

*Journal of Organometallic Chemistry*, 191 (1980) 79–93  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ELEKTRONISCHE EFFEKTE IN CYCLOPENTADIENYL-CHROM-KOMPLEXEN, DIE MEHRERE AKZEPTORLIGANDEN ENTHALTEN \*

MAX HERBERHOLD\*, PAUL D. SMITH und HELMUT G. ALT

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 3008, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Oktober 1979)

### Summary

The coordinative properties of the acceptor ligand CS are discussed on the basis of the new thiocarbonyl complexes  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I),  $[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  (II),  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{L})(\text{NO})$  (L = pyridine (III) or trimethylphosphane (IV)) and related carbonyl complexes. The IR and NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) of the complexes indicate ligand–ligand interactions between CS and both the nitrosyl group and the cyclopentadienyl ring. An attempt is made to compare CS with other sulphur-containing acceptor ligands such as NS (in  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$ ) and  $\text{CS}_2$  (in  $\text{CpCr}(\text{CS}_2)(\text{PMe}_3)(\text{NO})$ ).

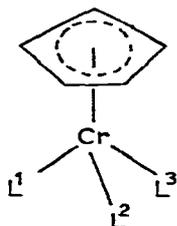
### Zusammenfassung

Anhand der neuen Thiocarbonyl-Komplexe  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I),  $[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  (II),  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{L})(\text{NO})$  (L = Pyridin (III) oder Trimethylphosphan (IV)) und verwandter Carbonyl-Komplexe werden die koordinativen Eigenschaften des Akzeptorliganden CS diskutiert. Aus den IR- und NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) der Komplexe kann auf Ligand–Ligand-Wechselwirkungen zwischen CS und der NO-Gruppe bzw. dem Cyclopentadienylring geschlossen werden. Es wird versucht, CS mit anderen schwefelhaltigen Akzeptorliganden wie NS (in  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$ ) oder  $\text{CS}_2$  (in  $\text{CpCr}(\text{CS}_2)(\text{PMe}_3)(\text{NO})$ ) zu vergleichen.

Cyclopentadienylchrom-Verbindungen des Typs  $\text{CpCr}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{L}^3)$ , die zweiatomige Akzeptorliganden (L = CN, CO, CS, NO, NS) enthalten, eignen sich gut zur Untersuchung von Ligand–Ligand-Wechselwirkungen. Offenbar ist das Cyclopentadienylchrom-Fragment in der Lage, sehr unterschiedliche Ladungsdichten am Metall auszugleichen, so dass anionische, neutrale und kationische Komplexe dargestellt werden können (Tabelle 1).

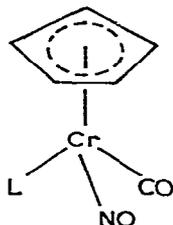
\* Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

TABELLE 1

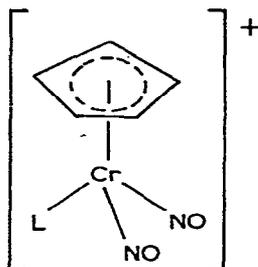
KOMPLEXE  $\text{CpCr}(L^1)(L^2)(L^3)$  ( $L$  = ZWEIATOMIGER AKZEPTORLIGAND)

Komplex	$L^1$	$L^2$	$L^3$	Literatur
$[\text{CpCr}(\text{CO})_3]^-$	CO	CO	CO	1, 2
$[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CN})(\text{NO})]^-$	CO	CN	NO	3
$\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$ (I)	CO	CS	NO	4
$\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$ (Ia)	CO	CO	NO	5, 6
$\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$	CO	CO	NS	7, 8
$\text{CpCr}(\text{NO})_2(\text{CN})$	NO	NO	CN	9
$[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]^+$ (II)	CS	NO	NO	4
$[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]^+$ (IIa)	CO	NO	NO	10
$[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NS})]^+$	CO	NO	NS	8

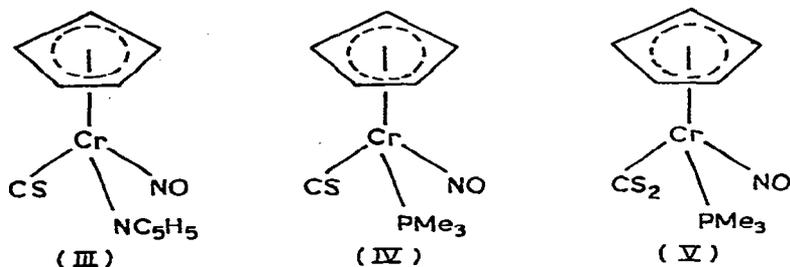
Das Interesse an solchen Komplexen hat zugenommen, seit auch Thiocarbonyl- und Thionitrosyl-Liganden ( $L = \text{CS}$  [4],  $\text{NS}$  [7,8]) in den Verbindungstyp  $\text{CpCrL}_3$  eingebaut worden sind. Im folgenden werden die beiden Thiocarbonyl-Komplexe  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I) und  $[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]^+$  (II) sowie einige verwandte Verbindungen im Hinblick auf Ligand-Ligand-Wechselwirkungen untersucht. Einkernige Komplexe mit CS- und NO-Liganden am Metallatom sind bisher nur in wenigen Exemplaren bekannt (z.B.  $[\text{CpMn}(L)(\text{CS})(\text{NO})]^+$  ( $L = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ ) [11],  $\text{CpMn}(\text{CS})(\text{NO})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}$  [12,13],  $\text{C}_4\text{F}_9$  [13],  $\text{SCF}_3$  [13]) und  $[\text{IrCl}(\text{CS})(\text{NO})\text{L}_2]^+$  ( $L = \text{PPh}_3, \text{PCy}_3$ ) [14]).



- (I,  $L = \text{CS}$ ;  
 Ia,  $L = \text{CO}$ ;  
 Ib,  $L = \text{NC}_5\text{H}_5$ ;  
 Ic,  $L = \text{P}(\text{CH}_3)_3$  ;  
 Id,  $L = \text{C}_8\text{H}_{14}$ )

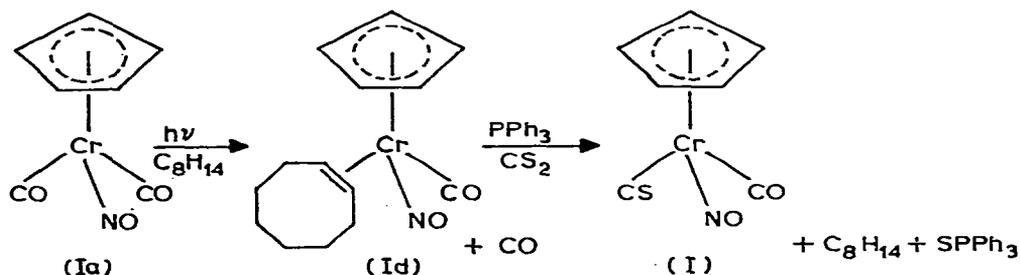


- (II,  $L = \text{CS}$ ;  
 IIa,  $L = \text{CO}$ ;  
 IIb,  $L = \text{NC}_5\text{H}_5$ ;  
 IIc,  $L = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ )



### (a) Synthese der Thiocarbonyl-Komplexe I–IV

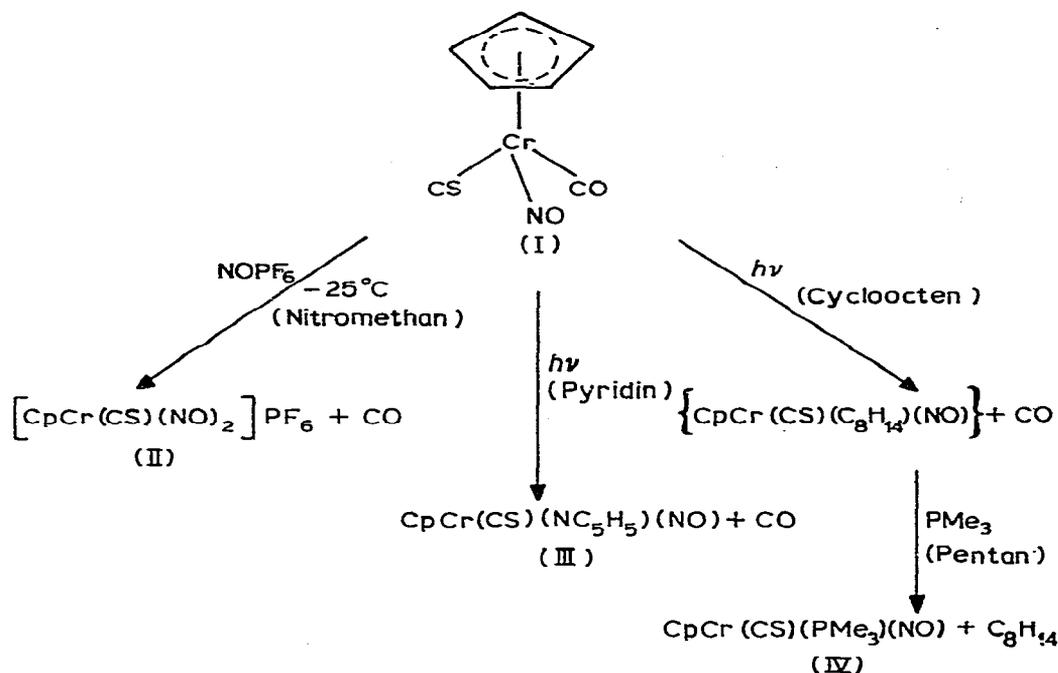
Als Vorstufe für den CS-Liganden dient  $\text{CS}_2$ . Ausgehend von  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) wird zunächst durch Photolyse in *cis*-Cycloocten der reaktive Olefinkomplex Id dargestellt [15], der dann in einer Dunkelreaktion mit  $\text{CS}_2$  in Gegenwart von Triphenylphosphan direkt zum Thiocarbonyl-Komplex  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I) reagiert:



Nach den Erfahrungen von Butler und Mitarbeitern [16,17] bei der Synthese des isosteren Mangankomplexes  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$  aus  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  wird allgemein angenommen, dass primär ein  $\text{CS}_2$ -Komplex entsteht und dass  $\text{PPh}_3$  dann ein Schwefelatom von einem  $\pi$ -gebundenen  $\text{CS}_2$ -Liganden abzieht. Während sich im Mangansystem die reaktiven  $\pi$ - $\text{CS}_2$ -Vorläuferkomplexe, wie  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)$  [16,18], unter günstigen Bedingungen fassen lassen, gelang die Isolierung eines analogen Kohlenstoffdisulfid-Komplexes direkt aus  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) bisher nicht, wohl aber bildet  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (Ic) bei der Photolyse in  $\text{CS}_2$  den Komplex  $\text{CpCr}(\text{CS}_2)(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (V).

Aus  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I) lassen sich weitere Thiocarbonyl-Komplexe durch Substitution des CO-Liganden erhalten: Die Umsetzung mit  $\text{NOPF}_6$  in Nitromethanlösung verläuft schon bei  $-25^\circ\text{C}$  rasch unter Bildung des Salzes  $[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  (II). Die Bestrahlung von I im Donorsolvens Pyridin führt zu  $\text{CpCr}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{CS})(\text{NO})$  (III). Bei der Photolyse von I in Cycloocten entsteht eine wenig beständige Zwischenstufe, der nach der  $\nu(\text{NO})$ -Absorption ( $1664\text{ cm}^{-1}$  in Nitromethan) und der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen ( $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.09 in Aceton- $d_6$ ) die erwartete Zusammensetzung  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$  zugeschrieben werden kann. Der Cycloocten-Ligand lässt sich durch andere Liganden verdrängen; so bildet sich in Gegenwart von Trimethylphosphan der Komplex  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (IV). Der Thiocarbonyl-Komplex  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$  ist jedoch wesentlich labiler als der analoge Carbonyl-Komplex

$\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$  (Id), der als stabilisierte Form eines koordinativ ungesättigten Komplexfragments  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})]$  präparative Bedeutung erlangt hat [19]. Die erhöhte Labilität des  $\pi$ -Cycloocten-Liganden im Thiocarbonyl-Komplex ist nicht überraschend, nachdem im isoelektronischen Mangansystem der Thiocarbonyl-Komplex  $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CS})(\text{C}_8\text{H}_{14})$  deutlich rascher reagiert als der Carbonyl-Komplex  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}_8\text{H}_{14})$ ; die geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation des Cycloolefins verläuft beim Thiocarbonyl-Komplex viermal schneller [20].



Versuche, den Cycloocten-Komplex  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$  durch erneute Reaktion mit  $\text{CS}_2$  und  $\text{PPh}_3$  in den unbekanntem Bis(thiocarbonyl)-Komplex " $\text{CpCr}(\text{CS})_2(\text{NO})$ " zu überführen, waren bisher nicht erfolgreich. Die isoelektronische Manganverbindung  $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CS})_2$  ist jedoch nach dieser Methode zugänglich [16].

### (b) Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe (Tabelle 2)

Die IR-Spektren der Komplexe  $\text{CpCr}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{L}^3)$  zeigen jeweils scharfe Absorptionen für die Streckschwingungen der zweiatomigen Akzeptorliganden ( $\text{L} = \text{CO}, \text{NO}, \text{CS}$ ); die zugehörigen Frequenzen  $\nu(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{NO})$  und  $\nu(\text{CS})$  hängen empfindlich von der Ladungsdichte am Metallatom ab.

Der symmetrisch koordinierte Cyclopentadienylring lässt sich am besten anhand seiner  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Absorptionen charakterisieren. Bei den Trimethylphosphan-Komplexen Ic, IIc, IV, V ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringes durch  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Kopplung ( $J$  2.5–2.8 Hz) in ein Dublett aufgespalten, während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Ringes stets als scharfes Singulett erscheint.

Die CS-Liganden in den Thiocarbonyl-Komplexen (I–IV) geben sich zum einen durch eine einzelne starke  $\nu(\text{CS})$ -Absorption im IR-Spektrum im Bereich zwischen 1200 und 1400  $\text{cm}^{-1}$ , zum anderen durch ein bei sehr niedrigem Feld auftretendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal ( $\delta$  320–410 ppm) zu erkennen. Im Falle des Trimethylphosphan-Komplexes IV ist das  $^{13}\text{C}$ -Signal durch  $^{31}\text{P}$ – $^{13}\text{C}$ -Spin–Spin-Kopplung aufgespalten; die Kopplungskonstante  $J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  ist beim Thiocarbonyl-Komplex IV (30.5 Hz) erheblich grösser als beim entsprechenden Kohlenstoffdisulfid-Komplex V (12.2 Hz).

### (c) Ligand–Ligand-Wechselwirkungen

Die relative Ladungsdichte in den Cyclopentadienylnitrosylchrom-Komplexen (Tabelle 2) lässt sich mit Hilfe zweier spektroskopischer Parameter abschätzen: der IR-Frequenz der NO-Streckschwingungen,  $\nu(\text{NO})$ , und der  $^1\text{H}$ -NMR-chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen,  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ . Figur I zeigt den angenähert linearen Zusammenhang zwischen  $\nu(\text{NO})$  und  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ , aus dem bereits auf Ligand–Ligand-Wechselwirkungen geschlossen werden kann.

Die Komplexe I, Ia, II und IIa, die jeweils drei zweiatomige Akzeptorliganden enthalten (vgl. Tabelle 1) bilden offenbar eine besondere Gruppe. Es ist anzunehmen, dass die  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen hier durch Kopplung der Schwingungen von drei zweiatomigen Akzeptorliganden ( $\text{L} = \text{CO}, \text{CS}$  oder  $\text{NO}$ ) stärker erhöht sind als wenn nur ein weiterer Akzeptorligand zur Wechselwirkung mit der NO-Gruppe zur Verfügung steht.

Um die Wechselwirkung der Thiocarbonyl-Gruppe mit ihren Nachbarliganden deutlich zu machen, kann man 2 spektroskopische Parameter verwenden: die IR-Frequenz  $\nu(\text{CS})$  und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung  $\delta(\underline{\text{CS}})$ . Zwischen beiden Grössen besteht eine in erster Näherung lineare Beziehung, wie sie in den analogen Carbonyl-Komplexen auch zwischen  $\nu(\text{CO})$  und  $\delta(\underline{\text{CO}})$  beobachtet wird (Fig. 2). In beiden Fällen wandert das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal zu höherem Feld, wenn die Ladungsdichte im Komplex abnimmt. Analoge Zusammenhänge wurden auch bei anderen Systemen beobachtet (vgl. 23, 25, 26).

Es ist nicht überraschend, dass sowohl die  $\nu(\text{CS})$ -Frequenz als auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung  $\delta(\underline{\text{CS}})$  des Thiocarbonyl-Liganden mit den charakteristischen Kenngrössen der untersuchten Komplexe,  $\nu(\text{NO})$  und  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ , einigermaßen gut korrelieren (z.B. Fig. 3). Offensichtlich wird der CS-Ligand voll in die elektronischen Wechselbeziehungen der Liganden im Komplex  $\text{CpCr}(\text{L}^1)\text{-(L}^2)(\text{L}^3)$  integriert.

Mit Ausnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe scheinen alle IR- und NMR-spektroskopischen Parameter der untersuchten Chrom-Komplexe ( $\nu(\text{CO}), \nu(\text{CS}), \nu(\text{NO}); \delta(\underline{\text{C}_5\text{H}_5}), \delta(\underline{\text{CO}}), \delta(\underline{\text{CS}})$ ; vgl. Tabelle 2) durch lineare Beziehungen verknüpft zu sein.

Tabelle 3 gibt einen Vergleich einiger isosterer Cyclopentadienyl-thiocarbonylmetall-Komplexe. Offensichtlich eignen sich die IR-Frequenzen ( $\nu(\text{CO}), \nu(\text{NO}), \nu(\text{CS})$ ) und die  $^1\text{H}$ -NMR-Cyclopentadienyl-Ringsignale ( $\delta(\underline{\text{C}_5\text{H}_5})$ ) besser zur Charakterisierung der Ladungsdichte im Komplex (und insbesondere zur Unterscheidung von neutralen und kationischen Komplexen) als die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen.

TABELLE 2  
CHARAKTERISTISCHE IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE <sup>a</sup>

Komplex	IR		1H-NMR <sup>b,c</sup>		13C-NMR <sup>d</sup>		31P-NMR <sup>e</sup>	
	$\nu(\text{CO})^b$	$\nu(\text{NO})^b$	$\nu(\text{CS})^c$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ [J(P, H)]	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{CS})$	$\delta(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$ [J(P, C)]
I								
Ia	2010	1705	1253	5,28	94,0	231,0	372,1	—
Ib	2025, 1948	1693	—	5,12	91,6	238,6	—	—
Ic	1903	1626	—	4,99	93,4	263,1	—	—
Id	1907	1629	—	4,93 [2,5]	90,0	259,6 <sup>h</sup>	—	19,3 [25,0]
Id	1950	1645	—	4,98	93,8	249,9	—	—
II								
IIa	—	1867, 1779	1352	5,98	103,5 <sup>b</sup>	—	323,4	<sup>k</sup>
IIb	2141	1875, 1789	—	6,17	103,3 <sup>b</sup>	206,9	—	<sup>k</sup>
IIb	—	1839, 1737	—	6,04	105,4 <sup>b</sup>	—	—	<sup>k</sup>
IIc	—	1828, 1734	—	5,90 [2,8]	102,0 <sup>b</sup>	—	17,0 [31,3]	23,8 <sup>k</sup>
III								
III	—	1659	1222	5,17	97,1	—	408,9	—
IV	—	1654	1205	5,12 [2,6]	93,5	—	396,3 <sup>i</sup>	17,4 [26,9]
V	—	1671	(1773) <sup>f</sup>	5,24 [2,7]	101,0	—	294,4 <sup>j</sup>	16,4 [29,3]
VI	2023, 1963	—	(1154) <sup>g</sup>	5,21	94,4	241,2	—	—
VII	1887, 1764	—	—	4,46	82,1	246,9	—	—

<sup>a</sup> Infrarot-Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen in ppm rel. int. TMS, <sup>31</sup>P-Daten in ppm rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Kopplungskonstanten in Hz. <sup>b</sup> Nitro-methanolösung. Das Solvens  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  wurde gewählt, damit sowohl Neutralverbindungen als auch Salze in demselben Lösungsmittel gemessen werden konnten. <sup>c</sup> KBr. <sup>d</sup> Aceton- $d_6$ -Lösung. Die <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden in Aceton- $d_6$  aufgenommen; für die Salze II, III-IV wurde Nitromethan verwendet. <sup>e</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden auf das Lösungsmittelsignal,  $\delta(\text{CH}_3\text{NO}_2)$  4,30 ppm rel. int. TMS, bezogen. <sup>f</sup> CS<sub>2</sub>-Ligand. <sup>g</sup>  $\nu(\text{NS})$ , <sup>h</sup> Dublett, <sup>i</sup> J(P, C) 20,5 Hz, <sup>j</sup> Dublett, <sup>k</sup> J(P, C) 30,5 Hz. <sup>l</sup> Dublett, <sup>m</sup> J(P, C) 12,2 Hz, <sup>n</sup>  $\delta(\text{PF}_6^-)$  -145,3 ppm rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , <sup>o</sup> J(P, F) 708 Hz.

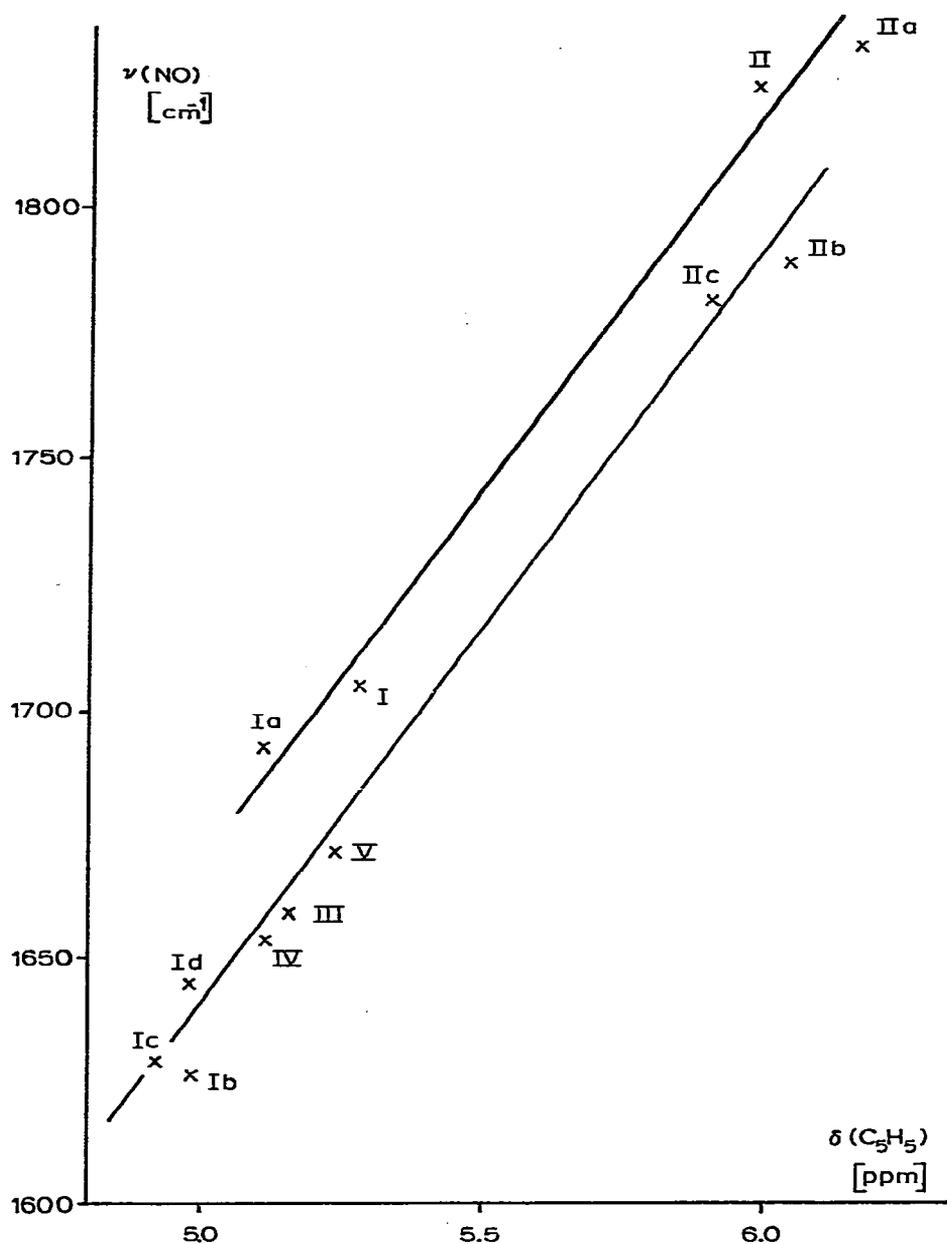


Fig. 1. Zusammenhang zwischen NO-Valenzfrequenz,  $\nu(\text{NO})$ , und Chemischer Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen,  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ , in Cyclopentadienyl-nitrosylchrom-Komplexen (Tabelle 1). Alle Messungen in Nitromethan. Bei den Dinitrosylchrom-Kationen (II, IIa–IIc) ist  $\nu(\text{NO})$  der Mittelwert aus den beiden  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen.

#### (d) Koordinative Eigenschaften des Liganden CS

Anhand der Thiocarbonylchrom-Komplexe I–IV und der analog gebauten Carbonylchrom-Komplexe Ia, IIa, Ib und Ic ist es möglich, die koordinativen

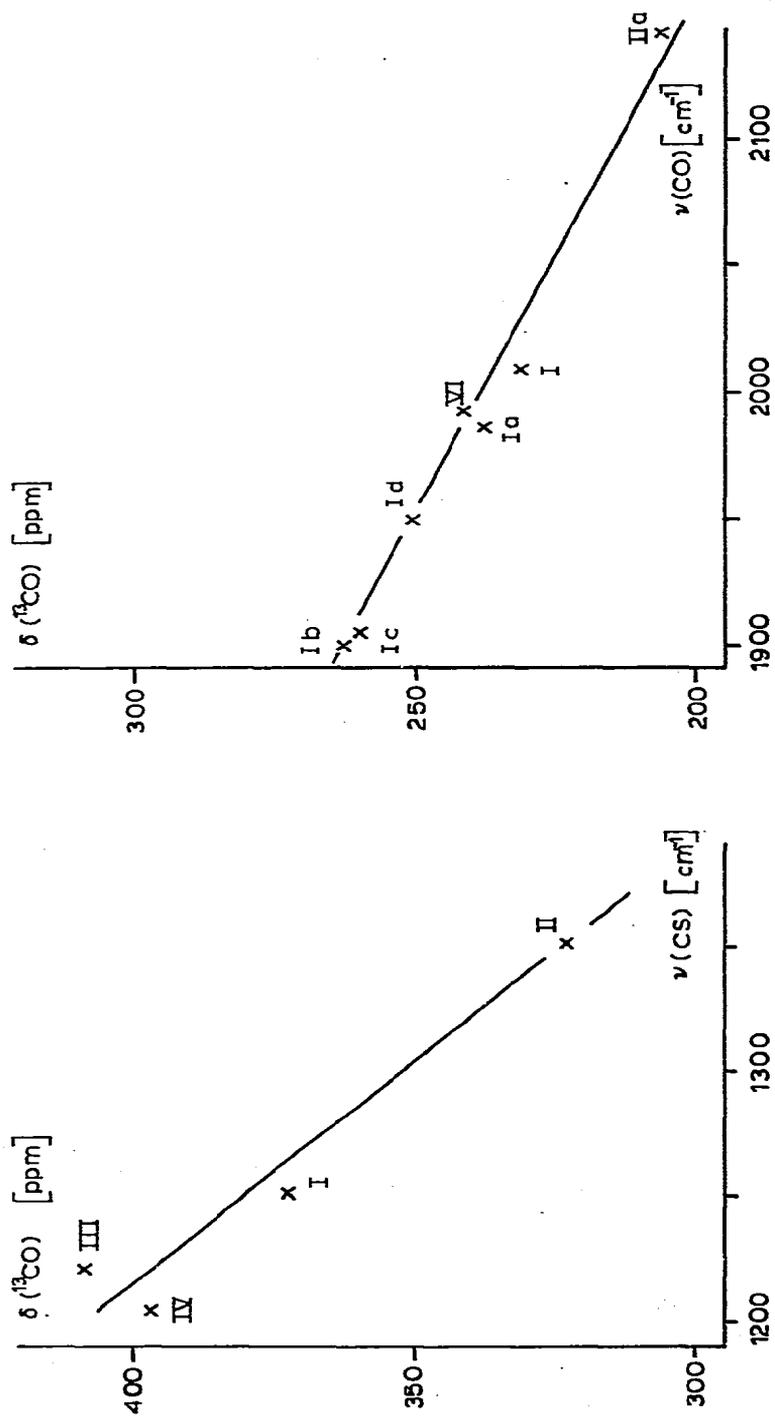


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Valenzfrequenz,  $\nu(\text{CS})$  bzw.  $\nu(\text{CO})$ , und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemischer Verschiebung,  $\delta(^{13}\text{CO})$  bzw.  $\delta(^{13}\text{CS})$  bei einigen Cyclopentadienyl-nitrosyl-chrom-Komplexen (Tabelle 2). Bei den Dicarboxylchrom-Komplexen (Ia, VI) ist  $\nu(\text{CO})$  der Mittelwert aus den beiden  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen.

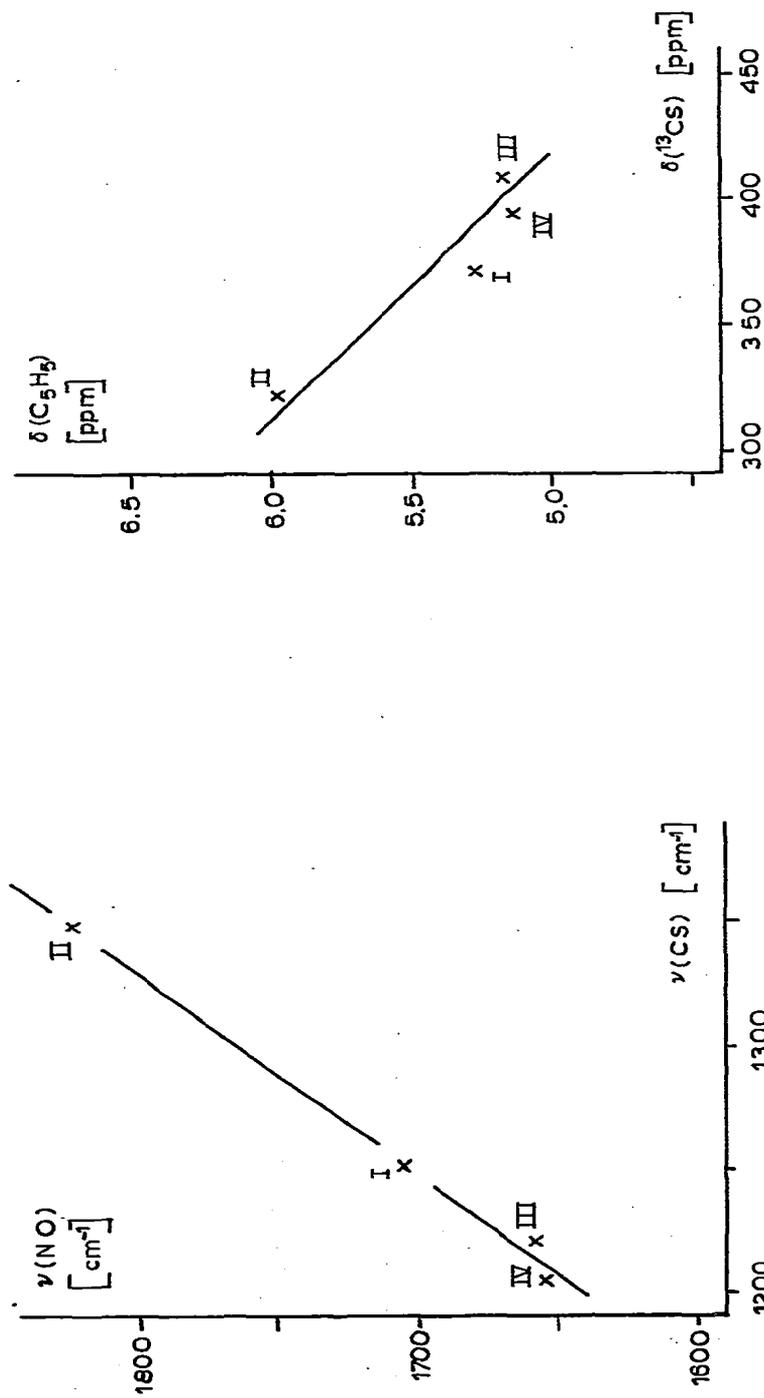


Fig. 3. Zusammenhang zwischen IR-Frequenzen ( $\nu(\text{NO})/\nu(\text{CS})$ ) und zwischen NMR-Chemischen Verschiebungen ( $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)/\delta(^{13}\text{CS})$ ) verschiedener Liganden in den Cyclopentadienyl-(thiocarbonyl)nitrosylchrom-Komplexen I-IV (Tabelle 2).

TABELLE 3  
ISOSTERE CYCLOPENTADIENYL-THIOCARBONYL-METALLKOMPLEXE<sup>a</sup>

Komplex	IR		<sup>1</sup> H-NMR		<sup>13</sup> C-NMR					
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CS})$	Lit.	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	Lit.	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{CS})$	Lit.
$\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$ (I)	1988	1697	1253	[h] <sup>c</sup>	5,28	[h] <sup>b</sup>	94,0	231,0	372,1	[h] <sup>d</sup>
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CS})$	2009, 1933		1260	[21] <sup>c</sup>			86,8	224,0	385,4	[22] <sup>e</sup>
$[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]^+$ (II)		1860, 1787	1352	[h] <sup>c</sup>	6,14	[h] <sup>b</sup>	103,5		323,4	[h] <sup>b</sup>
$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})]^+$	2089	1847	1339	[11] <sup>c</sup>	6,46	[11] <sup>d</sup>	98,3	210,5	323,4	[22] <sup>f</sup>
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CS})]^+$	2093, 2064		1348	[23] <sup>g</sup>	6,18	[23] <sup>d</sup>	92,0	198,4	307,5	[22] <sup>d</sup> (vgl. [24])

<sup>a</sup> Infrarot-Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen in ppm rel. int. TMS. <sup>b</sup> Nitromethan. <sup>c</sup> KBr. <sup>d</sup> Aceton-d<sub>6</sub>. <sup>e</sup> Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub>. <sup>f</sup> Aceton-d<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN. <sup>g</sup> Nujol-Herstellung. <sup>h</sup> Diese Arbeit.

Eigenschaften der beiden Zweielektronenliganden CS und CO direkt zu vergleichen. Beide Liganden wirken als ausgezeichnete  $\pi$ -Akzeptoren. Nach Berechnungen (vgl. z.B. [27,28]) ist CS im Vergleich zu CO jedoch sowohl ein besserer  $\sigma$ -Donor als auch ein besserer  $\pi$ -Akzeptor. Darüber hinaus wird dem Liganden CS die Fähigkeit zugeschrieben, über die gefüllten  $2p$ -Orbitale zusätzlich als  $\pi$ -Donor zu fungieren [29]. Dies führt offenbar dazu, dass CS sich der tatsächlichen Ladungsdichte im Komplex viel besser anpassen kann als das in seinen Donor—Akzeptor-Eigenschaften eher starre CO. Diese Flexibilität des Liganden CS spiegelt sich zum Beispiel in der grösseren Variationsbreite der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz,  $\delta(\underline{\text{CS}})$ , im Vergleich zu  $\delta(\underline{\text{CO}})$  ([22,23,24,26] und Tabelle 2) und in der grösseren Variation der C—S-Bindungslänge,  $d(\text{CS})$ , im Vergleich zu  $d(\text{CO})$  [30]. Je nach der Gesamtladungsdichte im Komplex kann CS daher mehr oder weniger Ladung vom Metall abziehen als CO ("ladungspuffernder Effekt" des Liganden CS [26]). Für die Thiocarbonylchrom-Komplexe I, III und IV zeigen die spektroskopischen Sonden  $\nu(\text{NO})$  und  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  ( $^1\text{H}$ -NMR) eindeutig, dass das  $\pi$ -Akzeptor/ $(\sigma + \pi)$ -Donor-Verhältnis für CS grösser ist als für CO, d.h. dass CS der effektivere Akzeptorligand ist: In allen Fällen ist die  $\nu(\text{NO})$ -Frequenz etwas höher als in den entsprechenden Carbonylchrom-Komplexen Ia, Ib und Ic, und die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen erscheint bei etwas niedrigerem Feld.

Im Gegensatz zu den Neutralkomplexen I, III und IV besitzt das Kation  $[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]^+$  (II) einen Thiocarbonyl-Liganden, der weniger Ladungsdichte vom Metall abzieht als der CO-Ligand im analogen  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]^+$  (IIa): Hier liegen die  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen im Carbonyl-Komplex IIa höher, und die Entschirmung der Ringprotonen ist, entsprechend der niedrigeren Ladungsdichte in IIa, stärker ausgeprägt. Diese geringere Akzeptorleistung von CS im Vergleich zu CO ist nach Andrews [31] typisch für kationische Systeme, bei denen die Kraftkonstante  $k(\text{CO})$  des Carbonyl-Komplexes grösser ist als 17.1 N/cm (vgl.  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$ ,  $k(\text{CO})$  18.52 N/cm).

Vermutlich hängt auch das Akzeptorvermögen des Dreielektronenliganden NS im Vergleich zu NO von der Ladungsdichte im Komplex ab. So führt eine Überprüfung der bewährten spektroskopischen Sonden  $\nu(\text{CO})$  und  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  ( $^1\text{H}$ -NMR) in  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$  [7,8] und  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  zu der Aussage, dass NS in diesen Komplexen etwas mehr Ladung vom Fragment  $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]$  abzieht als NO [7a,8]; allerdings sind die Unterschiede gering, und die Bedeutung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz  $\delta(\underline{\text{CO}})$  für die Abschätzung der Ladungsdichte am Metallatom ist umstritten [8]. Im Kation des Salzes  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  ( $\nu(\text{CO})$  2137,  $\nu(\text{NO})$  1873, 1779  $\text{cm}^{-1}$  in Nujol [10]) ist die Ladungsdichte am Metall nach Aussage der IR-Frequenzen aber sicher niedriger als in  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NS})]\text{PF}_6$  ( $\nu(\text{CO})$  2122,  $\nu(\text{NO})$  1790,  $\nu(\text{NS})$  1243  $\text{cm}^{-1}$  in Nujol [8]), d.h. in den Kationen wird die elektronenziehende Wirkung des Akzeptors NS im Vergleich zu NO gemindert.

Ein Vergleich von  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) mit  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I) und  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$  (VI) zeigt, dass der Ersatz eines CO-Liganden in Ia durch CS die Ladungsdichte am Metall stärker reduziert als der Ersatz des NO-Liganden durch NS. Bei den Trimethylphosphan-Komplexen des Typs  $\text{CpCr}(\text{L})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (L = CO (Ic), CS (IV),  $\text{CS}_2$  (V)) nimmt die Akzeptorkapazität des Liganden in der Reihe  $\text{CO} < \text{CS} < \text{CS}_2$  zu (Tabelle 2). Dieselbe Abstufung wurde bereits früher

für die Systeme  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  [32] und  $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$  [33] ( $\text{Ar} = \pi$ -gebundener Sechsring) gefunden.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$  oder  $\text{Ar}$ ) durchgeführt. Für die Photolysen wurde die Quecksilberdampfampe Hanovia S-200 W verwendet.

Die Ausgangsverbindung  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) wurde aus  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3] \text{Na}$  und *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid ("Diazald") in Dimethylformamid synthetisiert (vgl. [6] und dort zitierte Literatur). Die Derivate  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{L})(\text{NO})$  ( $\text{L} = \text{Pyridin}$  (Ib) [19] bzw.  $\text{L} = \text{Cycloocten}$  (Id) [15]) und das zu Vergleichszwecken benötigte  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NS})$  (VI) [7,8] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

(I) *Cyclopentadienyl-carbonyl(thiocarbonyl)nitrosylchrom*,  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (vgl. [4]). 1 g (4.93 mmol)  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) wurde in 250 ml *cis*-Cycloocten 2 Std. bestrahlt. Danach wurde das Solvens bei  $10^{-2}$  Torr/ $25^\circ\text{C}$  abgezogen, der Rückstand 2 Std. bei  $35^\circ\text{C}$  getrocknet und zusammen mit 1.3 g (5 mmol) Triphenylphosphan in 30 ml  $\text{CS}_2$  gelöst. Nach 2 Tagen wurde die grüne  $\text{CS}_2$ -Lösung zur Trockne gebracht und der Rohkomplex I zunächst in Benzol/Pentan (1/5), dann in reinem Pentan über eine mit Kieselgel/Pentan beschichtete G3-Fritte filtriert. Kristallisation aus 50 ml Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  ergab 0.43 g grüne Kristalle, Schmp.  $42^\circ\text{C}$  (unter Argon). Ausbeute 40%. (Gef. C, 38.42; H, 2.62; Cr, 23.92; Molmasse 219 (massenspektr.).  $\text{C}_7\text{H}_5\text{CrNO}_2\text{S}$  (219.18) ber.: C, 38.36; H, 2.31; Cr, 23.72%).

(Ic) *Cyclopentadienyl-carbonyl(trimethylphosphan)nitrosylchrom*,  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$ . 2 g (9.85 mmol)  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) wurden durch 3-stündige Photolyse in 300 ml reinem *cis*-Cycloocten in  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{NO})$  (Id) übergeführt. Das Cycloocten wurde bei  $25^\circ\text{C}$  abgezogen, der Rückstand in 100 ml Pentan gelöst und mit 2 ml (ca. 2 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Nach 3 Tagen wurde das Pentan/ $\text{PMe}_3$ -Gemisch abkondensiert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die Lösung über Kieselgel chromatographiert. Zunächst liessen sich mit Benzol sehr wenig Ia und unverändertes Id eluieren. Bei Zugabe von Diethylether wanderte eine rotbraune Zone von  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (Ic), auf die zum Schluss mit Ether/Benzol (1/5) das disubstituierte Produkt  $\text{CpCr}(\text{PMe}_3)_2(\text{NO})$  folgte. Ic wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Pentan kristallisiert und bei  $-50^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet. Die orangeroten Plättchen (Schmp.  $75^\circ\text{C}$  unter Argon) verlieren leicht Trimethylphosphan. Ausbeute 0.48 g (19%).

(II) [*Cyclopentadienyl-(thiocarbonyl)dinitrosylchrom*]-hexafluorophosphat,  $[\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  (vgl. [4]). Eine Lösung von 0.19 g (0.87 mmol)  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I) in 30 ml Nitromethan wurde auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.15 g (0.87 mmol)  $\text{NOPF}_6$  in 4 ml Nitromethan versetzt (Gasentwicklung). Die Reaktionslösung wurde über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte in eine Vorlage mit 150 ml gekühltem Ether filtriert. Der olivgrüne Niederschlag von II wurde mit gekühltem Ether, dann mehrmals mit gekühltem Pentan gewaschen und bei  $-30^\circ\text{C}$  getrocknet. Zersetzung ca.  $125^\circ\text{C}$  im Argon-gefüllten Röhrchen (Gasentwicklung). Ausbeute 0.20 g (63%). (Gef.: C, 19.79; H, 1.33; Cr, 14.29; N, 7.69; P, 8.38%.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$  (366.14) ber.: C, 19.68; H, 1.38; Cr, 14.20; N, 7.65; P, 8.46%).

(IIa) [Cyclopentadienyl-(carbonyl)dinitrosylchrom]-hexafluorophosphat,  $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$ . Das Salz IIa wurde, in Analogie zur Darstellung von  $[\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  (M = Mo, W) [34], durch Umsetzung von  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) mit  $\text{NOPF}_6$  erhalten (vgl. [8]). Dazu wurde eine Lösung von 0.33 g (1.63 mmol) Ia in 30 ml Nitromethan auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.285 g (1.63 mmol)  $\text{NOPF}_6$  in 5 ml Nitromethan versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde die grüne Lösung über eine gekühlte Fritte in eine Vorlage mit 100 ml gekühltem Diethylether filtriert. Der gelbgrüne Niederschlag von IIa wurde mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zersetzung  $156^\circ\text{C}$ . Ausbeute 0.40 g (70%). (Gef.: C, 20.86; H, 1.46; Cr, 15.06; N, 8.10; P, 8.60.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$  (350.08) ber.: C, 20.58; H, 1.44; Cr, 14.85; N, 8.00; P, 8.85%).

(IIb) [Cyclopentadienyl-(pyridin)dinitrosylchrom]-hexafluorophosphat,  $[\text{CpCr}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{NO})_2]\text{PF}_6$ . 0.46 g (2.27 mmol)  $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{NO})$  (Ia) wurden in Nitromethanlösung bei  $-25^\circ\text{C}$  mit 0.40 g (2.29 mmol)  $\text{NOPF}_6$  zu IIa umgesetzt. Nach Zugabe von 2 ml (24.8 mmol) Pyridin wurde die Lösung bei Raumtemperatur zur Trockne gebracht und der Rückstand in warmem THF (ca.  $50^\circ\text{C}$ ) gelöst. Aus der filtrierten THF-Lösung kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  grüne Kristalle, die mit Ether bzw. Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Zers. ca.  $130^\circ\text{C}$ . Ausbeute 0.86 g (94%). (Gef.: C, 30.09; H, 2.45; Cr, 12.85; N, 10.33; P, 7.59%.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CrF}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (401.17) ber.: C, 29.93; H, 2.51; Cr, 12.96; N, 10.47; P, 7.72%).

(IIc) [Cyclopentadienyl-(trimethylphosphan)dinitrosylchrom]-hexafluorophosphat,  $[\text{CpCr}(\text{PMe}_3)(\text{NO})_2]\text{PF}_6$ . Dieser Komplex wurde nur im Gemisch mit IIa erhalten, das bei der Umsetzung von  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (Ic) mit  $\text{NOPF}_6$  (Molverhältnis 1/1) in Nitromethanlösung entsteht. Die Lösung enthält die beiden Komplexe IIa und IIc im Verhältnis 1/3. Das Kation  $[\text{CpCr}(\text{PMe}_3)(\text{NO})_2]^+$  wurde anhand seiner IR- und NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 2).

(III) Cyclopentadienyl-thiocarbonyl(pyridin)nitrosylchrom,  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{NO})$ . Eine Lösung von 0.44 g (2 mmol)  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{CS})(\text{NO})$  (I) in 200 ml Pyridin wurde 4 Std. lang bestrahlt und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung über Kieselgel filtriert. Danach wurde das Solvens Benzol abgezogen und der Komplex III bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Toluol/Pentan kristallisiert. Rotbraune Kristalle, Schmp.  $104^\circ\text{C}$  (unter Argon). Ausbeute 0.33 g (61%). (Gef.: C, 48.78; H, 3.87; Cr, 19.38; N, 10.27; Molmasse 270 (massenspekt.).  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{OS}$  (270.27) ber.: C, 48.88; H, 3.73; Cr, 19.24; N, 10.37%).

(IV) Cyclopentadienyl-thiocarbonyl(trimethylphosphan)nitrosylchrom,  $\text{CpCr}(\text{CS})(\text{PMe}_3)(\text{NO})$  (vgl. [4]). 0.175 g (0.80 mmol) I wurden in 200 ml *cis*-Cycloocten gelöst. Die Lösung wurde 1 Std. bestrahlt und dann bei 0.1 Torr/ $25^\circ\text{C}$  zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 50 ml Pentan aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von 1 ml (ca. 1 mmol) Trimethylphosphan 1 Tag gerührt. Danach wurden Pentan und  $\text{PMe}_3$  abkondensiert, der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung über eine mit Kieselgel/Pentan beschichtete G3-Fritte filtriert. Der Rückstand der grünen Benzolfraction von IV wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Pentan kristallisiert. Hellgrüne Kristalle, Schmp.  $101^\circ\text{C}$  (unter Argon). (Gef.: C, 40.86; H, 5.55; N, 5.29; P, 11.65; Molmasse 267 (massenspekt.).  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{CrNOPS}$  (267.25) ber.: C, 40.45; H, 5.28; N, 5.24; P, 11.59%).

(V) *Cyclopentadienyl-kohlenstoffdisulfid(trimethylphosphan)nitrosylchrom*,  $CpCr(CS_2)(PMe_3)(NO)$ . Eine Lösung von 0.20 g (0.80 mmol)  $CpCr(CO)(PMe_3)(NO)$  (Ic) in 150 ml  $CS_2$  wurde 30 Min. lang photolysiert. Das Solvens  $CS_2$  wurde abgezogen, der Rückstand in 20 ml THF gelöst und V nach Zugabe von 30 ml Pentan bei  $-78^\circ C$  zur Kristallisation gebracht. Die dunkelroten Nadeln wurden mehrmals mit Pentan gewaschen und bei  $25^\circ C$  im Hochvakuum getrocknet. Zersetzung  $110^\circ C$  (unter Argon). Ausbeute 0.19 g (79%). (Gef.: C, 36.21; H, 4.86; Cr, 17.47; N, 4.47; P, 10.23; S, 21.56%.  $C_9H_{14}CrNOPS_2$  (299.31) ber.: C, 36.12; H, 4.71; Cr, 17.37; N, 4.68; P, 10.35; S, 21.42%).

## Dank

Unsere Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken ausserdem Herrn Dr. Friedrich Wehrmann für die Darstellung einiger Vergleichsproben, Herrn K. Ishiwada von der Firma Kontron, Eching, für die Aufnahme zahlreicher  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren sowie Herrn Professor Peter Legzdins, Vancouver, für Diskussionen und die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 140; vgl. T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 3 (1956) 104.
- 2 J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, Inorg. Synth., 18 (1978) 126.
- 3 H. Brunner, Chem. Ber., 102 (1969) 305.
- 4 Kurzmitteilung: M. Herberhold und P.D. Smith, Angew. Chem., 91 (1979) 662; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18 (1979) 631.
- 5 E.O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H.O. Stahl, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 598.
- 6 Vgl. J.L. Atwood, R. Shakir, J.T. Malito, M. Herberhold, W. Kremnitz, W.P.E. Bernhagen und H.G. Alt, J. Organometal. Chem., 165 (1979) 65.
- 7 (a) B.W.S. Kolthammer und P. Legzdins, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 2247; (b) T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1978) 1036.
- 8 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem., 19 (1980) im Druck.
- 9 T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 2 (1956) 38.
- 10 E.O. Fischer und P. Kuzel, Z. Anorg. Allg. Chem., 317 (1962) 226.
- 11 A. Efraty, R. Arneri und J. Sikora, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 65.
- 12 A. Efraty, R. Arneri und M.H.A. Huang, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 639.
- 13 A. Efraty, R. Arneri und W.A. Ruda, Inorg. Chem., 16 (1977) 3124.
- 14 M.J. Mays und F.P. Stefanini, J. Chem. Soc. A, (1971) 2747.
- 15 M. Herberhold und H. Alt, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 407; M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, Liebigs Ann. Chem., (1976) 300.
- 16 A.E. Fenster und I.S. Butler, Inorg. Chem., 13 (1974) 915.
- 17 I.S. Butler, Accounts Chem. Res., 10 (1977) 359.
- 18 M. Herberhold, M. Süß-Fink und C.G. Kreiter, Angew. Chem., 89 (1977) 191; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16 (1977) 193.
- 19 M. Herberhold und H. Alt, Liebigs Ann. Chem., (1976) 292.
- 20 I.S. Butler A.E. Fenster, Inorg. Chim. Acta, 7 (1973) 79.
- 21 G.G. Barna, I.S. Butler und K.R. Florman, Can. J. Chem., 54 (1976) 110.
- 22 D. Cozak, I.S. Butler und I.M. Baibich, J. Organometal. Chem., 169 (1979) 381.
- 23 L. Busetto und A. Palazzi, Inorg. Chim. Acta, 19 (1976) 233.
- 24 G.M. Bodner, Inorg. Chem., 13 (1974) 2563.
- 25 G.M. Bodner und L.J. Todd, Inorg. Chem., 13 (1974) 1335.
- 26 S.S. Woodard, R.J. Angelici und B.D. Dombek, Inorg. Chem., 17 (1978) 1634.
- 27 T. Ziegler und A. Rauk, Inorg. Chem., 18 (1979) 1755.
- 28 J.Y. Saillard, G. Simonneaux, A. Le Beuze, P. Le Maux, G. Jaouen und D. Grandjean, Abstract P. 27W, IX. Int. Conf. Organometal. Chem., Dijon, 1979.
- 29 D.L. Lichtenberger und R.F. Fenske, Inorg. Chem., 15 (1976) 2015.

- 30 S.S. Woodard, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C75.
- 31 M.A. Andrews, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 496.
- 32 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2273.
- 33 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 194.
- 34 R.P. Stewart, Jr. und G.T. Moore, *Inorg. Chem.*, 14 (1978) 2699.