

Journal of Organometallic Chemistry, 108 (1976) 213–223
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KRISTALLSTRUKTUR, ^1H -NMR- UND MASSENSPEKTRUM VON TRI-CARBONYLFERRACYCLOPENTADIEN-TRICARBONYLEISEN, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

GERD DETTLAF und ERWIN WEISS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Oktober 1975)

Summary

The preparation, mass and ^1H NMR spectra and the crystal structure of $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ are described.

The compound can be prepared in a simple way by reaction of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with thiophene (yield 17%). It forms monoclinic crystals (space group $P2_1/c$) with four formula units in the unit cell. The positions of all atoms (except H atoms) have been determined and refined until an R value of 0.058 was reached. Within the practically planar ferracyclopentadiene ring, multiple bond orders must be assumed for all bonds. One of the six CO groups in the molecule is bent and represents a strongly unsymmetrical bridging carbonyl group ("semibridging carbonyl group").

Zusammenfassung

Die Darstellung, das Massen- und ^1H -NMR-Spektrum sowie die Röntgenstruktur von $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ werden beschrieben.

Die Verbindung kann in einfacher Weise durch Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Thiophen dargestellt werden (Ausbeute 17%). Sie kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Lagen aller Atome (mit Ausnahme der H-Atome) wurden bestimmt und verfeinert bis zu einem Wert von $R = 0.058$. Im annähernd planaren Ferracyclopentadien-Ring sind für alle Bindungen Mehrfachbindungsanteile anzunehmen. Eine der insgesamt sechs CO-Gruppen des Moleküls ist deutlich gewinkelt; sie fungiert als stark unsymmetrische Brückencarbonylgruppe ("Semi-Brücken-Carbonylgruppe").

Darstellung

$C_4H_4Fe_2(CO)_6$ (I) stellt den Grundkörper eines Komplextyps der allgemeinen Formel $C_4R_2R'_2Fe_2(CO)_6$ dar. Die in Fig. 1 wiedergegebene Struktur dieses Komplextyps ist durch eine Röntgenstrukturuntersuchung der Verbindung II [1] abgesichert.

Der Grundkörper I, eine orangerote, diamagnetische Verbindung (Smp. $55^\circ C$) wurde erstmalig bei der Umsetzung von Eisencarbonylen mit Acetylen unter Druck isoliert [2]. Diese Reaktionen verlaufen nicht einheitlich und ergeben ein Gemisch verschiedener Organoeisencarbonylverbindungen, welche säulenchromatographisch getrennt werden können. Unter geeigneten Bedingungen erhält man I in Ausbeuten bis zu 12% [2]. Die Entwicklung eines ergiebigeren oder jedenfalls weniger aufwendigen Darstellungsverfahrens war daher wünschenswert.

In neuer Zeit ist die Reaktion von (Benzylidenaceton) $Fe(CO)_3$ mit Alkinen (RC_2R' mit $R = R' = Me, Et, Ph$) beschrieben worden [3], bei der ebenfalls Komplexe des Typs $C_4R_2R'_2Fe_2(CO)_6$ in Ausbeuten von 25–50% entstehen. Wir setzten bei dieser Reaktion als Alkin Komponente Acetylen unter Druck (2 atm, Lösungsmittel Benzol, Reaktionstemperatur $80^\circ C$) ein. Dabei entstand I jedoch nur in sehr geringer Ausbeute (ca. 2%).

Als einfache Labormethode zur Darstellung von I hat sich die Reaktion von Thiophen mit $Fe_3(CO)_{12}$ erwiesen. Erstmals wurde diese Reaktion von Kaesz et al. [4] beschrieben. Diese Autoren setzten $Fe_3(CO)_{12}$ mit einem grossen Thiophenüberschuss um und erhielten I neben anderen Reaktionsprodukten in 7%iger Ausbeute. Bei den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen kann die Ausbeute auf 17% gesteigert werden. Ausserdem gestalten sich Aufarbeitung und Reinigung des Produkts sehr einfach.

Spektren

Massenspektrum

In Tab. 1 sind die im 70eV-Massenspektrum beobachteten Massenzahlen und die dazugehörigen Ionen zusammengestellt.

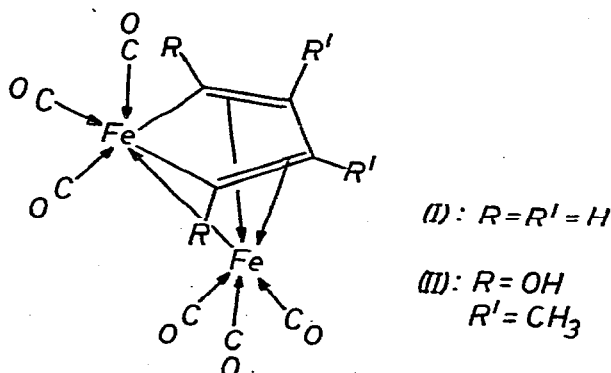


Fig. 1. Struktur des Komplextyps $C_4R_2R'_2Fe_2(CO)_6$.

TABELLE 1

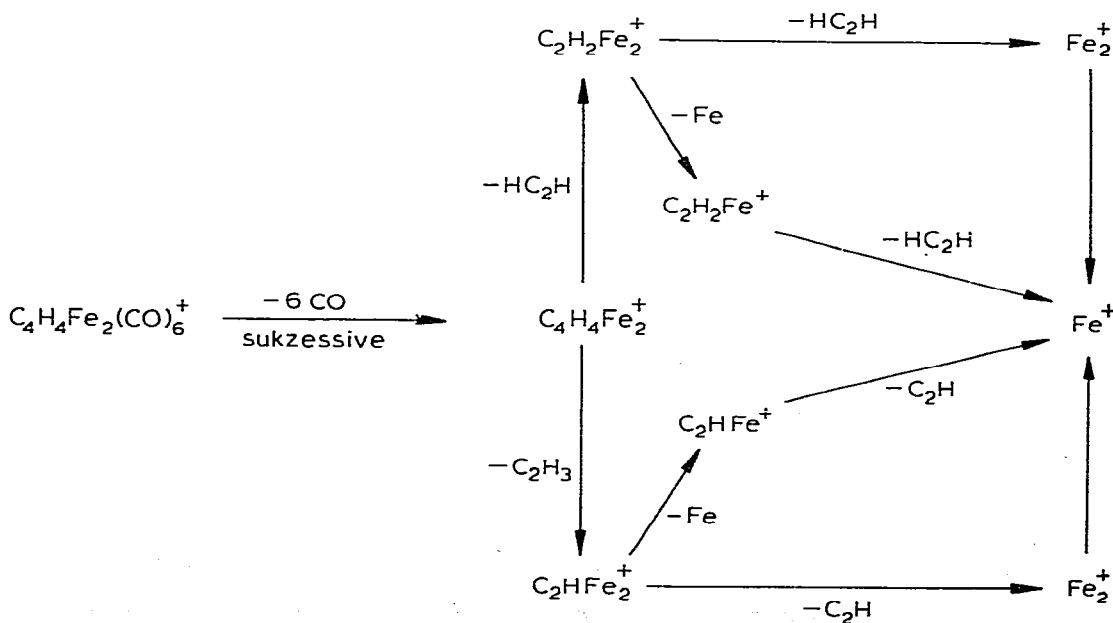
ISOTOPENBEREINIGTES 70eV-MASSENSPEKTRUM

Es sind nur die Massenzahlen mit einer grösseren Intensität als 3 (relativ zum Basispeak bei $m/e = 28$) aufgeführt.

m/e	Intensität	Ionen
332	13.5	$C_4H_4Fe_2(CO)_6^+$
304	18.8	$C_4H_4Fe_2(CO)_5^+$
276	15.0	$C_4H_4Fe_2(CO)_4^+$
248	12.5	$C_4H_4Fe_2(CO)_3^+$
220	33.4	$C_4H_4Fe_2(CO)_2^+$
192	39.5	$C_4H_4Fe_2(CO)^+$
164	51.7	$C_4H_4Fe_2^+$
138	26.5	$C_2H_2Fe_2^+$
137	8.2	$C_2HFe_2^+$
112	41.0	Fe_2^+
110	8.3	$C_4H_4Fe_2(CO)_2^{++}$
96	5.2	$C_4H_4Fe_2(CO)^{++}$
82	10.7	$C_4H_4Fe_2^{++}; (HC_2H)Fe^+$
81	11.3	C_2HFe^+
56	21.3	$Fe^+; Fe_2^{++}$
28	100.0	$CO^+; Fe^{++}$

Das Massenspektrum lässt sich gut mit den bei Organometallcarbonylverbindungen beobachteten Zerfallsregeln deuten. Allerdings ist nicht in jedem Falle eine eindeutige Zuordnung von Massenzahlen und Ionen möglich, da die Massenzahlen von Fe (56) und CO (28) gerade im Verhältnis 2:1 stehen.

Ausgehend vom Molekül-Ion ($m/e = 332$) werden sukzessive alle CO-Gruppen abgespalten. Von den CO-ärmeren Bruchstücken treten auch die zweifach gela-

Fig. 2. Zerfallsschema von $C_4H_4Fe_2(CO)_6$.

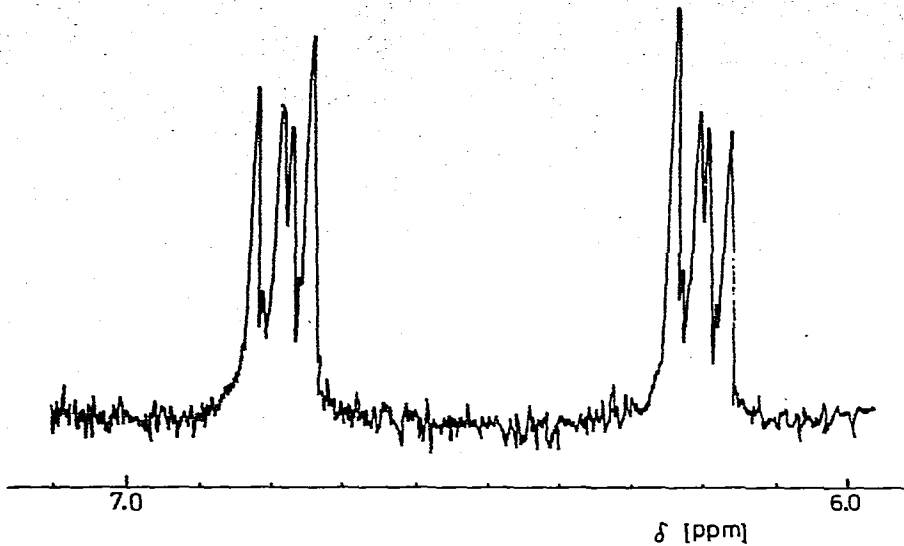


Fig. 3. 100 MHz⁻¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in CCl₄ mit TMS als innerem Standard.

denen Ionen auf. Der weitere Zerfall des nach dem Verlust aller CO-Gruppen verbleibenden Fragment-Ions C₄H₄Fe₂⁺ erfolgt in der im Zerfallsschema (Fig. 2) dargestellten Weise.

¹H-NMR-Spektrum

Das 100 MHz⁻¹H-NMR-Spektrum (Fig. 3) zeigt zwei Signalgruppen bei δ 6.2 und 6.8 ppm. Beide Signalgruppen bestehen aus sechs Linien.

Das Spektrum kann als AA'XX'-System interpretiert werden, bei dem eine Kopplungskonstante (in diesem Fall $J_{XX'}$, Fig. 4) 0 Hz beträgt.

Die Analyse des Spektrums als entartetes AA'XX'-System [6] liefert die Parameter: $\delta_A = \delta_{A'} = 6.8$ ppm, $\delta_X = \delta_{X'} = 6.2$ ppm; $J_{AX} = J_{A'X'} = 5.3$ Hz, $J_{AX'} = J_{A'X} = 2.3$ Hz, $J_{AA'} = 2.4$ Hz, $J_{XX'} = 0$ Hz.

Ein mit diesen Parametern berechnetes Spektrum zeigt Fig. 5. Das berechnete Spektrum lässt das gleiche Aufspaltungsmuster erkennen wie das gemessene Spektrum (Fig. 3).

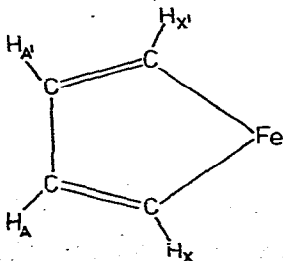


Fig. 4. Ferracyclopentadien-Molekülteil mit den vier Protonen des AA'XX'-Systems.

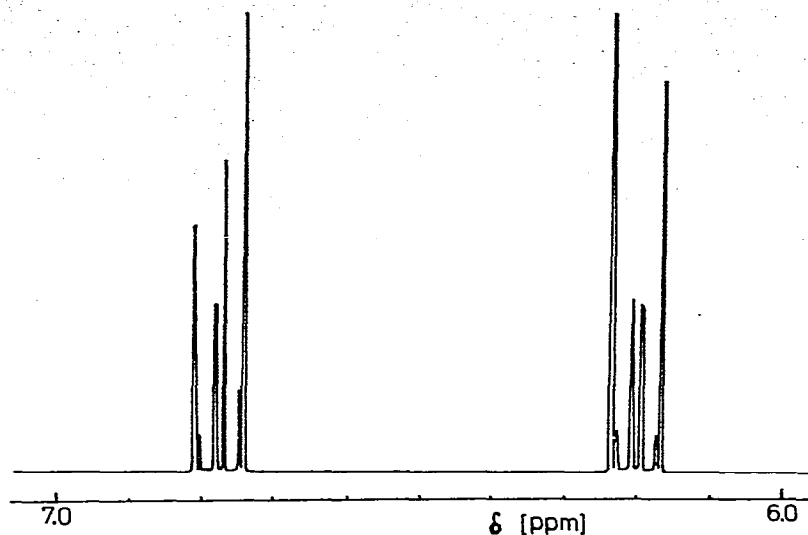


Fig. 5. Berechnetes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

Röntgenstrukturuntersuchung

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ kristallisiert aus n-Hexan in Form monokliner Prismen aus. Vermessen wurde ein Einkristall von $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen lieferten vorläufige Zellparameter und zeigten, dass die Verbindung monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die mit Hilfe eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers verfeinerten Zellparameter sind: $a = 11.61(1)$, $b = 6.40(1)$, $c = 16.35(1)$; $\beta =$

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.2360(1)	0.5285(1)	0.6750(1)
Fe(2)	0.2635(1)	0.5143(1)	0.8335(1)
C(1)	0.3811(5)	0.4377(9)	0.7641(4)
C(2)	0.4378(6)	0.5808(12)	0.8252(4)
C(3)	0.3720(7)	0.7687(11)	0.8195(4)
C(4)	0.2626(6)	0.7654(10)	0.7523(4)
C(5)	0.1398(6)	0.3556(12)	0.7757(4)
C(6)	0.3253(7)	0.3364(12)	0.9197(4)
C(7)	0.1816(6)	0.6572(13)	0.8903(4)
C(8)	0.2142(7)	0.2745(11)	0.6233(4)
C(9)	0.0882(6)	0.6274(12)	0.6131(4)
C(10)	0.3210(6)	0.6375(10)	0.6142(4)
O(5)	0.0596(4)	0.2431(10)	0.7534(4)
O(6)	0.3651(6)	0.2236(11)	0.9735(4)
O(7)	0.1272(6)	0.7495(12)	0.9265(3)
O(8)	0.2040(6)	0.1173(8)	0.5911(3)
O(9)	-0.0002(5)	0.6980(10)	0.5749(3)
O(10)	0.3817(5)	0.7062(9)	0.5769(3)

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER ATOME VON $C_4H_4Fe_2(CO)_6$.

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] (\times 10^{-4})$$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	69(1)	162(2)	17(1)	8(1)	14(1)	2(1)
Fe(2)	64(1)	186(3)	16(1)	14(1)	13(1)	0(1)
C(1)	61(5)	240(19)	24(2)	21(8)	15(3)	13(6)
C(2)	61(6)	285(21)	33(3)	— 7(9)	13(3)	5(6)
C(3)	113(8)	231(20)	28(3)	— 50(10)	18(4)	—13(6)
C(4)	117(8)	160(16)	25(3)	14(9)	21(4)	5(5)
C(5)	85(6)	296(25)	28(3)	— 11(10)	24(3)	6(6)
C(6)	112(8)	264(21)	27(3)	35(11)	16(4)	10(7)
C(7)	92(7)	360(25)	25(3)	59(11)	16(4)	— 2(7)
C(8)	114(7)	186(18)	24(3)	2(9)	21(4)	8(6)
C(9)	88(7)	287(21)	21(2)	— 6(10)	19(3)	7(6)
C(10)	74(6)	205(18)	23(3)	— 22(8)	15(3)	—14(6)
O(5)	119(6)	480(21)	42(2)	—112(10)	29(3)	—11(6)
O(6)	182(8)	450(23)	44(3)	87(12)	36(4)	78(6)
O(7)	173(8)	599(29)	39(3)	149(13)	30(4)	—37(6)
O(8)	217(9)	174(15)	46(3)	— 5(9)	35(4)	—12(5)
O(9)	91(5)	473(22)	37(2)	64(8)	13(3)	33(6)
O(10)	135(6)	378(20)	42(2)	— 78(9)	39(3)	—12(6)

107.6(2)°; $V = 1158 \text{ \AA}^3$. Diese Daten stimmen mit früheren vorläufigen Ergebnissen von King [2] überein, jedoch wurde dort die Aufstellung $P2_1/n$ gewählt.

2056 symmetrieunabhängige Intensitätsdaten ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung) wurden zur Strukturaufklärung herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ($\mu r = 0.4$).

Durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen konnten die Lagen aller Atome (mit Ausnahme der H-Atome) bestimmt werden. Verfeinerungsrechnungen mit dem LSQ-Programm von Busing, Martin und Levy ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren einen R -Wert von 0.116. Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte einen R -Wert von 0.058.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die gefundenen Atomparameter mit Standardabweichungen.

Diskussion der Molekülstruktur

Die durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung bestätigt weitgehend die bisherigen Vorstellungen. Die interatomare Abstände und Valenzwinkel sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Im Folgenden sollen einige Feinheiten der in den Fig. 6–8 dargestellten Struktur diskutiert werden.

Das Ringsystem

Das Ringsystem aus den Atomen C(1)–C(4) und Fe(1) wird bisher als konjugiertes Diensystem mit kovalenten Einfachbindungen zwischen Fe(1) und C(1) bzw. C(4) aufgefasst. Demnach sollten die Ringatome planar angeordnet sein und die Länge der Fe–C-Bindungen sollte der Summe der kovalenten Ein-

TABELLE 4
INTERATOMARE ABSTÄNDE IN $C_4H_4Fe_2(CO)_6$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Fe(1)—Fe(2)	2.515(1)	Fe(2)—C(6)	1.785(7)
Fe(1)—C(1)	1.953(5)	Fe(2)—C(7)	1.772(6)
Fe(1)—C(4)	1.938(6)	C(1)—C(2)	1.368(9)
Fe(1)—C(5)	2.508(4)	C(2)—C(3)	1.412(9)
Fe(1)—C(8)	1.814(7)	C(3)—C(4)	1.405(9)
Fe(1)—C(9)	1.823(5)	C(5)—O(5)	1.146(9)
Fe(1)—C(10)	1.744(5)	C(6)—O(6)	1.124(9)
Fe(2)—C(1)	2.080(4)	C(7)—O(7)	1.149(8)
Fe(2)—C(2)	2.111(7)	C(8)—O(8)	1.125(8)
Fe(2)—C(3)	2.112(7)	C(9)—O(9)	1.121(8)
Fe(2)—C(4)	2.082(7)	C(10)—O(10)	1.149(8)
Fe(2)—C(5)	1.779(7)		

fachbindungsradien von Fe (r_{Fe}) und C (r_C) entsprechen.

Berechnungen zeigen, dass nur die vier C-Atome des Ringes exakt in einer Ebene liegen. Fe(1) ist mit 0.23 Å jedoch nur wenig von dieser Ebene entfernt, man kann daher das gesamte Ringsystem als annähernd planar bezeichnen.

Zur Abschätzung der Länge einer kovalenten Fe—C-Einfachbindung benötigt man r_{Fe} . Als Wert hierfür kann der halbe Abstand der nicht durch CO-Gruppen verbrückten Fe-Atome im $Fe_3(CO)_{12}$ [7] angenommen werden (1.34 Å). Aus anderen Verbindungen kann $r_{Fe} = 1.38$ Å abgeleitet werden [8]. Die in $C_4H_4Fe_2(CO)_6$ gemessenen Abstände (1.94 Å bzw. 1.95 Å) sind signifikant kleiner als die Summe von $r_{Fe} + r_C$ (2.08 bzw. 2.12 Å). Man muss für die Fe—C-Bindungen im Ferracyclopentadien-Ring Mehrfachbindungsanteile annehmen. Diese können durch Wechselwirkung besetzter *d*-Orbitale des Fe(1) mit unbesetzten π -Orbitalen des C_4 -Ringfragments erklärt werden. Damit würde gleichzeitig die Rückbindung zu den mit dem Ring koplanaren CO-Gruppen (8) und (9) geschwächt. Tatsächlich ist der Abstand dieser beiden CO-Gruppen zu Fe(1) (1.81 bzw. 1.82 Å) deutlich grösser als der Abstand der CO-Gruppe (10) zu Fe(1) (1.74 Å).

TABELLE 5
VALENZWINKEL IN $C_4H_4Fe_2(CO)_6$

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(1)—Fe(1)—C(4)	79.3(3)	Fe(1)—C(1)—C(2)	117.5(5)
C(1)—Fe(1)—C(8)	92.8(3)	C(1)—C(2)—C(3)	113.0(7)
C(1)—Fe(1)—C(10)	92.0(3)	C(2)—C(3)—C(4)	112.5(7)
C(4)—Fe(1)—C(9)	91.6(3)	C(3)—C(4)—Fe(1)	116.6(6)
C(8)—Fe(1)—C(9)	94.4(3)	Fe(1)—C(8)—O(8)	178.5(7)
C(10)—Fe(1)—C(8)	96.7(3)	Fe(1)—C(9)—O(9)	176.5(7)
C(5)—Fe(2)—C(6)	97.0(4)	Fe(1)—C(10)—O(10)	176.9(6)
C(5)—Fe(2)—C(7)	95.7(4)	Fe(1)—C(5)—Fe(2)	69.1(6)
C(6)—Fe(2)—C(7)	93.7(4)	Fe(2)—C(5)—O(5)	167.3(7)
C(3)—Fe(2)—C(4)	39.1(3)	Fe(2)—C(6)—O(6)	179.1(7)
C(1)—Fe(2)—C(2)	38.1(3)	Fe(2)—C(7)—O(7)	179.3(8)

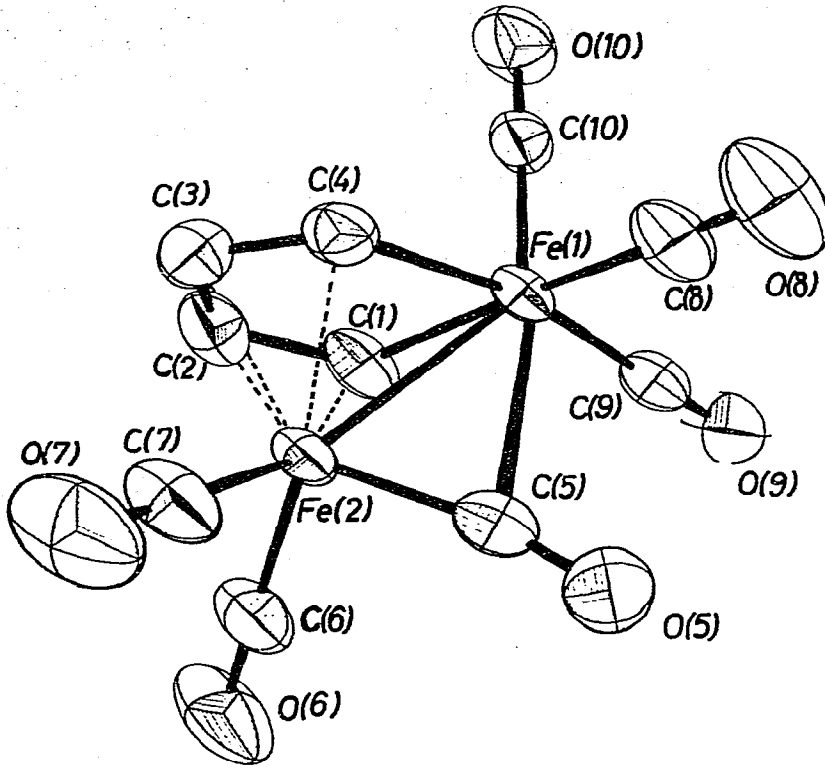


Fig. 6. ORTEP-Zeichnung des Moleküls $C_4H_4Fe_2(CO)_6$.

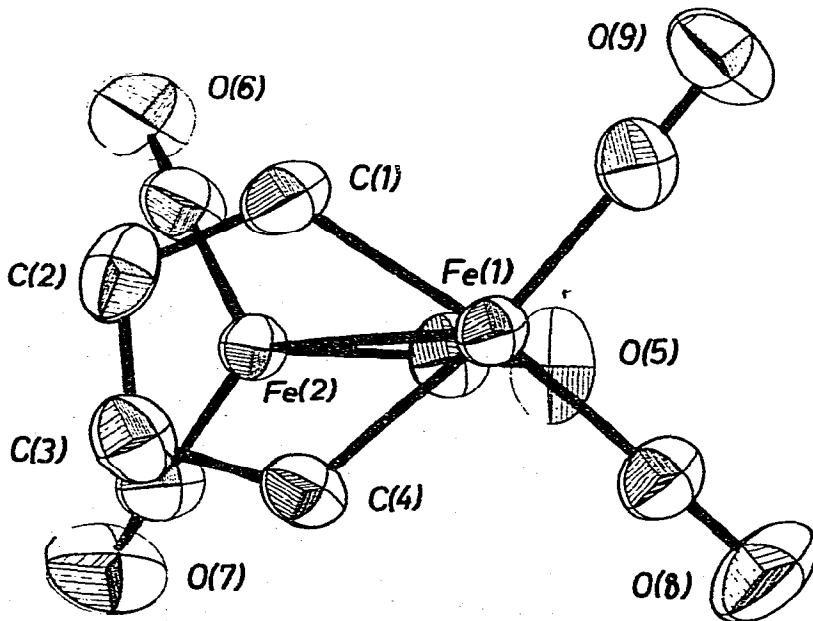


Fig. 7. ORTEP-Zeichnung des Moleküls $C_4H_4Fe_2(CO)_6$ aus einer Perspektive senkrecht zum Ringsystem. Die CO-Gruppe (10) ist nicht eingezeichnet, sie steht senkrecht zur Zeichenebene über Fe(1).

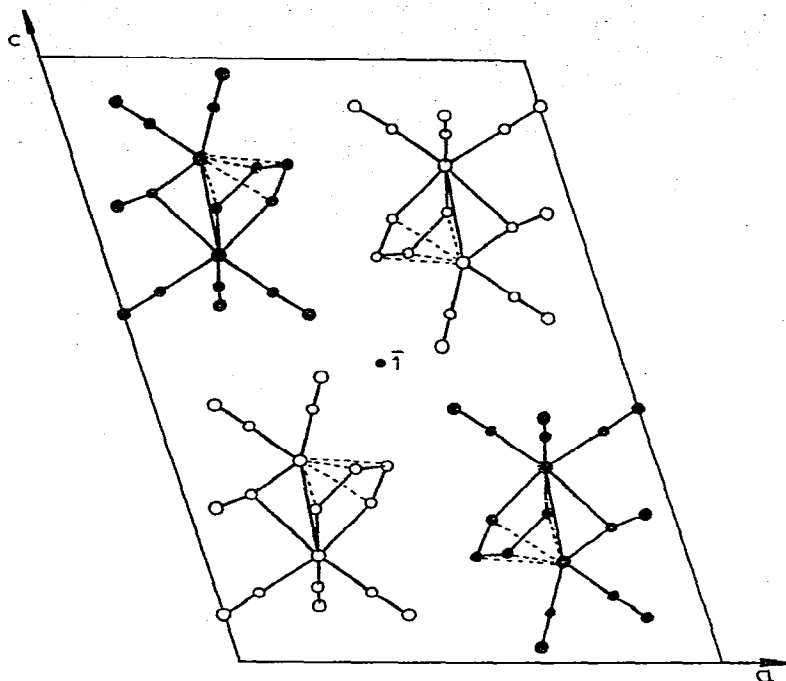


Fig. 8. Projektion der Atome von $C_4H_4Fe_2(CO)_6$ in der Elementarzelle auf [010]. Die Moleküle, deren Atome als Punkte gezeichnet sind, sind gegen die Moleküle, deren Atome als Kreise gezeichnet sind, um $b/2$ in Richtung der b -Achse versetzt.

Die Fe—Fe-Bindung und die "Semi-Brücken-Carbonylgruppe"

Um den beobachteten Diamagnetismus [2] zu erklären wird die Fe—Fe-Bindung als Donorbindung (vergleiche Fig. 1) aufgefasst. Dadurch wird für beide Metallatome die "Edelgasregel" erfüllt, es resultieren jedoch formale Ladungen: Fe(1) negativ und Fe(2) positiv.

Cotton [9] hat in jüngster Zeit eine Erklärung für unsymmetrische CO-Brücken vorgeschlagen, wie sie zwischen Metallatomen mit formaler Ladungsungleichheit bestehen.

Der CO-Gruppe (5), die bisher als endständig an Fe(2) gebunden angesehen wurde, kommt dabei eine besondere Funktion zu. Diese CO-Gruppe ist im Gegensatz zu den anderen CO-Gruppen des Moleküls deutlich gewinkelt (167°). Ausserdem beträgt der Abstand dieser CO-Gruppe zu Fe(1) nur 2.51 \AA (siehe auch Fig. 6). Dieser Abstand ist deutlich kleiner als die Summe der grob abgeschätzten Van der Waals'schen Radien für Fe und C (etwa 3.5 \AA). Somit ist zwischen Fe(1) und der CO-Gruppe (5) eine Bindungsbeziehung anzunehmen. Cotton beschreibt die Bindungsverhältnisse wie folgt (vgl. Fig. 9):

1. Die CO-Gruppe (5) wird zunächst als formal endständig an Fe(2) gebunden betrachtet.
2. Fe(1) und Fe(2) sollen durch eine Donorbindung $Fe(2) \rightarrow Fe(1)$ verbunden sein.
3. Zum Ausgleich der durch die Donorbindung entstandenen formalen Ladungen geht Elektronendichte aus geeigneten d -Orbitalen des Fe(1) in eines der

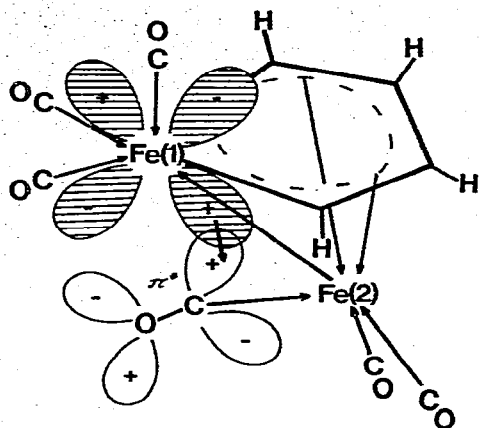


Fig. 9. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in $C_4H_4Fe_2(CO)_6$.

π^* -Orbitale der CO-Gruppe (5) über. Das zweite π^* -Orbital der CO-Gruppe (in Fig. 9 nicht gezeichnet) steht weiter für die Rückbindung zu Fe(2) zur Verfügung.

4. Von der CO-Gruppe (5) wird über die σ -Donorbindung verstärkt Elektronendichte auf Fe(2) übertragen.

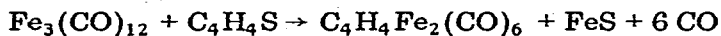
Derartige CO-Gruppen, die den Ausgleich formaler Ladungen an miteinander verbundenen, nicht äquivalenten Metallatomen bewirken, bezeichnet Cotton als "Semi-Brücken-Carbonylgruppen" (semibridging carbonyl groups).

Die Nichtäquivalenz der beiden Fe-Atome in Verbindungen des Typs $C_4R_2R'_2Fe_2(CO)_6$ ist kürzlich durch mössbauerspektroskopische Untersuchungen gezeigt worden [10].

Experimentelles

Reaktion von $Fe_3(CO)_{12}$ mit Thiophen.

In die Hülse einer Soxhlet-Extraktionsapparatur gibt man 6 g (12 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ und beschickt den Kolben (250 ml) mit 2.5 ml (30 mmol) Thiophen und 100 ml n-Heptan. Unter Luftausschluss extrahiert man alles $Fe_3(CO)_{12}$ in den Reaktionskolben (innerhalb von 2 Tagen) und erhitzt noch bis zum Verschwinden der grünen Farbe. Während der Reaktion bedeckt sich die Kolbenwandung mit einem schwarzglänzenden Belag von Eisensulfid. Das gelbe Filtrat dampft man im Vakuum bei Raumtemperatur ein, wobei auch gebildetes $Fe(CO)_5$ entfernt wird. Das zurückbleibende Rohprodukt wird zur Reinigung sublimiert (10^{-3} Torr, $45^\circ C$). Ausbeute an I 0.6 g (17%) bezogen auf die formale Reaktionsgleichung:



Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers, dem Fonds der

Chemischen Industrie für Sachmittel und der BASF für die Überlassung von Pentacarbonyleisen.

Die Herren Dr. K. Hoffmann, Ka. Hoffmann, Dr. J. Kopf und J. Schulze (Hamburg) sowie Herr Doz. Dr. G. Huttner (München) haben dankenswerterweise Rechenprogramme bereitgestellt.

Literatur

- 1 A.A. Hock und O.S. Mills, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 139.
- 2 E. Weiss, W. Hübel und R. Mérényi, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1155.
- 3 R.B. King und M.N. Ackermann, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C57.
- 4 H.D. Kaesz, R.B. King und T.A. Manuel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
- 5 M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1960) 989.
- 6 H. Günther, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 907.
- 7 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4155.
- 8 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 399.
- 9 F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5070.
- 10 R.H. Herber, R.B. King und M.N. Ackermann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5437.