

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TRICARBONYL- (η^4 -CYCLOPENTADIENON)EISEN

K. HOFFMANN und E. WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. August 1976)

Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienone)-iron has been made. Crystal data: space group $P2_1/m$; $a = 6.624(2)$, $b = 9.729(3)$, $c = 6.497(2)$ Å, $\beta = 107.26(1)^\circ$; $Z = 2$. With 780 reflections [$F_o > 3\sigma(F_o)$] the structure has been refined anisotropically (hydrogens isotropically) to $R = 0.056$.

In the complex cyclopentadienone is stabilized by coordination to $\text{Fe}(\text{CO})_3$ by means of the four π -electrons of the conjugated diene system analogous to (butadiene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$. The ketonic group is out-of-plane of the butadiene system (19.9°), as predicted by HMO considerations. The carbonyl groups are arranged around the iron atom in such a conformation that they are directed to the centers of greatest electron density in the cyclopentadienone ring. IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR data are reported.

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Strukturuntersuchung am Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen durchgeführt. Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/m$; $a = 6.624(2)$, $b = 9.729(3)$, $c = 6.497(2)$ Å, $\beta = 107.26(1)^\circ$; $Z = 2$. Die Struktur wurde mit 780 Reflexen [$F_o > 3\sigma(F_o)$] anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) zu einem R -Wert von 0.056 verfeinert.

Im Komplex wird Cyclopentadienon durch Koordination seines Diensystems an $\text{Fe}(\text{CO})_3$, analog dem (Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$, stabilisiert. Die Ketogruppe ist, wie auf Grund von HMO-Betrachtungen zu erwarten, stark aus dem Butadien-System abgewinkelt (19.9°). Die Stellung der drei Carbonylgruppen am Eisenatom ist dergestalt, dass sie in ihrer Verlängerung auf die Zentren grösster Elektronendichte im Cyclopentadienon-Ring weisen. IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten werden mitgeteilt.

Einführung

Bei der Umsetzung von Pentacarbonylisen mit Acetylen unter Druck [1] entsteht neben einer Reihe metallorganischer Verbindungen in kleinen Ausbeuten Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen, das erstmals von Reppe et al. isoliert wurde [2].

Im Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen liegt der in freier Form nicht bekannte Ligand Cyclopentadienon stabilisiert vor; damit bestand die Gelegenheit, diesen Liganden in komplexierter Form durch Röntgenstrukturanalyse und spektroskopische Methoden zu studieren.

Experimentelles

Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen kristallisiert aus einer gesättigten Lösung in Benzol/n-Hexan (1 : 1) durch Abkühlen auf 0°C in gelben Rauten. Zur Vermessung kam ein Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$. Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen und den Auslöschungen: $0k0 : k = 2n + 1$ ergab sich ein monoklines Kristallsystem mit den möglichen Raumgruppen $P2_1/m$ und $P2_1$. Die Strukturaufklärung wurde mit der zentrischen Raumgruppe $P2_1/m$ durchgeführt. Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Sammlung der integrierten Intensitäten von $\theta = 1^\circ$ bis 27° sowie die Datenreduktion erfolgte wie an anderer Stelle beschrieben [3]. Eine Zersetzung des Kristalls wurde nicht beobachtet.

Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen des kleinen μR von 0.4 verzichtet werden. Insgesamt wurden 780 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ erhalten.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Schweratomkoordinaten wurden durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese (Programm FOUR [4]) gefunden. Die übrigen Atomlagen (ausser Was-

TABELLE 1
KRISTALLDATEN FÜR $C_8H_4FeO_4$

Summenformel	$C_8H_4FeO_4$
Molmasse	220.0 g mol^{-1}
Raumgruppe	$P2_1/m$
Linearer Absorptionskoeffizient	20.0 cm^{-1}
$\mu(Mo-K\alpha)$	
Berechnete Dichte	1.80 g cm^{-3}
Gemessene Dichte	1.79 g cm^{-3} ($CCl_4/C_2H_4Br_2$)
Moleküle/Zelle	2
Zellkonstanten a	
a	$6.624(2) \text{ \AA}$
b	$9.729(3) \text{ \AA}$
c	$6.497(2) \text{ \AA}$
β	$107.26(1)^\circ$
V	403.6 \AA^3

$^\circ$ Messtemperatur 18°C , $Mo-K\alpha \lambda = 0.70926 \text{ \AA}$.

serstoff) wurden über dreidimensionale Fourier-Synthesen (Programm FOUR [4]) ermittelt. Die Wasserstofflagen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Verfeinerungsrechnungen der Koordinaten und Temperaturfaktoren (Programm ORXFLS3 [5]) ergaben abschliessend einen *R*-Wert von 0.056 für 780 Reflexe.

Beschreibung der Struktur

In den Tabellen 2–7 sind die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome, interatomaren Abstände, Winkel und besten Ebenen aufgeführt.

Die Ermittlung der besten Ebenen erfolgte mit dem Programm TUMEB [6], die der Abstände und Winkel mit ABWI [7]. Die Molekül- und Kristallstruktur sind in Fig. 1 und 2 mittels ORTEP [8] dargestellt; Fig. 3 gibt eine Übersicht über die Bindungslängen im Molekül. Betrachtet man das Ringsystem vereinfacht als punktförmigen Liganden, so ist das Eisen in etwa tetraedrisch von drei Carbonylgruppen und Cyclopentadienon umgeben, wie in Fig. 1 zu sehen ist. Das Molekül wird durch eine Spiegelebene halbiert, eine Hälfte stellt die asymmetrische Einheit dar.

Schon recht frühzeitig [9–11] wurde ein typischer Diolefin-Komplex vermutet. Es war ein Ziel der Röntgenstrukturuntersuchung, hierzu genauere Informationen zu erhalten. Die Ergebnisse bestätigen die frühere Vermutung: Die vier Ring-Kohlenstoffatome des Butadien-Systems sind coplanar (Tab. 7 (I)). Das Eisenatom ist annähernd gleichweit von diesen Atomen entfernt, wenn auch die Bindungslängen Fe(1)–C(1) und Fe(1)–C(2) signifikant voneinander abweichen (2.11 und 2.07 Å); der gleiche Effekt zeigt sich beim Tricarbonyl(η^4 -tropon)eisen (2.13 und 2.05 Å) [12]. Weiterhin sind die beobachteten Bindungslängen im Ring typisch für komplexierte Butadien-Systeme. Erwähnt werden sollte jedoch der relativ grosse Abstand der Atome C(2) und C(3) mit 1.463(11)

TABELLE 2

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Die mit * markierten Atome gehören nicht zur asymmetrischen Einheit

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.39245(4)	0.25	0.32595(19)
C(6)	0.5173(16)	0.25	0.6141(16)
O(6)	0.5974(14)	0.25	0.7981(12)
C(7)	0.5518(10)	0.1190(7)	0.2620(10)
O(7)	0.6519(8)	0.0347(6)	0.2200(9)
C(8)*	0.5518(10)	0.3810(7)	0.2620(10)
O(8)*	0.6518(8)	0.4653(6)	0.2200(9)
C(1)	0.1197(11)	0.1326(9)	0.3055(12)
H(1)	0.099(7)	0.043(5)	0.361(7)
C(2)	0.1254(9)	0.1748(8)	0.0987(10)
H(2)	0.134(9)	0.120(7)	0.984(10)
C(3)*	0.1254(9)	0.3252(8)	0.0987(10)
H(3)*	0.134(9)	0.380(7)	–0.016(10)
C(4)*	0.1197(11)	0.3674(9)	0.3055(12)
H(4)*	0.099(7)	0.457(5)	0.361(7)
C(5)	0.0705(13)	0.25	0.4237(15)
O(5)	0.0104(12)	0.25	0.5846(11)

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^{-4}$)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	97(3)	71(1)	99(3)	0	29(2)	0
C(6)	161(24)	115(13)	175(26)	0	65(20)	0
O(6)	308(26)	213(16)	121(19)	0	27(17)	0
C(7)	146(14)	67(7)	169(16)	-9(9)	40(12)	4(9)
O(7)	201(13)	105(7)	335(18)	20(8)	75(13)	-45(9)
C(8) [†]	146(14)	67(7)	169(16)	-9(9)	40(12)	4(9)
O(8) [†]	201(13)	105(7)	335(18)	20(8)	75(13)	-45(9)
C(1)	140(16)	87(10)	207(20)	-31(11)	45(14)	-12(11)
C(2)	128(14)	113(9)	139(15)	-20(9)	16(12)	-22(10)
C(3) [†]	128(14)	113(9)	139(15)	-20(9)	16(12)	-22(10)
C(4) [†]	140(16)	87(10)	207(20)	-31(11)	45(14)	-12(11)
C(5)	74(19)	183(18)	130(22)	0	20(17)	0
O(5)	176(19)	262(17)	139(18)	0	84(15)	0

Å, während im ähnlich gebauten Tricarbonyl(η^4 -3,4-dimethyl-thiophen-1,1-dioxid)eisen [13] eine mittlere Bindungslänge von 1.42 Å im Butadien-Teil gefunden wird. Beim Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen ist jedoch die recht hohe Standardabweichung (0.011 Å) der C(2)—C(3)-Bindungslänge zu berücksichtigen. Im Einklang mit diesen Beobachtungen steht die starke Abwinkelung der Ketogruppe von der Ebene der übrigen vier Kohlenstoffatome (19.9°). Eine entsprechende Abknickung wird beim Tricarbonyl[η^4 -tetrakis(trifluormethyl)-cyclopentadienon]eisen (20.1°) beobachtet [14].

Eine befriedigende Deutung der Bindungszustände liefert das HMO-Modell,

(Fortsetzung s. S. 243)

TABELLE 4

ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	B
H(1)	1.4(20)
H(2)	0(1)
H(3) [†]	0(1)
H(4) [†]	1.4(20)

TABELLE 5

INTERATOMARE ABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Fe(1)—C(1)	2.108(7)	Fe(1)—C(2)	2.072(6)
C(1)—C(2)	1.416(9)	C(2)—C(3)	1.463(11)
C(1)—C(5)	1.466(7)	C(5)—O(5)	1.224(9)
C(1)—H(1)	0.97(5)	C(2)—H(2)	0.94(7)
Fe(1)—C(6)	1.809(9)	C(6)—O(6)	1.155(12)
Fe(1)—C(7)	1.781(7)	C(7)—O(7)	1.137(9)

TABELLE 6
WINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Winkel (°)
C(1)—C(5)—C(4)	102.4(7)
C(1)—C(5)—O(5)	128.8(9)
C(5)—C(1)—C(2)	110.1(7)
C(5)—C(1)—H(1)	115(3)
H(1)—C(1)—C(2)	131(3)
H(2)—C(2)—C(1)	128(4)
H(2)—C(2)—C(3)	125(4)
C(1)—C(2)—C(3)	106.9(6)
C(1)—Fe(1)—C(2)	39.6(3)
C(2)—Fe(1)—C(3)	41.4(3)
C(1)—Fe(1)—C(4)	65.6(3)
C(1)—Fe(1)—C(6)	100.7(4)
Fe(1)—C(6)—O(6)	179.9(9)
C(2)—Fe(1)—C(7)	91.2(4)
Fe(1)—C(7)—O(7)	179.3(8)
C(6)—Fe(1)—C(7)	96.9(4)
C(7)—Fe(1)—C(8)	91.4(4)

TABELLE 7

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Die Gleichungen beziehen sich auf ein orthogonales Koordinatensystem x' , y' , z' , wobei x' parallel zu a , y' in der ab -Ebene und z' parallel zu c^* liegen

Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert

$$(I) \quad -0.9467 x' + 0.0001 y' - 0.3220 z' + 0.1811 = 0$$

$$(II) \quad y' - 0.2500 = 0$$

$$(III) \quad -0.9236 x' - 0.3835 z' + 0.6445 = 0$$

I		II		III	
C(1)	0*	Fe(1)	0*	C(6)	0*
C(2)	0*	C(5)	0*	C(7)	0*
C(3)	0*	O(5)	0*	C(8)	0*
C(4)	0*	C(6)	0*		
		O(6)	0*		
C(5)	288	C(1)	-1142	Fe(1)	937
O(5)	637	C(2)	-732	C(1)	2618
H(1)	120	C(3)	732	C(2)	2707
H(2)	-34	C(4)	1142	C(3)	2707
H(3)	-34	H(1)	-2014	C(4)	2617
H(4)	120	H(2)	-1269	H(1)	2711
Fe(1)	-1714	H(3)	1269	H(2)	2723
C(6)	-2547	H(4)	2014	H(3)	2723
C(7)	-2703	C(7)	-1275	H(4)	2711
C(8)	-2702	C(8)	1275	C(5)	2847
O(6)	-3081	O(7)	-2095	O(5)	3119
O(7)	-3323	O(8)	2095		
O(8)	-3322				
Zwei Atome, die durch eine Spiegelebene zwei weitere erzeugen, bilden mit diesen eine Ebene		Die fünf Atome* liegen auf einer Spiegelebene		Drei Atome bilden stets eine Ebene	
Winkel zwischen den Ebenen in Grad:					
I—II	90.0	I—III	3.8	II—III	90.0

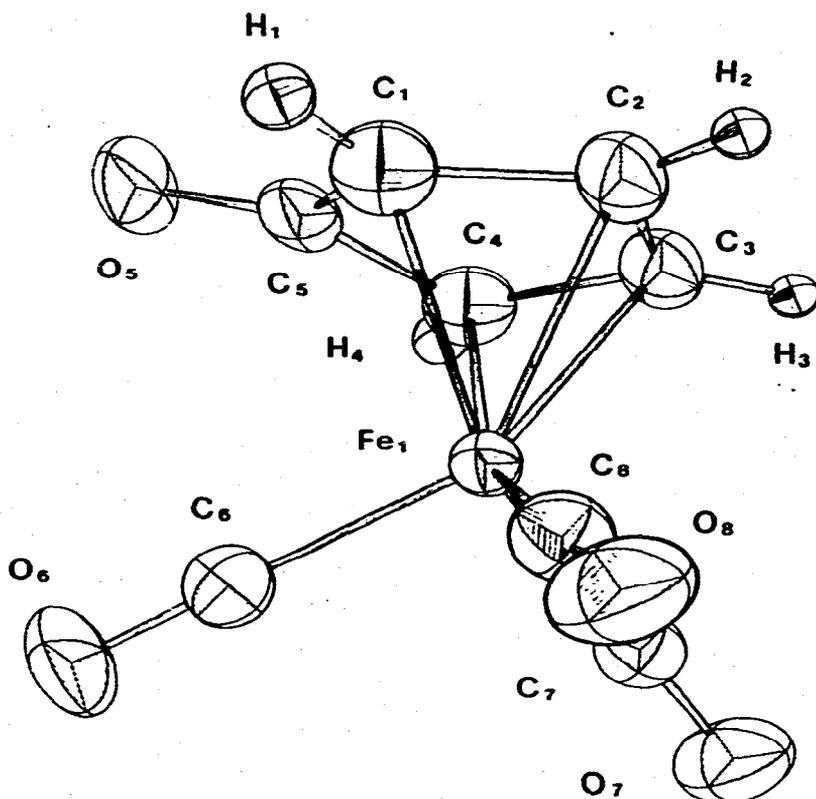


Fig. 1. Molekülstruktur $C_4H_4COFe(CO)_3$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

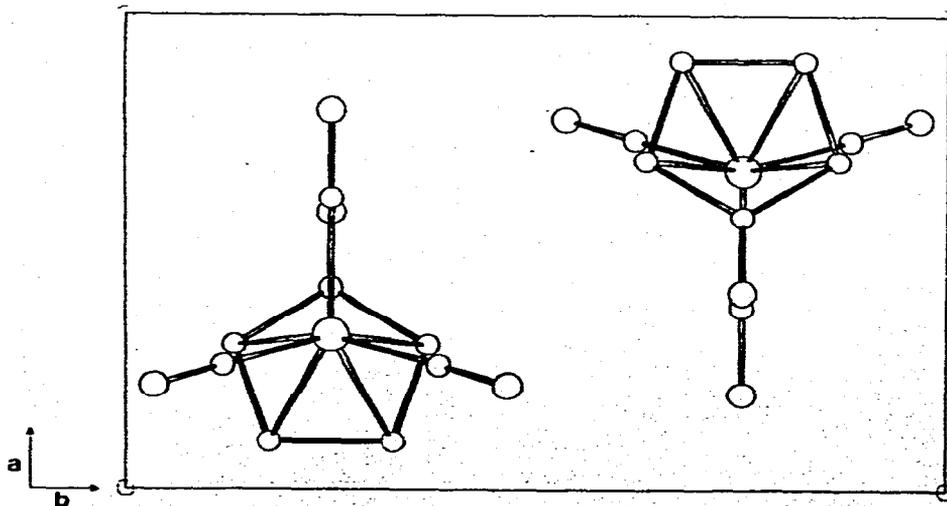


Fig. 2. Projektion der Elementarzelle auf die x/y -Ebene.

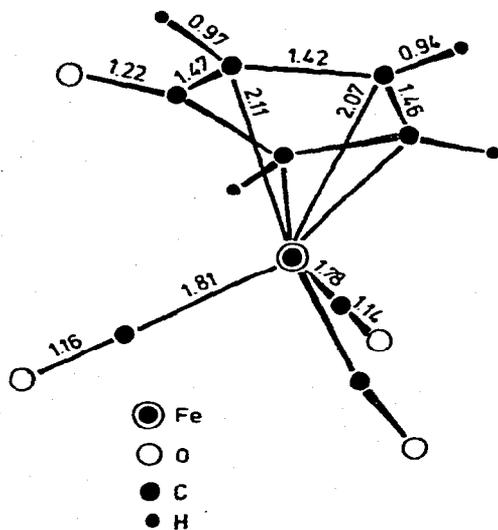
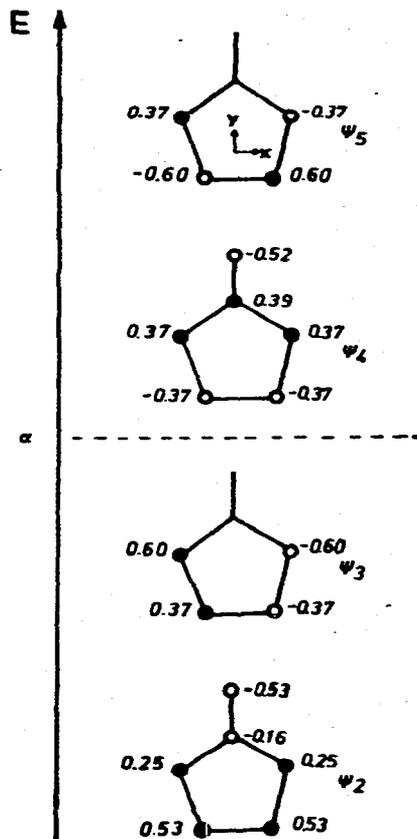
Fig. 3. Bindungsabstände von $C_4H_4COFe(CO)_3$.

Fig. 4. Molekülorbitale des Cyclopentadienons.

das auch die analogen Verhältnisse im Tricarbonyl[η^4 -tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienon]eisen [14] gut beschreibt. In Fig. 4 sind die wichtigen Molekülorbitale mit den entsprechenden Hückel-Koeffizienten c_μ angegeben. Danach resultiert aus der Kombination von ψ_2 mit einem s -, d_{z^2} - oder sd_{z^2} -Orbital des Eisens eine dative Bindung des Liganden zum Metall. Die Überlappung wird begünstigt durch ein Wegknicken der Keto-Gruppe vom Butadien-System, wie die negativen Hückel-Koeffizienten (Fig. 4) fordern und die Beobachtungen der Strukturbestimmung bestätigen. Die Überlappung von ψ_3 mit einem d_{xz} -Orbital trägt ebenfalls zur Bindung bei; die im Knoten des Liganden-Molekülorbitals liegende Ketogruppe spielt bei dieser Wechselwirkung keine Rolle. Die Rückbindung findet aus dem besetzten d_{yz} -Orbital in das leicht antibindende ψ_4 -MO statt. Betrachtet man nur das isolierte Butadien-System, so sollten mit zunehmender Rückbindung die Doppelbindungen länger und die Einfachbindung kürzer werden. Nach Rechnungen von Behrens [15] liefert das HMO-Modell für (Butadien) $Fe(CO)_3$ die Längen 1.43, 1.41 und 1.43 Å. Die beim Tricarbonyl-

(η^4 -cyclopentadienon)eisen gefundenen Längen sprechen für eine etwa gleichstarke bzw. etwas geringere Rückbindung als beim (Butadien)Fe(CO)₃.

Abstände und Winkel des Eisen-Carbonyl-Systems weisen keine signifikanten Abweichungen auf; so sind ein mittlerer Fe—C-Abstand von 1.795(7) Å und ein C—O-Abstand von 1.146(9) Å üblich für derartige Metallcarbonylverbindungen.

Auch die Erscheinung, dass die auf der Spiegelebene liegende Carbonylgruppe mit den zwei anderen einen grösseren Winkel einschliesst (96.9°) als diese untereinander (91.4°), wird bei vielen anderen Tricarbonyl-eisen-Komplexen beobachtet [14]. Interessant ist jedoch die Anordnung der drei Kohlenmonoxid-Liganden in Bezug auf das Ring-System. Die beobachtete Konformation unterstützt die Feststellung von Sim et al. [16], dass sich die Carbonylgruppen so orientieren, dass die Verlängerungen der Bindungen zum Metall auf die Zentren grösster Elektronendichte im Ring weisen. Beim Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen sind dies die Kohlenstoffatome des Diolefinsystems, da durch den elektronegativen Sauerstoff am fünften Ring-Atom die Elektronendichte dort herabgesetzt wird. Auch die Tatsache, dass sich das Eisenatom, wie vorhergesagt [17], unter den Zentren grösster Elektronendichte im Ring befindet, stimmt hiermit gut überein.

IR- und NMR-Spektren

Obwohl Feststoff-IR- und ¹H-NMR-Daten vom Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen bereits publiziert worden sind [18,19], wurden die Ergebnisse durch neue Messungen überprüft, da die veröffentlichten Werte aus den Anfängen der IR- und NMR-Spektroskopie stammen. Lösungsspektren ergänzen die IR-Daten, die in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

In Tabelle 9 sind die ¹H-Resonanzen aufgeführt. Diese lassen Abweichungen erkennen. Auch kann der von Wilkinson et al. [19] vorgenommene Deutung als A₂X₂-System nicht zugestimmt werden. Bei Anwesenheit zweier magnetisch äquivalenter Kerne A und X sollte ein Spektrum mit zwei Triplets im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 resultieren; die beobachteten Triplets sind jedoch asymmetrisch und entsprechen einem scheinbar einfachen AA'XX'-System, wie es beim Furan vorkommt. Eine Berechnung der Kopplungskonstanten war jedoch

TABELLE 8
IR-DATEN

Substanz	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Phase
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃	2077 2019 2002.5 1673 ^a	Et ₂ O
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃ [18]	1667 ^a	CCl ₄
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃	2072 2015 1995 1630 ^a	KBr
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃ [18]	2075 2016 2000 1637 ^a	KBr
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃ [19]	2084 2015 1634 ^a	Nujol

^a $\nu(\text{C=O})$.

TABELLE 9
¹H-NMR-DATEN

Substanz	Resonanz δ (ppm) ^a	Lösungsmittel	Temperatur
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃	4.08 5.57 ^b	CDCl ₃	26°C
C ₄ H ₄ COFe(CO) ₃ [19]	4.08 5.89		

^a Bezogen auf TMS (δ 0 ppm). ^b Interner Standard TMS; Messfrequenz 90 MHz (Bruker WH-90).

nicht möglich, da selbst ein PFT-Spektrum auf einem 90 MHz-Gerät, bei dem die schwachen Resonanzen extrem verstärkt wurden, nicht zur Auflösung der einzelnen Linien führte, aus denen das scheinbar einfache Spektrum entsteht. Lediglich der Abstand der beiden äusseren Linien zum Zentrum des Triplets konnte zu 2.34 Hz ermittelt werden. Das ¹³C-Spektrum wurde in CDCl₃, das gleichzeitig als interner Standard (δ 75.2 ppm) diente, bei 22.63 MHz (Bruker WH-90) aufgenommen. Alle Resonanzen sind auf TMS (δ 0 ppm) bezogen.

Vier Signale bei δ 207.3, 173.9 (br), 82.9 und 69.0 ppm werden beobachtet. Die beiden letzten Resonanzen lassen sich auf Grund ihrer gleichen Intensität, die deutlich grösser als die der anderen Signale ist, den wasserstoffsubstituierten Ringatomen (Kern-Overhauser-Effekt) zuordnen. Dabei liegen die der Keto-Gruppe benachbarten C-Atome bei höherem Feld als die β -ständigen; dies steht im Einklang mit Beobachtungen am Cyclohexanon (δ (C=O) 197.1, δ (C _{α}) 128.4, δ (C _{β}) 149.8 ppm). Der Peak bei δ 173.9 ppm ist mit gewisser Vorsicht auf die Resonanz des Keto-Kohlenstoff-Atoms zurückzuführen, wobei die relativ geringe Intensität durch lange Relaxationszeiten bedingt ist. Die in Lösung äquivalenten drei endständigen Carbonylgruppen zeigen bei δ 207.3 ppm ein Singulett; ähnlich liegen die Verhältnisse beim (Butadien)Fe(CO)₃ (δ 208.4 ppm) [20].

Dank

Für die Vermessung des Kristalls auf dem Einkristall-Diffraktometer danken wir Herrn Dr. J. Kopf. Weiterhin sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometers und dem Fond der Chemischen Industrie für Sachmittel gedankt.

Literatur

- 1 E. Weiss, W. Hübel und Merény, Chem. Ber., 95 (1962) 1155.
- 2 W. Reppe und H. Vetter, Ann., 582 (1953) 133.
- 3 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 128 (1977) 389.
- 4 J. Kopf, Universität Hamburg, 1973 (unveröff. Programm).
- 5 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, ORXFLS3, A FORTRAN Crystallographic Least-squares Program, Oak Ridge National Laboratory (1971).
- 6 G. Huttner und S. Schelle, Universität München (unveröff. Programm).
- 7 U. Behrens und K. Hoffmann, Universität Hamburg, 1973 (unveröff. Programm).
- 8 C.K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge (1965).
- 9 E. Weiss und W. Hübel, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 42.
- 10 W. Hübel, E.H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krücker, D.A. Brown, G.S.D. King und C. Hoogzand, Inorg. Nucl. Chem., 9 (1959) 204.
- 11 G.N. Schrauzer, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5307.

- 12 R.P. Dodge, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1964) 5429.
- 13 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) im Druck.
- 14 N.A. Bailey und R. Mason, *Acta Crystallogr.*, **21** (1966) 652.
- 15 U. Behrens, Dissertation, Universität Hamburg, 1974.
- 16 O.L. Carter, A.T. McPhail und G.A. Sim, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1866.
- 17 G. Huttner und W. Gartzke, *Chemiedozentagung*, Stuttgart, 1974.
- 18 E. Weiss, R. Merényi und W. Hübel, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 1170.
- 19 L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1960) 989.
- 20 H.G. Preston, Jr. und J.C. Davis, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1585.