

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN

XXXIII *. SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DECAMETHYL- UND PENTAMETHYLNICKELOLEN

H. WERNER * und Th. DERNBERGER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. April 1980)

Summary

The synthesis of the sandwich complexes $\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (I) from NiBr_2 and LiC_5Me_5 , and $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{Me}_5$ (II) which was obtained from $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (VI) and TiC_5H_5 , is described. Reactions of I and II with HBF_4 do not lead to the formation of a corresponding tripledecker sandwich, but to $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5\text{H})]\text{BF}_4$ (III) and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5\text{H})]\text{BF}_4$ (IV). $\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ reacts with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and with $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ to yield $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{NiCO}]_2$ (V) and $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (VI), respectively.

Zusammenfassung

Die Synthese der Sandwichkomplexe $\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (I), ausgehend von NiBr_2 und LiC_5Me_5 , und $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{Me}_5$ (II), ausgehend von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (VI) und TiC_5H_5 , wird beschrieben. Die Reaktionen von I und II mit HBF_4 führen nicht zur Bildung eines entsprechenden Tripeldeckersandwiches sondern zu $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5\text{H})]\text{BF}_4$ (III) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5\text{H})]\text{BF}_4$ (IV). $\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ zu $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{NiCO}]_2$ (V) und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (VI).

Einleitung

Durch die Einführung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist in letzter Zeit eine Reihe von Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen zugäng-

* Für XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

lich geworden, für die es entsprechende C_5H_5 -Analoge nicht gibt. Zu diesen Komplexen zählen das $[(C_5Me_5)_2Mn]^+$ -Kation und das $[(C_5Me_5)_2Mn]^-$ -Anion [2] sowie als Verbindung mit nur einem C_5Me_5 -Ring das Teilchen $[C_5Me_5Sn]^+$ [3].

Wir stellten uns die Frage, ob auch Tripeldeckersandwich-Komplexe mit dem Pentamethylcyclopentadienylanion (als endständigem oder als brückenbildendem Liganden) darstellbar sind. Um eine erste Antwort zu erhalten, schienen uns Versuche zur Synthese von Kationen des Typs $(Ni_2(C_5Me_5)_{3-n}(C_5H_5)_n)^+$ ($n = 0, 1$ oder 2) geeignet zu sein. Entsprechende Vertreter der Zusammensetzung $[Ni_2(C_5H_4R)_3]^+$ ($R = H, Me, t-Bu$) sind, wie wir früher gezeigt haben [4,5], ausgehend von $Ni(C_5H_4R)_2$ gut zugänglich. Unsere Hoffnung ging ausserdem dahin, dass die Einführung des Pentamethylcyclopentadienylanions zu einer Erhöhung der Stabilität von Tripeldeckersandwich-Komplexen $[M_2(C_5Me_5)_{3-n}(C_5H_5)_n]$ führt und sich damit vielleicht eine Chance bietet, solche Verbindungen auch mit anderen Metallen als nickel zu erhalten [6].

Den Syntheseversuchen für die Kationen $[Ni_2(C_5Me_5)_{3-n}(C_5H_5)_n]^+$ mussten wir zunächst die Darstellung der Sandwichkomplexe $Ni(C_5Me_5)_2$ (I) und $C_5H_5NiC_5Me_5$ (II) voranstellen. Wir berichten hier über die Isolierung und Charakterisierung dieser Verbindungen und über ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen.

Resultate

Erste Versuche zur Synthese von I haben wir bereits 1976/77 durchgeführt, ohne dabei jedoch zu dem gewünschten Resultat zu gelangen [7]. Bei der Reaktion von $Ni(CO)_4$ mit Pentamethylcyclopentadien entstand nicht, wie in Analogie zu der Umsetzung mit C_5H_6 [8] erwartet, $C_5Me_5Ni(C_5Me_5H_2)$ sondern in geringen Mengen der Zweikernkomplex $[C_5Me_5NiCO]_2$. Eine ergiebigerere Synthese dieser Verbindung, die von $Ni(CO)_4$ und LiC_5Me_5 ausgeht, haben kürzlich Mise und Yamazaki [9] publiziert.

Die Umsetzung von $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (welches das bevorzugte Ausgangsmaterial für $Ni(C_5H_5)_2$ ist [10]) mit LiC_5Me_5 führte ebenfalls nicht zu I. Bei Variierung der Ausgangsverbindungen und der Reaktionsbedingungen fanden wir dann, dass I in sehr guter Ausbeute aus $NiBr_2$ (wasserfrei) und LiC_5Me_5 in THF/Hexan entsteht*.



(I)

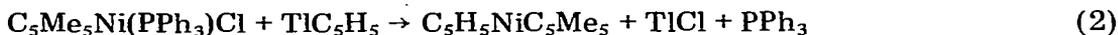
Der Komplex I bildet schwarzgrüne, sublimierbare Kristalle, die nur wenig luftempfindlich, thermisch bis ca. $280^\circ C$ stabil und in den meisten organischen Solvenzien gut löslich sind.

Für die Darstellung von II boten sich 2 Wege an. Es erschien zum einen denkbar, von dem leicht zugänglichen $C_5H_5Ni[P(OPh)_3]Cl$ [12] auszugehen und dieses mit LiC_5Me_5 umzusetzen, oder, quasi umgekehrt, zuerst einen Mono-

* Gleichzeitig und unabhängig von uns wurde I von U. Kölle und F. Khouzami erhalten [11]. Wir danken Herrn Dr. Kölle für die Mitteilung der Ergebnisse.

(pentamethylcyclopentadienyl)nickel-Komplex herzustellen und den C_5H_5 -Ring in einem zweiten Schritt einzuführen. Da $C_5H_5Ni[P(OPh)_3]Cl$ mit NaC_5H_5 oder TiC_5H_5 glatt zu $Ni(C_5H_5)_2$ reagiert [12,13], wählten wir zunächst den ersten Weg, erhielten dabei jedoch nur Nickelocen und nicht II [7].

Die Alternativmethode erwies sich als günstiger. Gemäss Gl. 2 entsteht in 73%iger Ausbeute der Komplex II, der dunkelgrüne blättchenförmige Kristalle bildet.



(II)

$C_5H_5NiC_5Me_5$ ist ebenso wie $Ni(C_5Me_5)_2$ sublimierbar, ohne dass dabei Zersetzung zu beobachten ist. Ein deutlicher Hinweis auf die Stabilität der beiden Komplexe zeigt sich auch darin, dass in den Massenspektren von I und II der Molpeak die höchste Intensität besitzt.

Sowohl $Ni(C_5Me_5)_2$ als auch $C_5H_5NiC_5Me_5$ sind paramagnetisch; die magnetischen Momente (bestimmt nach der NMR-Methode [14]) betragen für I $\mu = 2.82$ BM und für II $\mu = 2.90$ BM. Damit ist eine Sandwichstruktur analog dem Nickelocen ($\mu = 2.86$ BM [15]) nahegelegt. Wäre ein Ringligand (oder auch beide) nicht *pentahapto*- sondern *trihapto*-koordiniert, so müsste Diamagnetismus resultieren, was jedoch nicht der Fall ist. Bemerkenswerterweise ist das von Wilke et al. [16] beschriebene $Ni(C_5Ph_5)_2$ diamagnetisch. Eine Erklärung hierfür steht noch aus, so dass abzuwarten bleibt, ob dieser Komplex tatsächlich die Struktur eines Metallocens besitzt.

Über die elektrochemische Oxidation von I zu dem Monokation $[Ni(C_5Me_5)_2]^+$ und dem diamagnetischen Dikation $[Ni(C_5Me_5)_2]^{2+}$ haben Kölle und Khouzami [11] bereits berichtet; beide Oxidationsschritte sind reversibel. Der Komplex II ist ebenfalls in ein entsprechendes Mono- und ein Dikation überführbar. Für das Dikation ist der Elektronenübergang nur in Acetonitril teilweise reversibel, während er in Dichlormethan vollständig irreversibel ist. Das Redoxpotential II/II⁺ beträgt in CH_2Cl_2 (gegen eine gesättigte Kalomelektrode als Referenz) -0.33 V und liegt damit genau zwischen dem Wert für $Ni(C_5H_5)_2/Ni(C_5H_5)_2^+$ von $+0.07$ V und dem Wert für I/I⁺ von -0.73 V [11].

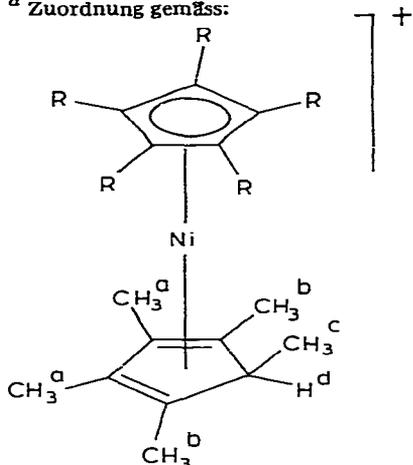
Die Überführung von I oder II in einen entsprechenden Tripeldeckersandwich-Komplex ist bisher nicht gelungen. Während Nickelocen mit einer grossen Zahl von Elektrophilen E^+ zu $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ (und C_5H_5E) reagiert [6], bleiben die Reaktionen von I z.B. mit RX auf der Stufe von $[C_5Me_5Ni(C_5Me_5R)]X$ stehen [11]. Selbst das im Fall von $Ni(C_5H_5)_2$ am raschesten angreifende Agens, HBf_4 in Propionsäureanhydrid [5], führt nur zur Bildung des Kations $[C_5Me_5Ni(C_5Me_5H)]^+$, das mit Bf_4^- ein sehr stabiles Salz (III) bildet.

Überraschenderweise bleibt auch die Umsetzung von II mit HBf_4 /Propionsäureanhydrid auf der Stufe von $[C_5H_5Ni(C_5Me_5H)]^+$ stehen. Wie die NMR-Spektren des Tetrafluorborats (IV) zeigen (Tab. 1), wird das Proton ausschliesslich an dem permethylierten Ring addiert, ohne dass durch nachfolgende Spaltung der $Ni-C_5Me_5H$ -Bindung und Reaktion des Kations $NiC_5H_5^+$ mit II sich der erwartete Tripeldeckersandwich $[Ni_2(C_5H_5)_2(C_5Me_5)]^+$ bildet. Das durch Addition von H^+ am Nickelocen entstehende Kation $[C_5H_5NiC_5H_6]^+$ ist bekanntlich sehr labil und setzt sich bereits bei Temperaturen unter $0^\circ C$ mit $Ni(C_5H_5)_2$ zu

TABELLE 1

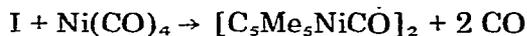
¹H-NMR-DATEN VON [C₅Me₅Ni(C₅Me₅H)]BF₄ (III) UND [C₅H₅Ni(C₅Me₅H)]BF₄ (IV), IN CD₃NO₂ (int. TMS)^a

Komplex	δ(C ₅ R ₅)	δ(CH ₃ ^a)	δ(CH ₃ ^b)	⁴ J(H ^b H ^d)	δ(CH ₃ ^c)	³ J(H ^c H ^d)
III	1.73 (s)	2.24 (s)	1.24 (d)	1.5	1.36 (d)	7.0
IV	5.67 (s)	2.50 (s)	1.53 (d)	1.5	1.63 (d)	7.0

^a Zuordnung gemäss:[Ni₂(C₅H₅)₃]⁺ um [17,18].

Die Reaktionen von II mit anderen Elektrophilen, wie z.B. [CPh₃]BF₄, [OMe₃]BF₄ und CF₃SO₃SiMe₃, sowie mit Ni(BF₄)₂ [6] ergeben ebenfalls keinen Tripeldeckersandwich. Es dominiert hierbei die Bildung paramagnetischer Verbindungen, die im einzelnen noch nicht identifiziert wurden. Bei der Einwirkung von CF₃SO₃SiMe₃ auf II in Hexan entsteht u.a. [C₅H₅Ni(C₅Me₅H)]CF₃SO₃, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit demjenigen von IV (Tab. 1) übereinstimmt. Die Fähigkeit von CF₃SO₃SiMe₃, als Protonendonator zu dienen, hatten wir kürzlich auch bei Reaktionen von C₅H₅Co(PMe₃)₂ und C₅H₅Rh(PMe₃)₂ beobachtet [19,20].

Bei Umsetzungen mit Ni(CO)₄ und PPh₃/CCl₄ verhält sich Ni(C₅Me₅)₂ (I) völlig analog zu Ni(C₅H₅)₂.



(V)



(VI)

Bemerkenswert ist, dass aus I und Ni(CO)₄ nur V und nicht auch der Dreikernkomplex (C₅Me₅)₃Ni₃(CO)₂ entsteht. Bei der entsprechenden Reaktion von Ni(C₅H₅)₂ mit Ni(CO)₄ werden bekanntlich [C₅H₅NiCO]₂ und (C₅H₅)₃Ni₃(CO)₂ gebildet [21]. Die Verbindung VI, die, wie oben erwähnt, zur Darstel-

lung von II verwendet wurde, ist vorteilhafter aus $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ und $\text{Bu}_3\text{SnC}_5\text{Me}_5$ [9] oder $\text{Me}_3\text{SnC}_5\text{Me}_5$ [22] zugänglich.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Von den Ausgangsverbindungen wurde $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ nach Literaturangaben [9] dargestellt, wobei $\text{Me}_3\text{SnC}_5\text{Me}_5$ [22] an Stelle von $\text{Bu}_3\text{SnC}_5\text{Me}_5$ verwendet wurde. Die Ausbeute an $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ liess sich dadurch auf 95% erhöhen. Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmt.

Decamethylnickelocen (I)

Eine Lösung von 10 ml $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ (61.7 mmol) in 150 ml THF wird auf -78°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer äquimolaren Menge n-BuLi in Hexan versetzt. Man lässt die Lösung langsam (ca. 12 h) auf Raumtemperatur erwärmen und fügt dann im N_2 -Gegenstrom portionsweise 7.0 g NiBr_2 (32 mmol) hinzu. Es tritt ein sofortiger Farbumschlag von Schwachgelb nach Dunkelgrün auf. Nach schwachem Erhitzen am Rückfluss (3 h) wird die Lösung gekühlt, das Solvens am Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan (Soxhlet) extrahiert. Beim Abkühlen der Pentan-Lösung auf -78°C erhält man einen olivfarbenen Niederschlag, der filtriert und bei 10^{-4} Torr und einer Badtemperatur von 100 – 110°C sublimiert wird. Es bilden sich schwarzgrüne Blättchen, Smp. 283°C (Zers.). Ausbeute 7.1 g (70%). (Gef.: C, 72.70; H, 9.35; Ni, 17.31. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ni}$ ber.: C, 72.98; H, 9.19; Ni, 17.84%).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 328 (100; M^+), 313 (40; $M^+ - \text{CH}_3$), 298 (6.5; $M^+ - 2 \text{CH}_3$), 192 (40; $\text{NiC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2^+$), 178 (15; $\text{NiC}_5\text{Me}_4^+$), 164 (16; $\text{NiC}_5\text{Me}_3\text{H}^+$), 152 (5; $\text{NiC}_5\text{Me}_2\text{H}_4^+$), 58 (7; Ni^+).

IR (KBr): 2960_{ss}, 2910_{ss}, 2855_{ss}, 2720_w, 1642_s, 1595_s, 1450_s, 1380_{ss}, 1365_(sh), 1267_{ss}, 1165_(sh), 1095_s, 1025_{ss}, 805_s cm^{-1} .

Pentamethylnickelocen (II)

Eine Lösung von 0.5 g $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (1.02 mmol) in 25 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 0.3 g TiC_5H_5 (1.11 mmol) versetzt. Nach 6 h Rühren bei 40 – 50°C ist ein Farbumschlag von Rot nach Grün festzustellen. Das Solvens wird am Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird erneut zur Trockne gebracht und der verbleibende Feststoff bei 10^{-2} Torr und einer Badtemperatur von 70°C sublimiert. Man erhält dunkelgrüne Blättchen, Smp. 116°C . Ausbeute 0.19 g (73%). (Gef.: C, 69.98; H, 7.83; Ni, 21.90. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Ni}$ ber.: C, 69.55; H, 7.78; Ni, 22.66%).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_r) 258 (100; M^+), 243 (6; $M^+ - \text{CH}_3$), 192 (72; $\text{NiC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2^+$), 176 (28; $\text{NiC}_5\text{Me}_2(\text{CH}_2)_2^+$), 166 (18; $\text{NiC}_5\text{Me}_3\text{H}_3^+$), 150 (16; $\text{NiC}_5\text{Me}_2\text{H}_2^+$), 124 (10; NiC_5H_6^+), 123 (22; NiC_5H_5^+), 93 (8; NiC_3H_3^+), 58 (14; Ni^+).

IR (KBr): 3095_w, 2970_{ss}, 2900_{ss}, 2860_{ss}, 1630_w, 1610_(sh), 1445_s, 1425_(sh), 1380_{ss}, 1345_(sh), 1265_w, 1090_s, 1025_s, 1005_{ss}, 892_m, 842_m, 785_{ss}, 770_{ss} cm^{-1} .

Darstellung von $[C_5R_5Ni(C_5Me_5H)]BF_4$ (III: $R = Me$; IV: $R = H$)

Eine Lösung von 0.6 mmol der Sandwichverbindung I bzw. II in 30 ml Ether wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.61 mmol HBF_4 in Propionsäureanhydrid versetzt. Während der Zugabe bildet sich sehr rasch ein grüner Niederschlag, den man absitzen lässt. Die überstehende farblose Lösung wird abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Die Ausbeute an III bzw. IV ist nahezu quantitativ.

III: (Gef.: C, 56.96; H, 7.27. $C_{20}H_{31}BF_4Ni$ ber.: C, 57.61; H, 7.49%). Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 82.3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IV: (Gef.: C, 51.42; H, 6.02. $C_{15}H_{21}BF_4Ni$ ber.: C, 51.94; H, 6.10%) Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 80.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Darstellung von $[C_5Me_5NiCO]_2$ (V) aus I

0.3 g von I (0.9 mmol) werden mit 0.36 ml $Ni(CO)_4$ (2.7 mmol) in 100 ml Benzol 10 h unter schwachem Sieden am Rückfluss erhitzt. Danach wird die Lösung über Filterflocken filtriert und das Filtrat am Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein zunächst noch etwas schmieriger Rückstand, der 24 h am Hochvakuum belassen wird. Nach Sublimation bei 10^{-6} Torr und $120^\circ C$ Badtemperatur erhält man kirschrote Kristalle. Ausbeute 0.13 g (65%). Smp. $164\text{--}166^\circ C$ (Zers.) (vgl. [9]: $162\text{--}163^\circ C$). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1853, 1795 cm^{-1} (vgl. [9]: 1857, 1815 cm^{-1} , in C_6H_{12}).

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_T) 442 (0.3; M^+), 384 (1.5; $Ni_2(C_5Me_4CH_2)_2^+$), 328 (1; $Ni(C_5Me_5)_2^+$), 268 (17; $(C_5Me_4CH_2)_2^+$), 221 (10; $C_5Me_5NiCO^+$), 205 (11; $C_5Me_5NiC^+$), 193 (6; $NiC_5Me_5^+$), 179 (8; $NiC_5Me_4H^+$), 165 (9; $NiC_5Me_3H_2^+$), 137 (100; $NiC_5MeH_4^+$), 123 (30; $NiC_5H_5^+$), 58 (13; Ni^+).

Darstellung von $C_5Me_5Ni(PPh_3)Cl$ (VI) aus I

0.16 g von I (0.5 mmol) und 0.13 g PPh_3 (0.5 mmol) werden in 40 ml Ether gelöst und mit einer äquimolaren Menge an CCl_4 versetzt. Die Lösung wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von Grün nach Rot eintritt. Das Solvens wird am Vakuum entfernt, der Rückstand in möglichst wenig Toluol aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Nach Zugabe von Hexan zu dem Filtrat und Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich kleine rote Kristalle. Ausbeute 0.14 g (57%). Charakterisierung durch das 1H -NMR-Spektrum (vgl. [9]).

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. U. Kölle für die Durchführung der elektrochemischen Messungen.

Literatur

- 1 A. Kühn und H. Werner, Chem. Ber., 113 (1980) 2308.
- 2 J.L. Robbins, N.M. Edelstein, S.R. Cooper und J.C. Smart, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 3853.
- 3 P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, Chem. Ber., 113 (1980) 757.
- 4 H. Werner und A. Salzer, Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 2 (1972) 239.

- 5 A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 930.
- 6 H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 7 Th. Dernberger, Diplomarbeit Univ. Würzburg, 1977.
- 8 E.O. Fischer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 695.
- 9 T. Mise und H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) 391.
- 10 J.F. Cordes, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3084.
- 11 U. Kölle und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 12 V. Harder und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1620.
- 13 V. Harder, Dissertation Univ. Zürich, 1973.
- 14 D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 15 H.P. Fritz und K.E. Schwarzthans, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.
- 16 A. Schott, H. Schott, G. Wilke, J. Brandt, H. Hoberg und E.G. Hoffmann, *Liebigs. Ann. Chem.*, (1973) 508.
- 17 T.L. Court und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 245.
- 18 G.K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) C9.
- 19 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 20 H. Werner und W. Hofmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 21 E.O. Fischer und C. Palm, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 22 A. Davison und P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289.