gebildeten " $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$ " teilweise der Cyclopentadienylligand abgespalten.

DI-AZULEN-EISEN(0)

Gemäss unseren Erfahrungen beim Chrom erwarteten wir auch beim Di-azulen-eisen eine polare Struktur, etwa vom Ferrocenotyp. Entgegen dieser Erwartung entstand jedoch ein unpolarer reiner Olefinkomplex. Nach Umsetzung von wasserfreiem Eisen(III)chlorid mit zwei Molen Azulen in der Grignardreaktion liess sich nach Methanolyse und sorgfältiger chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches eine braunorange gefärbte, diamagnetische, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ isolieren. Ein Komplex vom Ferrocenotyp hätte der Formel $\text{FeC}_{20}\text{H}_{18}$ entsprechen müssen.

Die Verbindung schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter offensichtlicher Zersetzung bei ca. 146°C . Dabei entsteht ein dunkelbraunes, zähes Harz. Der Sublimationspunkt im Hochvakuum beträgt $90\text{--}100^\circ\text{C}$. Das Dipolmoment konnte mit unseren Mitteln nur annähernd bestimmt werden; der Komplex absorbiert in der Gegend der Na_D -Linie, so dass die Messung der Molrefraktion in diesem Bereich nicht möglich war. Aus der Orientierungspolarisation ergibt sich ein maximales Dipolmoment von 1.3 Debye. Auffallend ist die grosse Beständigkeit der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff. Selbst in Lösung erfolgt an der Luft erst im Laufe von Tagen langsam Zersetzung. Dies steht im Gegensatz zu der grossen Oxydationsempfindlichkeit der früher von uns dargestellten reinen Eisenolefinkomplexe $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeC}_8\text{H}_{12}$ (Ref. 7) und $\text{C}_7\text{H}_8\text{FeC}_7\text{H}_{10}$ (Ref. 6). Ein Kation konnte nicht gefasst werden.



Hydrierung, PMR- und IR-Spektrum führen zu folgendem Strukturbild (III).

In Übereinstimmung mit diesem nimmt der Komplex $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ bei der Hydrierung 5 Mole H_2 auf, entsprechend 5 freien Doppelbindungen. Das entstandene gelbe $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$ (IV) schmilzt im geschlossenen Röhrchen ohne Zersetzung bei $145.5\text{--}147^\circ\text{C}$ und beginnt sich erst oberhalb von 250°C langsam zu verfärben. Es ist ebenfalls weitgehend luftstabil. Das PMR-Spektrum (gemessen in Perdeuterobenzol) von (III) ist im Gegensatz zu dem von (I) recht übersichtlich. Die Signale bei -6.12 und -5.66 ppm werden von den Protonen am nicht π -gebundenen Teil der Azulenliganden erzeugt; sie sind im Spektrum von (IV) verschwunden, in dem statt dessen zahlreiche Methylenprotonensignale auftreten. Im stark aufgespaltenen, breiten Signal bei -4.06 ppm fallen ein Proton des π -gebundenen Fünfringes und vier Protonen des π -gebundenen Siebenringes zusammen. Je ein Proton des π -gebundenen Fünf- bzw. Siebenringes ergeben ein Signal bei ca. -3.26 ppm, das letzte Proton am π -gebundenen Fünfring gibt sich durch ein Signal bei -2.44 ppm zu erkennen. Bei (IV) fallen die Signale des π -gebundenen Fünfringes teilweise in den Methylenbereich, eines verbleibt ausserhalb bei -3.80 ppm. Die fünf Protonen des π -gebundenen Siebenringes liegen hier bei -4.08 ppm. Charakteristisch für den Olefinkomplex mit ungeladenen Liganden ist die starke Verschiebung der Protonensignale am π -gebundenen Teil nach höheren Feldern.

Das IR-Spektrum von (III) zeigt u.a. Banden bei 3030, 2976, 2911, 1733, 1634, 1600, 1425, 1401, 1366, 1259, 1217, 1038, 1032, 935, 889, 866, 827, 803, 785, 766, 747, 707, 668, 626, 578, 524, 508, 470, 446, 438, 403, 351 und 324 cm^{-1} . Auch hier tritt also wieder die relativ intensive Bande für konjugierte Doppelbindungen bei 1600 cm^{-1} auf, die bei (IV) verschwunden ist.

Am Beispiel des Di-azulen-eisens(0) zeigt sich damit erneut die charakteristisch ausgeprägte Fähigkeit des Eisens(0) zur Bildung von reinen Olefinkomplexen. Vergleicht man den Komplex mit dem unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhaltenen Azulenium-chrom(0)-azuleniat, so wird deutlich, wie stark sich das Zentralmetall strukturbestimmend auswirkt. Wir werden unsere Versuche zur Darstellung weiterer Di-Azulen-Metall- π -Komplexe fortsetzen.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFTEN

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

1) $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$

In einen 250-ml-Zweihalskolben mit N_2 -Hahn, Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil gibt man 4 g (25.4 mMol) wasserfreies CrCl_3 , 6.5 g (50.7 mMol) Azulen und 50 ml absoluten Äther. Durch den Tropftrichter lässt man im Zeitraum von 20 Min unter Rühren die Grignardlösung, bereitet aus 5 g (206 mMol) Mg und 21 ml iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 80 ml Äther, einlaufen. Das Chromhalogenid geht in Lösung und Gasentwicklung setzt ein. Unter weiterem gutem Rühren wird nun mit dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Ablauf von 15 Std. ist die Gasentwicklung weitgehend zum Stillstand gekommen.

Die braune Reaktionslösung wird anschliessend in einem 1-l-Dreihalskolben mit N_2 -Hahn, KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückschlagventil mit einem Gemisch von 100 ml Methanol und 100 ml Äther bei -50°C solvolysiert. Nach Filtration über eine

mit Glaswolle überschichtete G3-Fritte zieht man das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ab und digeriert den Rückstand mit Hexan.

Die eingeeengte Hexanlösung wird an Al_2O_3 ("Woelm"; Aktivitätsstufe III) unter Verwendung einer ca. 1 m langen Säule chromatographiert, als Eluierungsmittel dient ebenfalls Hexan. Voraus wandert eine blaue Zone, die nicht umgesetztes Azulen enthält. Es folgt in einigem Abstand eine hellgrüne Zone, die in eine dunkelgrüne übergeht, welche letztere aufgefangen wird. Aus den im oberen Teil der Säule zurückbleibenden, nur sehr langsam wandernden Zonen konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden. Man engt das dunkelgrüne Eluat auf ca. 20 ml ein und kühlt langsam auf -78°C ab. Die ausgefallenen Kristalle werden unter Kühlung abfiltriert und nochmals aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 400 mg (1.29 mMol) entspr. 5.1% bezogen auf CrCl_3 . (Gef.: C, 77.30; H, 6.00; Cr, 16.98; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 304. $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$ ber.: C, 77.39; H, 5.85; Cr, 16.76%; Mol.-Gew., 310.35.)

2) $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$

In einem 100-ml-Kolben mit N_2 -Ansatz und Hahnaufsatz werden 150 mg (0.483 mMol) $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}$ in ca. 30 ml Hexan gelöst und mit etwas Raney-Nickel versetzt. Nach Anschluss einer Wasserstoffbürette schüttelt man den Kolben auf der Maschine, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Der H_2 -Verbrauch betrug 32.8 ml (Normalbedingungen) bei einem theoretischen Bedarf von 32.5 ml. Die entstandene tiefblaue Lösung wird über Al_2O_3 filtriert, eingeeengt und langsam auf -78°C gekühlt. Man saugt die dunkelblauen Kristalle unter Kühlung ab und rekristallisiert aus Hexan.

Ausbeute 117 mg (0.369 mMol) entspr. 76.5% d. Theorie. (Gef.: C, 76.10; H, 7.90; Cr, 16.42; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 305. $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ ber.: C, 75.91; H, 7.65; Cr, 16.44%; Mol.-Gew., 316.40.)

3) $[\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}]^+\text{PF}_6^-$

Eine Probe des blauen $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$ wird in Hexan gelöst, mit Wasser unterschichtet und unter Luftzutritt geschüttelt. In der Masse, wie sich die Hexanschicht entfärbt, nimmt die wässrige Schicht eine intensiv gelbe Farbe an. Das Kation fällt man anschliessend mit NH_4PF_6 -Lösung quantitativ aus. Der Niederschlag kann durch Umfällen aus Aceton-Äther oder durch Umkristallisation aus siedendem Äthanol gereinigt werden. (Gef.: C, 51.80; H, 5.50; Cr, 10.79. $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}\text{PF}_6$ ber.: C, 52.06; H, 5.24; Cr, 11.27%.)

4) $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$

Die Vorschrift folgt bis einschliesslich der Methanolyse im wesentlichen der unter 1) angegebenen mit dem Unterschied, dass man einen 500-ml-Kolben verwendet, das eingewogene FeCl_3 /Azulen-Gemisch bei -50°C in Äther löst, die Grignardlösung bei derselben Temperatur zugibt und erst nach Aufwärmen auf Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Eingesetzt werden 6 g (37.3 mMol) wasserfreies FeCl_3 und 9 g (70 mMol) Azulen in 100 ml Äther; die Grignardlösung bereitet man aus 7 g (288 mMol) Mg und 31 ml iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 100 ml Äther.

Den nach Abziehen des Lösungsmittels nach der Methanolyse erhaltenen Rückstand digeriert man mit Benzol, filtriert die Lösung über Al_2O_3 , engt auf 5 ml ein und verdünnt mit Hexan auf das Doppelte. Nun wird über eine 1 m lange und 1.5 cm weite

Säule an Al_2O_3 ("Woelm"; Aktivitätsstufe III) chromatographiert; als Eluierungsmittel dient wieder Hexan. Es erscheint zuerst eine schwachgelbe Zone, dann eine bläulichgelbe, eine schwächer und schliesslich eine stärker orange gefärbte Zone. Letztere wird nach Auffangen eingengt und nochmals chromatographiert, wobei man den Vorlauf verwirft. Der Komplex lässt sich aus dem Eluat wieder durch Tiefkühlung isolieren und wird nochmals umkristallisiert.

Ausbeute 700 mg (2.23 mMol) entspr. 6 % bez. auf FeCl_3 . (Gef.: C, 76.86; H, 5.12; Fe, 17.88; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 319. $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ ber.: C, 76.94; H, 5.17; Fe, 17.89 %; Mol.-Gew., 312.18.)

5) $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$

100 mg (0.32 mMol) $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$ werden in 50 ml Hexan gelöst und gemäss 2) hydriert. Die H_2 -Aufnahme beträgt 37.2 ml (Theorie 35.9 ml). Die ersten 3 Mole werden ziemlich schnell, die letzten beiden nur sehr langsam aufgenommen. Aus der erhaltenen gelben, über Al_2O_3 filtrierten Lösung kristallisiert man den Komplex nach Einengen unter Tiefkühlung aus. Die Reinigung erfolgt ebenfalls durch Umkristallisation aus Hexan.

Ausbeute 89 mg (0.276 mMol) entspr. 86 % d.Theorie. (Gef.: C, 74.49; H, 7.90; Fe, 17.26; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 323. $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$ ber.: C, 74.54; H, 8.13; Fe, 17.33 %; Mol.-Gew., 322.26.)

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Untersuchungen sowie der Thyssenstiftung für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (J.M.). Herr Dipl. chem. C. G. KREITER half uns bei der Diskussion der PMR-Spektren in wertvoller Weise. Die Dipolmomente sind nach Messungen von Herrn G. HUTTNER.

ZUSAMMENFASSUNG

Wasserfreies CrCl_3 ergibt im System Azulene/iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei UV-Beleuchtung und nachfolgender Methanolyse polar gebautes, diamagnetisches, dunkelgrünes, sublimierbares π -Azulenium-chrom(o)- π -azuleniat, $\text{CrC}_{20}\text{H}_{16}$. Der Metallbau zwischen kationischem Siebenring und anionischem Fünfring folgt aus IR- und PMR-Spektren sowie der Hydrierung zu blauem $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$.

Demgegenüber reagiert FeCl_3 unter denselben Bedingungen zu unpolarer, braunoranger, ebenfalls sublimierbarem, jedoch wesentlich oxydationsunempfindlicherem Di- π -azulen-eisen(o), $\text{FeC}_{20}\text{H}_{16}$. Die analoge Metallposition zwischen diesmal ungeladenen Ringliganden ergibt sich aus IR- und PMR-Spektrum und der Hydrierung zu gelbem $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$.

SUMMARY

The reaction of anhydrous chromium trichloride with ethereal isopropylmagnesium bromide in the presence of azulene, followed by methanolysis of the reaction mixture, yields a polar, diamagnetic, dark green, sublimable solid, $\text{CrC}_{20}\text{H}_{16}$, which is formulated as π -azulenium-chromium(o)- π -azuleniate, with the metal bound to both a cationic, seven-membered ring and an anionic, five-membered ring. This formulation follows

from the IR and NMR spectra and the hydrogenation, which gives blue $\text{CrC}_{20}\text{H}_{24}$.

In contrast, iron trichloride, in the same conditions, produces non-polar, orange-brown bis(π -azulene)iron(0), $\text{FeC}_{20}\text{H}_{18}$, which sublimates as easily but is significantly less sensitive to oxidation. The position of the metal, this time between two uncharged ring ligands, was established from the IR and NMR spectra, and hydrogenation to yellow $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}$.

LITERATUR

- 1 R. BURTON, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4290.
- 2 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2451; H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 70.
- 3 E. O. FISCHER, J. MÜLLER UND P. KUZEL, *Rev. Chim. (Bucharest)*, im Erscheinen.
- 4 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 776.
- 5 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 413.
- 6 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 89.
- 7 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3217.
- 8 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.
- 9 E. O. FISCHER UND K. ULM, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319 (1963) 253.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 464-470