

CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL-ACETYLEN-METHYL-WOLFRAM, EINE AUSGANGSVERBINDUNG FÜR NEUE WOLFRAM-ACETYLEN- KOMPLEXE

HELMUT G. ALT

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, München (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. August 1976)

Summary

The photochemical reaction of $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ (I) with acetylene (C_2H_2) in solution leads to the formation of the diamagnetic complexes $C_5H_5W(CO)_2-(C_2H_2COCH_3)$ (II) and $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (III). The adduct II contains a methylvinylketone ligand, in which the C_2H_2 unit is a σ -bonded olefin. The 16 electron system III, however, contains a mobile π -bonded C_2H_2 -ligand. III reacts readily with two-electron ligands L; as examples the reactions with carbon monoxide, trimethylphosphite and trimethylphosphane are described. In the new π -acetylene complexes the C_2H_2 ligand shows a hindered rotation around the metal- C_2H_2 bond axis. The free activation enthalpies of the acetylene rotation are surprisingly high (e.g. for $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ ΔG^\ddagger_{364} 18.2 kcal mol⁻¹), indicating strong metal→acetylene backbonding.

Zusammenfassung

Bei der photochemischen Umsetzung von $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ (I) mit Acetylen (C_2H_2) in Lösung werden die diamagnetischen Komplexe $C_5H_5W(CO)_2-(C_2H_2COCH_3)$ (II) und $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (III) gebildet. Während das Addukt II einen Methylvinylketon-Liganden enthält, in dem die C_2H_2 -Einheit als Olefin σ -gebundenen vorliegt, besitzt der 16-Elektronen-Komplex III einen beweglichen, π -gebundenen C_2H_2 -Liganden. III reagiert bereitwillig mit Zweielektronenliganden L; als Beispiele werden die Umsetzungen mit Kohlenmonoxid, Trimethylphosphit und Trimethylphosphan beschrieben. In den dargestellten π -Acetylenkomplexen führt der C_2H_2 -Ligand bei höherer Temperatur eine gehinderte Rotation um die Metall- C_2H_2 -Bindung als Achse aus. Die freien Aktivierungsenthalpien der Acetylenrotation liegen erstaunlich hoch (z.B. ist für III ΔG^\ddagger_{364} 18.2 kcal mol⁻¹) und lassen auf eine starke Metall→Acetylen-Rückbindung schliessen.

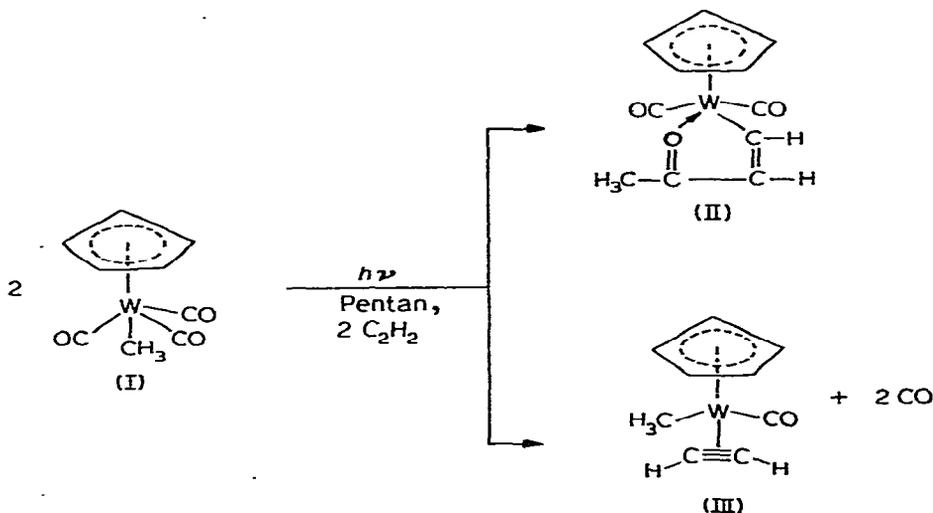
Einleitung

Umsetzungen von metallorganischen Koordinationsverbindungen mit Acetylen erfreuen sich grosser Aktualität. So wurden in jüngster Zeit die Reaktionen von Cyclopentadienylkomplexen des Typs $C_5H_5M(CO)_3X$ ($M = Mo, W$; $X = \text{Halogen, SR}$) mit substituierten Alkinen beschrieben, bei denen einerseits unter CO-Abspaltung Substitutionsprodukte, andererseits Cyclopentadienonkomplexe entstehen können [1–4]. In der vorliegenden Arbeit wird über Reaktionen der Methylverbindung $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ mit Acetylen berichtet, die im Anschluss an die Untersuchungen über Umsetzungen der Komplexe $C_5H_5M(CO)_3CH_3$ ($M = Cr, W$) mit Phosphinen und Phosphiten [5] durchgeführt worden waren. Es wurde dabei besonders auf die Reaktionen des unsubstituierten Acetylens Wert gelegt, das bislang nur vereinzelt als Komplexligand fixiert werden konnte.

Diskussion der Ergebnisse

(a) Photochemische Umsetzung von $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ mit Acetylen in Lösung

Bei der UV-Bestrahlung von $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ (I) in Pentanlösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Acetylen-Gas werden zwei diamagnetische Verbindungen gebildet, die sich durch Säulenchromatographie abtrennen und isolieren lassen.



Der kirschrote Komplex II erwies sich formal als Additionsprodukt des Acetylens an $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ [6]. Nach den spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich um einen Dicarbonylkomplex, bei dem das Acetylen als olefinische Einheit in ein Heterocyclus eingebaut ist. Im dunkel-weißen Komplex III hingegen trägt das Zentralmetall einen π -gebundenen C_2H_2 -Liganden, der eine gehinderte Rotation um die Alkin-Wolfram-Bindungsachse ausführen kann.

Der Komplex III zeigt im IR-Spektrum die Absorption des terminalen CO-Liganden bei 1925 cm^{-1} (in Pentan) und eine schwach ausgeprägte Bande des

π -koordinierten Acetylen bei 1710 cm^{-1} (in KBr); eine sehr ähnliche $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz wurde auch für den Acetylenliganden im Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ (1720 cm^{-1}) gefunden [7]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III (in Aceton- d_6) beobachtet man Singulets bei δ 5.51 bzw. -0.20 ppm, die aufgrund ihrer Intensitäten (5 : 3) dem π -gebundenen C_5H_5 -Ring und der σ -gebundenen CH_3 -Gruppe zuzuordnen sind. Das Signal der Acetylenprotonen ist sehr stark zu niederem Feld verschoben und gleichzeitig in ein AB -System aufgespalten ($\delta(\text{H}_A)$ 12.54, $\delta(\text{H}_B)$ 11.97 ppm; $^3J(\text{H,H})$ 1.2 Hz). Das stärker abgeschirmte Protonensignal H_B zeigt Quartettstruktur ($J(\text{H,H})$ 0.36 Hz), die sich auf eine "long-range-Kopplung" von H_B mit den Protonen des CH_3 -Liganden zurückführen lässt. Die Kopplungskonstante $^3J(\text{H,H})$ 1.2 Hz der Acetylenprotonen im Komplex III deutet darauf hin, dass die beiden Wasserstoffe am Acetylenliganden nicht mehr linear angeordnet sind, sondern eine *cis*-artige Stellung zueinander einnehmen, wie sie auch für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ angenommen wurde [7].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III ist temperaturabhängig; oberhalb $+50^\circ\text{C}$ verbreitern sich die Signale des C_2H_2 -Liganden und fallen schliesslich reversibel in ein neues Singulett zusammen. Dies lässt sich mit einer gehinderten, intramolekularen Rotation des C_2H_2 -Liganden deuten, wie sie bereits früher bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ [7] und $[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ [8] gefunden worden war. Sowohl die Koaleszenztemperatur ($+91^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8) als auch die daraus berechnete [9] Freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger_{364} = 18.2\text{ kcal mol}^{-1}$) dieser Rotationsbewegung liegen erstaunlich hoch und dürften auf einen starken Rückbindungsanteil $\text{W}\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2$ hindeuten, da sterische Hinderungen im Molekül keine Rolle spielen sollten. Ähnlich starke Metall $\rightarrow\text{C}_2\text{H}_2$ -Rückbindungseffekte wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auch für $\text{Mo}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{PR}_2)_2$ abgeleitet [10] und unter Annahme einer metallocyclischen Dreiring-Grenzstruktur diskutiert. Aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messungen an den isoelektronischen Äthylenkomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_4$ bzw. den entsprechenden Komplexen des *trans*-Dideuteroäthylens konnte eine bevorzugte Orientierung der $\text{C}=\text{C}$ -Olefinachse parallel zur Ebene des Cyclopentadienylrings sehr wahrscheinlich gemacht werden [11]; eine entsprechende Struktur wurde auch für den Acetylenkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_2$ vorgeschlagen. Es darf daher wohl angenommen werden, dass sich der Acetylenligand in III bei tiefer Temperatur in Lösung ebenfalls parallel zur Ebene des aromatischen Fünfrings einstellt.



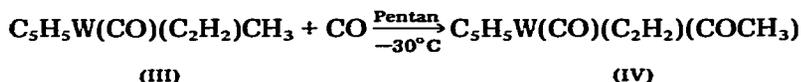
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von III (in Aceton- d_6) lässt sich die unterschiedliche Abschirmung der Acetylen-Kohlenstoffatome ebenfalls klar erkennen:

| | | |
|---|-----------------|------------------|
| $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)[J(\text{C,H})]$ | 192.5/187.4 ppm | [212.4/204.1 Hz] |
| $\delta(\text{CO})$ | 240.6 ppm | |
| $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)[J(\text{C,H})]$ | 93.2 ppm | [178.2 Hz] |
| $\delta(\text{CH}_3)[J(\text{C,H})]$ | -16.3 ppm | [124.5 Hz] |

Im Massenspektrum von III wird das Molekülion bei m/e 318 (bezogen auf ^{184}W) beobachtet. Die übrigen Fragmente entstehen offenbar durch sukzessive Abspaltungen von CH_2 , C_2H_2 , COH und C_5H_5 .

(b) Umsetzungen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{CH}_3$ mit Zweielektronenliganden L ($L = \text{CO}$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$)

Es war zu erwarten, dass der 16-Elektronen-Komplex III eine starke Tendenz zeigen würde, durch Aufnahme von 2 zusätzlichen Elektronen die Edelgaskonfiguration für das Zentralmetall zu erreichen. Tatsächlich absorbiert eine Pentanlösung von III bei -30°C sehr rasch 1 Mol Kohlenmonoxid, wobei nahezu quantitativ das Additionsprodukt IV entsteht.

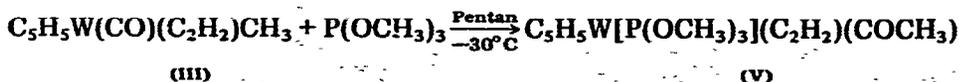


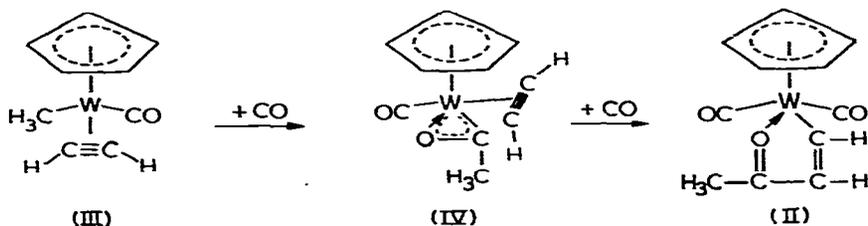
Das IR-Spektrum von IV zeigt in Benzol zwei gleich intensive Banden bei 1934 und 1910 cm^{-1} , die terminalen CO-Liganden entsprechen, und eine breite $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption bei 1591 cm^{-1} . Dies weist auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Spezies hin, die nach einer osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung monomer sein sollten. Die sehr niedrige Frequenz der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung (1591 cm^{-1} in Benzol, 1573 cm^{-1} in KBr) lässt vermuten, dass der Acetyliligand in IV formal als Dreielektronenligand fungiert; diese Art der Bindung konnte bei den Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ [12] ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1545 bzw. 1540 cm^{-1} in Nujol) röntgenographisch nachgewiesen werden. Demzufolge lassen sich die beiden Spezies von IV als 7-fach koordinierte Stereoisomere interpretieren.



Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1702 cm^{-1} (in KBr) und die Kopplungskonstante $^3J(\text{H},\text{H})$ 1.0 Hz des Acetylenliganden weisen darauf hin, dass auch in $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{COCH}_3)$ ein π -gebundener C_2H_2 -Ligand vorliegt. Die C_2H_2 -Protonensignale sind ähnlich stark nach niederem Feld verschoben wie in III und lassen eine beträchtliche Positivierung der Acetylen-Kohlenstoffatome erkennen.

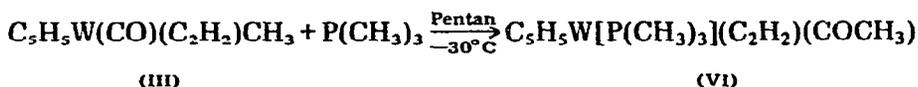
Wird die Umsetzung von III mit Kohlenmonoxid in Benzol bei Raumtemperatur durchgeführt, so reagiert IV rasch und quantitativ zum Komplex II weiter. Es wird angenommen, dass bei dieser Reaktion der neu eingetretene Akzeptor Kohlenmonoxid den Acetylenliganden in IV so sehr positiviert, dass dieser mit dem "Acetyliliganden" zum Metallocyclus II zusammentreten kann. Trimethylphosphit lässt sich in Pentanlösung schon bei -30°C an III addieren; dabei lagert sich die terminale Methylgruppe an den CO-Liganden an und bildet formal eine Acetylgruppe.





Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V sind die Acetylenprotonen wiederum stark nach niederem Feld verschoben und gleichzeitig durch Kopplung mit dem ^{31}P -Atom erstaunlich stark aufgespalten ($^3J(\text{P},\text{H})$ 9.8/25.8 Hz). Die extrem niedrige $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz (1525 cm^{-1} in KBr) legt den Schluss nahe, dass auch in V die Acetylgruppe als Dreielektronenligand vorliegt und einen metallocyclischen Dreiring bildet.

Die Umsetzung von III mit der starken Base Trimethylphosphan verläuft nahezu vollständig:



Auch der Komplex VI besitzt einen π -gebundenen C_2H_2 -Liganden, der bei höherer Temperatur um die Acetylen-Wolfram-Bindungsachse rotiert.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI zeigen die Alkinwasserstoffe unterhalb der Koaleszenztemperatur 4 Dubletts, die durch Kopplung der beiden verschieden stark abgeschirmten Acetylenprotonen ($\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$ 12.22/11.83, $^3J(\text{H},\text{H})$ 2.1 Hz) mit dem ^{31}P -Atom des Trimethylphosphanliganden zustandekommen ($^3J(\text{P},\text{H})$ 5.8/16.6 Hz).

Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Wolfram-Acetylen-Komplexen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Argonatmosphäre und unter Verwendung von absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

(1) Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{CH}_3$ (III)

In die gelbe Lösung von 1.044 g (0.003 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (I) in 300 ml Hexan wird unter Rühren gasförmiges Acetylen eingeleitet; gleichzeitig wird die Lösung mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia L-450W) bestrahlt. Nach ca. 30 Minuten ist eine dunkelrote Suspension entstanden. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Fritte gegeben, die 10 cm hoch mit Kieselgel/Hexan beschichtet ist. Zunächst lässt sich mit Hexan sehr wenig unverändertes I eluieren, dann kann mit Benzol der weinrote Acetylenkomplex III und anschliessend der kirschrote Komplex II ausgewaschen werden. Die benzolische Lösung von III wird zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand mit Pentan extrahiert. Die erhaltene Pentanlösung wird über Filterflocken filtriert und anschliessend im Hochvakuum sofort zur Trockne gebracht. Ausbeute 0.06 g (6%). Fp. 91°C (an

TABELLE 1
IR- UND ¹H-NMR-DATEN VON WOLFRAM-ACETYLEN-KOMPLEXEN

| Nr. | Komplex | IR (cm ⁻¹) | | ¹ H-NMR δ (ppm), J (Hz) | | | Weitere Absorptionen c [J(P,H)] | ΔG [†] d (kcal Mol ⁻¹) |
|-----|---|-------------------------------------|---------------------|--|---|--|---------------------------------------|---|
| | | ν(C=O) bzw. ν(C=O) ^a | ν(C≡C) ^b | δ(C ₅ H ₅) ^c [J(P,H)] | δ(CH ₃) bzw. δ(COCH ₃) ^c [J(C ₂ H ₂ , CH ₃) [#] | δ(C ₂ H ₂) ^c [J(H,H)] | | |
| I | C ₅ H ₅ W(CO) ₃ CH ₃ | 2020/1932 | | 5,63 | 0,41 | | | |
| II | C ₅ H ₅ W(CO) ₂ (C ₂ H ₂ COCH ₃) | 1972/1897/1470 | | 5,53 | 2,40 [0,34] | 11,88/7,00 [9,2] | | |
| III | C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₂)CH ₃ | 1925 | 1710 | 5,51 | -0,20 [0,36] | 12,54/11,97 [1,2] | | 18,2 |
| IV | C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₂)(COCH ₃) | 1934/1591 ^c 1910/1591 | | 5,68 | 1,28 [0,23] | 12,59/12,14 [1,0] | | / |
| V | C ₅ H ₅ WP(OCH ₃) ₃ (C ₂ H ₂)(COCH ₃) | 1525 ^b | n.e., h | 5,32 | 1,19 [0,34] | 12,19/11,83 [1,6] [9,8/26,8] | δ(OCH ₃) 3,51 [11,4] | 17,6 |
| VI | C ₅ H ₅ WP(CH ₃) ₃ (C ₂ H ₂)(COCH ₃) | n.e., h | 1710 | 5,13 [1,5] | 1,26 [0,20] | 12,22/11,83 [2,1] [5,8/16,8] | δ(CH ₃) 1,72 [8,8] | 16,8 |

^a In Pentan (Perkin-Elmer, Modell 21, LiF-Optik), ^b In KBr (Beckman IR 10), ^c In Aceton-d₆ (Jecol C-60 HL, Werte sind korrigiert), ^d In Toluol-d₆, ^e In Benzol, ^f Bis 120°C keine Koaleszenz feststellbar, [#] Long range Kopplung zwischen Methyl- und Acetylen-Liganden, ^h n.e. = nicht einheitslig.

Luft). (Gef.: C, 34.10; H, 3.25; Mol masse (massenspektroskopisch) 318. $C_9H_{10}OW$ ber.: C, 33.99; H, 3.17%; Mol masse 318.03.)

(2) Umsetzungen von $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (III) mit Liganden L

(a) Darstellung von $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)(COCH_3)$ (IV). 0.318 g (0.001 Mol) III werden in einem Schlenkrohr mit einem Fassungsvermögen von etwa 400 ml in 50 ml Pentan gelöst; die klare, weinrote Lösung wird dann auf ca. $-30^\circ C$ abgekühlt. Nun wird das Schlenkrohr (samt Reaktionslösung) kurzfristig evakuiert, anschliessend mit Kohlenmonoxid gefüllt und durchgeschüttelt. Innerhalb von Sekunden fällt ein orangeroter Niederschlag von IV aus, der nach dem Dekantieren im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.330 g (95%). Fp. $85^\circ C$ (an Luft). (Gef.: C, 34.74; H, 2.79; Mol masse (osmometrisch) 358. $C_{10}H_{10}O_2W$ ber.: C, 34.71; H, 2.91%; Mol masse 346.04.)

(b) Darstellung von $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_2COCH_3)$ (II). Durch eine Lösung von 0.318 g (0.001 Mol) III in 50 ml Benzol wird bei Raumtemperatur 1 Stunde lang Kohlenmonoxid geleitet. Anschliessend wird das Solvens abgezogen und der dunkelrote Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die Lösung wird auf ca. 50 ml eingecengt, über Filterflocken filtriert und über Nacht auf Trockeneistemperatur gehalten. Dabei kristallisieren kirschrote Kristalle von II aus, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 0.340 g (91%). Fp. $74^\circ C$ (an Luft). (Gef.: C, 35.46; H, 2.74; Mol masse (massenspektroskopisch) 374. $C_{11}H_{10}O_3W$ ber.: C, 35.32; H, 2.70%; Mol masse 374.04.)

(c) Darstellung von $C_5H_5W[P(OCH_3)_3](C_2H_2)(COCH_3)$ (V). 0.318 g (0.001 Mol) III werden in 50 ml Pentan gelöst und bei $-30^\circ C$ 0.248 g (0.002 Mol) $P(OCH_3)_3$ zugesetzt. Es bilden sich messingfarbene Kristalle, die nach dem Dekantieren im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 0.380 g (86%). Fp. $93^\circ C$ (an Luft). (Gef.: C, 32.58; H, 4.30; P, 7.29; Mol masse (osmometrisch) 368. $C_{11}H_{19}O_3PW$ ber.: C, 32.60; H, 4.33; P, 7.01%; Mol masse 442.10.)

(d) Darstellung von $C_5H_5W[P(CH_3)_3](C_2H_2)(COCH_3)$ (VI). Eine Lösung von 0.318 g (0.001 Mol) III in 50 ml Pentan wird auf $-30^\circ C$ gekühlt und mit 0.152 g (0.002 Mol) $P(CH_3)_3$ versetzt. Es bildet sich innerhalb weniger Sekunden ein violettbrauner, filziger Niederschlag von VI, der etwa 1 Stunde lang bei $-30^\circ C$ belassen wird. Nach Dekantieren der farblosen Mutterlauge wird der Rückstand einmal mit Pentan gewaschen und anschliessend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.350 g (89%). Zers. $68^\circ C$ (an Luft). (Gef.: C, 36.11; H, 4.86; P, 7.90. $C_{11}H_{19}PW$ ber.: C, 36.57; H, 4.86; P, 7.86%; Mol masse 394.11.)

Dank

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr Dr. h.c. Dr. h.c. E.O. Fischer, bin ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und wertvoller Institutsmittel zu Dank verpflichtet. Herrn Dozent Dr. M. Herberhold danke ich für Chemikalien und für zahlreiche Diskussionen, Herrn Dozent Dr. C.G. Kreiter für die Aufnahme und Interpretation einiger 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 738.
- 2 J.L. Davidson, M. Green, D.W.A. Sharp, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 706.
- 3 J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2531.
- 4 P.S. Braterman, J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 241.
- 5 H.G. Alt, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1976) 167.
- 6 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 7 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 413.
- 8 J. Ashly-Smith, B.F.G. Johnson und J.A. Segal, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C38; J.A. Segal und B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1990.
- 9 H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 219.
- 10 J.W. McDonald, J.L. Corbin und W.E. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1970.
- 11 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 12 G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 522.