

Journal of Organometallic Chemistry, 160 (1978) 67–73
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KOORDINATION DES CYCLOOCTATETRAENID-DIANIONS AM TRICYCLOPENTADIENYL-URAN(IV)-SYSTEM: EIN BEISPIEL FÜR "HYPERLABILE" $(C_5H_5)_3UX$ -KOMPLEXE *

G.R. SIENEL, A.W. SPIEGL und R.D. FISCHER **

Institute für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg und für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Mai 1978)

Summary

Reaction of tris(cyclopentadienyl)chlorouranium(IV) with dipotassium cyclooctatetraenide at $-30^\circ C$ yields the novel, halide-free $(C_5H_5)_3UX$ -system $\{[(C_5H_5)_3U]_2C_8H_8\}$ which appears to be the first actinide complex with both $C_5H_5^-$ - and C_8H_8 -ligands. Both steric arguments and PMR spectra preclude a $\eta^8-C_8H_8$ -coordination. The complex is the least stable $(C_5H_5)_3UX$ -system so far described in that coordinated C_8H_8 can be pumped off around $0^\circ C$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Tricyclopentadienyl-chloro-uran(IV) mit Dikalium-cyclooctatetraenid bei $-30^\circ C$ führt zu dem neuartigen, halogenfreien $(C_5H_5)_3UX$ -System $\{[(C_5H_5)_3U]_2C_8H_8\}$, dem wohl ersten Actinidenkomplex mit $C_5H_5^-$ - und C_8H_8 -Liganden. Sowohl sterische Argumente als auch die 1H -NMR-Spektren schliessen eine η^8 -Koordination von C_8H_8 aus. Der Komplex stellt den labilsten bislang beschriebenen Vertreter der $(C_5H_5)_3UX$ -Reihe dar: bereits bei $0^\circ C$ lässt sich das gebundene C_8H_8 am HV wieder entfernen.

Während über die geglückte Darstellung von Lanthanidenkomplexen der Zusammensetzung $(C_5H_5)Ln^{III}(C_8H_8)B$ ($Ln = Y, Nd, Sm, Ho, Er$ [1] und Dy [2]; $B =$ Tetrahydrofuran, Pyridin, Cyclohexylisonitril und Ammoniak) erstmals 1974 berichtet wurde, fehlt bis heute noch jeglicher Hinweis auf die Existenz-

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

** Korrespondenzen und Sonderdrucke bitte an: Prof. Dr. R.D. Fischer, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.).

fähigkeit von Actiniden-Organylen mit den cyclischen $(4n + 2)\pi$ -Elektronensystemen $C_5H_5^-$ und $C_8H_8^{2-}$ als gemeinsamen Liganden [3].

Seitdem Kanellakopoulos et al. das ursprünglich als Dicyclopentadienyl-uran-(IV)-Komplex formulierte System " $(C_5H_5)_2UCl_2 \cdot DME$ " [4] in kristalliner Form als das Addukt $2(\eta^5-C_5H_5)_3UCl \cdot UCl_4 \cdot 3 DME$ identifiziert und darüber hinaus das verwandte Addukt $(\eta^5-C_5H_5)_3UCl \cdot UCl_4$ beschrieben haben [5a] * (DME = 1,2-Dimethoxyethan), bietet sich zur Erschliessung gemischt-koordinierter Uran(IV)-Verbindungen vor allem der als " $C_5H_5UCl_3 \cdot DME$ " beschriebene Komplex [6] an. Zumindest das kristalline Derivat $(\eta^5-C_5H_4CH_3)UCl_3 \cdot 2 THF$ ist ganz im Sinne dieser Bruttoformel (quasi-oktaedrisch) gebaut [7].

Während Bagnall et al. das THF-Addukt $C_5H_5UCl_3 \cdot 2 THF$ mittels $K(HBPz_3)$ ($HBPz_3 = \text{tris(pyrazolyl)borat}$) in das System $(\eta^5-C_5H_5)U(\eta^3-HBPz_3)Cl_2$ überführen konnten [8], erhielten wir bei der Umsetzung von $C_5H_5UCl_3 \cdot 2 THF$ mit $K_2[C_8H_8]$ bzw. dessen Derivat $K_2[C_8H_7Si(CH_3)_3]$ hauptsächlich Uranocen, $(\eta^8-C_8H_8)_2U$ **, bzw. das 1,1'-disilylierte Uranocen [9].

Als Rückstand blieb bei der Aufarbeitung in beiden Fällen eine graubraune, stark pyrophore Substanz von noch unbekannter Zusammensetzung zurück.

Angesichts der Möglichkeit, dass das System " $C_5H_5UCl_3$ " in Lösung wieder mit $(C_5H_5)_3UCl$ und UCl_4 im Gleichgewicht stehen könnte [7] (z.B.: $3 C_5H_5UCl_3 \rightleftharpoons (C_5H_5)_3UCl \cdot 2 UCl_4$), untersuchten wir auch die Reaktion von reinem $(C_5H_5)_3UCl$ mit $K_2[C_8H_8]$. In der Tat tritt in THF bereits bei $-30^\circ C$ unter deutlicher Farbvertiefung und KCl -Abscheidung eine Reaktion ein. Das nach der Aufarbeitung als dunkelrotes Pulver isolierbare und in THF, Ether sowie auch Toluol wieder gut lösliche Produkt I ist extrem luftempfindlich und völlig Chlorid-frei. Die mittlere analytische Zusammensetzung ergibt sich zu $(CH)_{1,9 \pm 2} U \rightleftharpoons [(C_5H_5)_3U]_2(C_8H_8)$. Völlig reproduzierbare Analysenwerte liessen sich nicht erhalten, da I am Hochvakuum schon ab $0^\circ C$ innerhalb weniger Minuten (bzw. beim Aufbewahren unter N_2 -Überdruck im Verlauf weniger Tage) merkliche Mengen an zuvor gebundenem C_8H_8 abgibt. Nach dem erschöpfenden Abpumpen des C_8H_8 (am HV bei ca. $100^\circ C$) bleibt ein bronzefarbenes, wiederum luftempfindliches und bei $150^\circ C$ nur in Spuren sublimierendes Uran-Organyl (II) zurück, das jedoch mit dem bereits beschriebenen Komplex $(C_5H_5)_3U^{III}$ [10] nicht identisch ist. So liess sich nach Zugabe von Nicotin (= nic) zu Lösungen von II auch nicht das leicht identifizierbare 1/1-Addukt $(C_5H_5)_3U^{III} \cdot (nic)$ [10] erhalten. Die NIR/VIS-Spektren ($3000-16000 \text{ cm}^{-1}$) sprechen vielmehr für das Vorliegen von Uran(IV) mit der Grundkonfiguration $[Rn]5f^2$ in I und II. Mit UCl_4 setzt sich I in THF nicht zu $(C_8H_8)_2U$ und $(C_5H_5)_3UCl$ um. Dieser Befund überrascht angesichts der bekanntlich hohen Bildungstendenz von Uranocen (z.B. auch aus Cyclooctatetraen(id)-Komplexen des Zr und Hf mit UCl_4 [11]) und deutet möglicherweise an, dass in I nicht mehr das symmetrische C_8H_8 -Dianion vorgebildet ist.

Im Massenspektrum von I fehlen praktisch sämtliche für $(C_8H_8)_2U$ [9,12] bzw. $(C_5H_5)_3UCl$ [13] spezifischen Fragmente. Stattdessen finden sich neben den deutlich ausgeprägten, für $(C_5H_5)_3UR$ -Systeme mit einer labilen $U-C-\sigma$ -

* Unter gewissen Bedingungen scheint allerdings auch das Gleichgewicht: $2(C_5H_5)_2UCl_2 \rightleftharpoons C_5H_5UCl_3 + (C_5H_5)_3UCl$ vorzuliegen [5b].

** Uranocen bildet sich gleichfalls bevorzugt aus dem Anion $[U(C_2H_9H_{11})_2Cl_2]^{2-}$, siehe Ref. 3; vgl. hierzu auch Ref. 11.

TABELLE 1

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER "PARAMAGNETISCH VERSCHOBENEN" $^1\text{H-NMR-SIGNALE}$ VON I (Solvens: Toluol- d_8 , Referenzsignal: C_6H_6)

T (K)	Δ^{iso} ($I_{\text{rel}} \approx 7$)	Δ^{iso} ($I_{\text{rel}} \approx 1$)
335	10.1	23.0
323	10.2	23.7
299	10.6	25.0
282	11.2	27.5
262	11.8	30.0
243	12.5	33.0
223	13.4	37.0
203	14.6	42.3
183	15.9	46.7

Bindung charakteristischen Peaks [14,15] bei m/e 433, 368 und 303 (d.h.: $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^+$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^+$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{U}^+$) noch einige wesentlich schwächere Signale bei m/e 888, 820, 758, 689, 623, 563 und 514, die möglicherweise dem Bruchstück $(\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{U}_2\text{C}_2\text{H}_2^+$ und den sechs von ihm ableitbaren Fragmenten $(\text{C}_5\text{H}_5)_n\text{-U}_2\text{C}_2\text{H}_2^+$ mit $n = 5$ bis 0 zuzuschreiben sind *. Der untere Teil des Spektrums ist mit dem des freien C_8H_8 identisch.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (THF- d_8 bzw. C_6D_6) von I sind zwischen $+62$ und -90°C nur zwei "paramagnetisch verschobene" Signale mit temperaturabhängiger Lage (Tab. 1) erkennbar; ihr Intensitätsverhältnis (ca. 7/1) spricht (bei Annahme der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2\text{C}_8\text{H}_8$) allerdings gegen das Vorliegen von acht äquivalenten C_8H_8 -Protonen wie auch gegen eine, z.B. bei strenger η^3 -Koordination zu erwartende [18], Ausbildung nicht äquivalenter $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden. Die isotrope Verschiebung des intensiveren Signals weist etwa die gleiche Temperaturcharakteristik wie das C_5H_5 -Protonensignal von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}$ -Alkylsystemen [15] auf, während die des schwächeren Signals mit der Verschiebung des Methin-Protons von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UC}_3\text{H}_5$ [15] korrelierbar ist.

Das IR-Spektrum rasch präparierter und umgehend untersuchter fester Proben (KBr-Pressling) von I enthält zwischen 1200 und 1800 cm^{-1} zwei relativ breite Banden (1570 und 1369 cm^{-1}), die beide die im $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ -Spektrum dominierende Absorption bei 1440 cm^{-1} an Intensität deutlich übertreffen (Fig. 1). Schon ca. 30 Minuten nach der Probenbereitung sinkt die Intensität der Hauptbande (1570 cm^{-1}) merklich zugunsten derjenigen zweier neuer Banden (1440 und 1260 cm^{-1}) ab. Zugleich wird noch ein Signal bei 1642 cm^{-1} erkennbar, dessen Lage der olefinischen C—C-Schwingungsbande des freien C_8H_8 (1638 cm^{-1}) entspricht. Separat dargestellte Proben des Produkts II liefern wieder im wesentlichen das gleiche IR-Spektrum wie $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$.

Während weder das salzartige $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$, noch die bislang bekannten Metallorganyle mit η^8 -koordinierten C_8H_8 -Liganden eine ähnlich intensive Absorption wie I bei $1570 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ aufweisen, zeigen die von uns näher untersuchten Komplexe $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot n\text{ THF}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ und Ho ; $n = 1,2$) [2] überraschen-

* Angesichts der im Fall $m/e > 500$ zunehmenden Ungenauigkeit der digitalen Massenanzeige des Spektrometers (Varian MAT CH-5) um bis zu ± 3 Masseneinheiten waren hier noch keine eindeutigen Zuordnungen möglich.

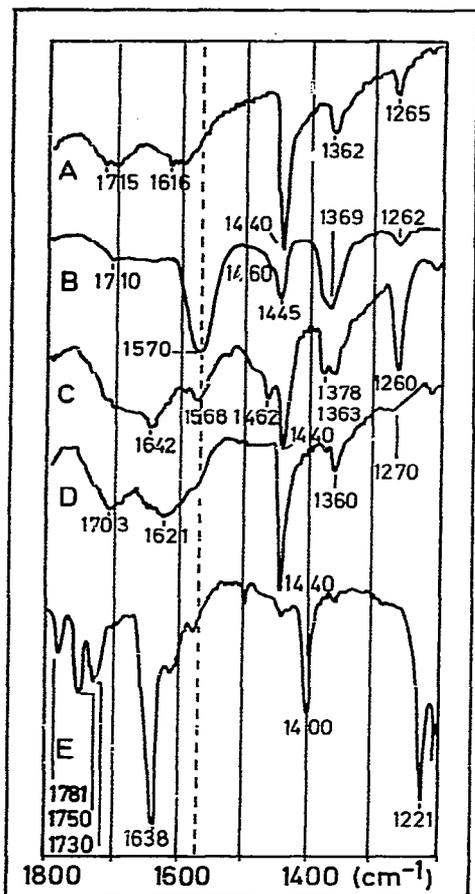


Fig. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren ($1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$; KBr-Presslinge) von A, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$; B, dem "frisch vermessenen" Komplex I; C, ca. 30 Minuten "gealtertem" I; D, Komplex II und E, reinem C_8H_8 (Karl Jarfilm).

derweise ebenfalls eine starke IR-Absorption zwischen 1585 und 1595 cm^{-1} . Das IR-Spektrum des Komplexes $(\text{C}_8\text{H}_8)_3\text{Ce}_2$ [16] mit vermutlich einem $\mu\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden (analog wie im ähnlich zusammengesetzten Nd-Komplex [17]) weist indessen keine Ähnlichkeit mit dem Spektrum von I auf.

Fasst man den $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Liganden in Komplex I als ein Diallylsystem auf, so liegt ein Vergleich der Bande bei 1570 cm^{-1} mit der sehr variationsfähigen $\nu(\text{CC})$ -Absorption [20,21] verschiedener anderer Metall-Allyl-Komplexe nahe

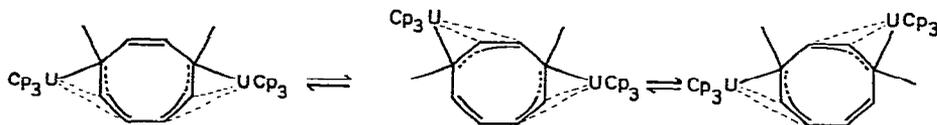


Fig. 2. Schematischer Strukturvorschlag für Komplex I bei 1,4-Ringmetallierung (2 nichtäquivalente Valenzisomere ohne Berücksichtigung der *cis*, *trans*-Isomerie). Gestrichelte Linien sollen Möglichkeiten der Delocalisierung bindender $(\text{CC})\pi$ - und $(\text{UC})\sigma$ -Elektronenpaare andeuten.

TABELLE 2

VARIATIONSMÖGLICHKEITEN DER $\nu(\text{CC})$ -SCHWINGUNGSFREQENZ IN VERSCHIEDENEN METALL-ALLYL-KOMPLEXEN

Komplex	$\nu(\text{CC})$ (cm^{-1})	Natur der M-Allyl-Bindung	Ref.
$\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)$	1440	} η^3 -Koord.	22
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)$	1480		22
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5)$	1509		21
$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$	1515		21
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_8\text{H}_9)$	1540		18
$\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$	1550m-s, 1500ss		23
$(\text{Cp}_3\text{U})_2\text{C}_8\text{H}_8$ (I)	1570s, 1460 ^a		diese Arb.
$\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	1575	} η^1 -Koord.	21
$\text{Cp}_3\text{U}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)$	1580s, 1493ss		24
$\text{Cp}_2\text{V}(\text{C}_3\text{H}_5)$	1588		b
$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	1605		21
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_9)$	1620		b
$\text{Cp}_3\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5)$	1630w, 1588m-s		b
$\text{Cp}_3\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)$	(1650 ^c), 1584s		b

^a Schwache Schulter. ^b In Lösung fluktuierend. ^c Nur im Raman-Spektrum beobachtet.

(Tab. 2). Angesichts der Placierung von I in Tab. 2, sowie auch des sehr kleinen Energieunterschiedes zwischen η^1 - und η^3 -koordiniertem Allyl in Actinidenverbindungen [15,19], erscheint auch in I eine η^1 -Koordination denkbar, bei der allerdings wesentlich schwächere weitere U-C-Wechselwirkungen nicht voll auszuschiessen sind.

Im Hinblick auf die schon sterisch hier nicht verifizierbare η^8 -Koordination dürften daher die in Fig. 2 schematisch wiedergegebenen Strukturen mit 1,4-dimetalliertem C_8H_8 am ehesten zu diskutieren sein. Entsprechende Systeme mit 1,3- und auch 1,5-Dimetallierung sind wegen der Ausbildung ungepaarter Elektronen an den C-Atomen 2 und 6 weniger wahrscheinlich. Obwohl gerade in letzter Zeit wieder mehrere ungewöhnliche Strukturen von *d*-Metall-Zweikernsystemen mit einer verbrückenden C_8H_8 -Einheit beschrieben worden sind [25], scheint uns keines der derzeit bekannten μ - C_8H_8 -Systeme mit *d*- oder *f*-Elementen [16,17] ein geeignetes strukturelles Vorbild für I zu sein.

Die ungewöhnlich leichte Abgabe des Liganden C_8H_8 von I * erinnert im übrigen an ähnlich bereitwillig verlaufende Abspaltungen von $\text{X} = \text{Mn}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Co}(\text{CO})_4$ (in letztlich dimerisierter Form) aus den entsprechenden, kürzlich von uns erhaltenen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Systemen [26]. Auch das hierbei zurückbleibende Uran-Organyl enthält kein Uran(III). Der Zerfallsmechanismus der Systeme unterscheidet sich somit deutlich von dem der Alkylkomplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}$, der sich gerade durch den Zusammenschluss eines Ring-H-Atoms mit dem Liganden R auszeichnet [15]. Die leichte Umwandlung I \rightarrow II erscheint uns besonders im Hinblick auf die, bislang noch nicht erfolgreiche, Suche nach dem Uran-Homologen der von Marks et al. beschriebenen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Th}]_2$ [19,27] von Interesse. Als neuer Vertreter

* Nicht auszuschliessen, aber zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht voll abgesichert, ist die gleichzeitige Abgabe von elementarem Wasserstoff und/oder auch partiell hydriertem Cyclooctatetraen.

der Komplexreihe $(C_5H_5)_3UX$ mit $X = (C_8H_8)/2$ stellt I das derzeit labilste Glied und damit das Gegenstück zu dem kürzlich von uns beschriebenen, polymeren $\{(C_5H_5)_3UC(CN)_3\}_\infty$ [28] dar. Unsere Untersuchungen über "hyperlabile Cp_3UX -Systeme" sowie zur Natur des Produkts II werden fortgesetzt.

Experimentelles

0.149 g (3.8 mmol) Kaliumgranulat werden in 5 ml THF mit 0.23 ml (1.9 mmol) C_8H_8 solange bei $-40^\circ C$ gerührt, bis sämtliches Kalium in Lösung gegangen ist [11]. Nach Zugabe einer Lösung von 1.785 g (3.8 mmol) $(C_5H_5)_3UCl$ in 50 ml THF erwärmt man langsam auf $-30^\circ C$ und lässt die Reaktionsmischung insgesamt 12 Std. rühren. Man dekantiert und filtriert die dunkelrotbraune Lösung vom entstandenen KCl bei $-30^\circ C$ unter N_2 -Druck ab und entfernt das Lösungsmittel vorsichtig bei $-10^\circ C$ am Ölpumpenvakuum. Nach dem Waschen des Rohprodukts mit wenig kaltem Toluol kristallisiert man die Substanz bei $-20^\circ C$ aus Diethylether um. I: Analysen: Gef.: C, 46.97–35.43; H, 4.73–2.72. $C_{38}H_{38}U_2$ (970) ber.: C, 47.0; H, 3.92%*. Das beim Übergang von I in II zurückgebildete C_8H_8 wurde in einer Kühlfalle gesammelt und gaschromatographisch sowie massenspektrometrisch identifiziert.

Umsetzung von $C_5H_5UCl_3$ mit $K_2C_8H_8$ bzw. $K_2C_8H_7Si(CH_3)_3$: Das Addukt $C_5H_5UCl_3 \cdot 2 THF$ wurde nach Bagnall et al. aus TlC_5H_5 und UCl_4 in THF dargestellt [8]. Zu einer Lösung von 3 mmol C_8H_7R ($R = H$ bzw. $Si(CH_3)_3$) in 20 ml THF werden unter Rühren bei $-80^\circ C$ 5.8 mmol granuliertes K gegeben. Sobald dieses verbraucht ist, werden 5.6 mmol $C_5H_5UCl_3$, gelöst in 20 ml THF, bei $-65^\circ C$ langsam zugetropft. Die Lösung wird 12 Std. lang weiter gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt.

Weitere Aufarbeitung im Fall $R = H$: Der entstandene feinkristalline grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig H_2O gewaschen und als $(C_8H_8)_2U$ identifiziert. Nach Abzug des Lösungsmittels vom Filtrat wird der schwarze pyrophore Rückstand mit n-Pentan und Diethylether extrahiert. Hierbei liess sich jedoch kein einheitliches, uranhaltiges Produkt isolieren.

$R = Si(CH_3)_3$: Das Lösungsmittel wird sofort abgezogen, und der Rückstand mit n-Pentan extrahiert. Im Extraktionskolben setzt sich allmählich ein grünes, feinkristallines und luftempfindliches Pulver ab, das eindeutig als $U[C_8H_7Si(CH_3)_3]_2$ identifiziert werden kann. Analyse: Gef.: C, 44.2; H, 5.5; U, 39.1. $C_{22}H_{32}Si_2U_2$ (590) ber.: C, 44.7; H, 5.4; U, 40.3%. Ausbeute (bez. auf K): 15%.

Die Aufnahme der Schwingungs-IR-Spektren erfolgte mit dem Modell IR 12 von Beckman, die der NIR/VIS-Elektronenspektren mit dem Beckman-Spektralphotometer DK-2A. 1H -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer JNM-C-60 von Jeol (ausgerüstet mit einer Jeol-Temperiereinheit), und Massenspektren mit dem Varian-Modell CH-5 aufgenommen.

Dank

Wir danken Herrn Dr. P. Merbach (Erlangen) für die Aufnahme der Massenspektren und Prof. T.J. Marks (Evanston) sowie Prof. B. Kanellakopulos

* Die Ausbildung eines auch denkbaren Cyclooctatrienyl-Komplexes $(C_5H_5)_3UC_8H_9 = C_{23}H_{24}U$ (vgl. hierzu auch Ref. 18) ist somit auszuschliessen.

(Karlsruhe) für wertvolle Diskussionen. Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die grosszügige materielle Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 J.D. Jamerson, A.P. Masino und J. Takats, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C33.
- 2 R.D. Fischer und A. Spiegl, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe: A. Spiegl, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1973.
- 3 Vgl. hierzu: F.R. Fronczek, G.W. Halstead und K.N. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1769.
- 4 P. Zanella, S. Faleschini, L. Doretto und G. Faraglia, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 353.
- 5 (a) B. Kanellakopoulos, C. Aderhold und E. Dornberger, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 447; (b) T.J. Marks, persönliche Mitteilung.
- 6 L. Doretto, P. Zanella, G. Faraglia und S. Faleschini, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 339.
- 7 T.J. Marks, *J. Organometal. Chem.*, 138 (1977) 157, loc. cit. Ref. 33.
- 8 K.W. Bagnall und J. Edwards, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) C14.
- 9 A.W. Spiegl und R.D. Fischer, Publikation in Vorbereitung.
- 10 B. Kanellakopoulos, E.O. Fischer, E. Dornberger und F. Baumgärtner, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 507.
- 11 A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, G. Sonnichsen, F. Mares, D.G. Morrell, K.O. Hodgson und C.A. Harmon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8644.
- 12 J.L. Franklin und S.R. Carnelle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5940.
- 13 M.L. Anderson und L.R. Crisler, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 345.
- 14 G. Brandi, M. Brunelli, G. Lugli und A. Mazzei, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 319; vgl. auch F. Calderazzo, *Pure Appl. Chem.*, 33 (1973) 453; M. Tsutsui und N. Ely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3650.
- 15 T.J. Marks, A.M. Seyam und J.R. Kolb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5529.
- 16 A. Greco, S. Cesca und G. Bertolini, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 321.
- 17 S.R. Ely, T.E. Hopkins und C.W. DeKock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1624.
- 18 A. Westerhof und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 71.
- 19 T.J. Marks und W.A. Wachter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 703.
- 20 H.A. Martin und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 149.
- 21 H.A. Martin, P.J. Lemaire und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 149 und dort zitierte Lit.; hinsichtlich alternativer Zuordnungsmöglichkeiten vgl. K. Shobatake und K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3339.
- 22 A. van Baalen, C.J. Groenenboom und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 245.
- 23 G. Lugli, W. Marconi, A. Mazzei, N. Paladino und U. Pedretto, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 253.
- 24 G.W. Halstead, E.C. Baker und K.N. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3049.
- 25 Vgl. hierzu z.B. R. Goddards, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *Chem. Commun.*, (1976) 559; D.C. Brauer und C. Krüger, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2511, sowie weitere dort aufgeführte Literatur; S.P. Kolesnikov, J.E. Dobson und P.S. Skell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 999; D.C. Brauer und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 265.
- 26 G.R. Sienel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1976.
- 27 E.C. Baker, K.N. Raymond, T.J. Marks und W.A. Wachter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7586.
- 28 R.D. Fischer und G.R. Sienel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 126.