

ISOCYANIDKOMPLEXE

II *. PENTACARBONYLISOCYANBORANCHROM(0)-KOMPLEXE

MATHIAS HOFLER und HELMUT LOWENICH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6 D-5000 Köln 41
(B R D)*

(Eingegangen den 17. September 1981)

Summary

The reaction of $K[(CO)_5CrCN]$ (I) with haloboranes R_2BX yields the isocyanoborane complexes $(CO)_5CrCNBR_2$ with $R = Et$ (II), $R = OMe$ (III) and $R = NMe_2$ (IV). II and III react with pyridine forming the corresponding adducts. Complex IV can also be formed by treatment of $(CO)_5Cr(THF)$ with the cyanoborane $NCB(NMe_2)_2$. $(CO)_5CrCNBCl(OMe) \cdot NMe_3$ (VII), prepared from I and $Cl_2BOMe \cdot NMe_3$, yields $\{(CO)_5CrCN\}_2BOMe \cdot NMe_3$ (VIII) when treated with excess I. The compounds are characterized by IR, NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $K[(CO)_5CrCN]$ (I) mit den Halogenboranen R_2BX bilden sich die Isocyanborankomplexe $(CO)_5CrCNBR_2$ mit $R = Et$ (II), $R = OMe$ (III) and $R = NMe_2$ (IV). II und III reagieren mit Pyridin zu den entsprechenden Addukten. Der Komplex IV entsteht auch bei der Reaktion von $(CO)_5Cr(THF)$ mit dem Cyanboran $NCB(NMe_2)_2$. Das aus I und $Cl_2BOMe \cdot NMe_3$ zugängliche $(CO)_5CrCNBCl(OMe) \cdot NMe_3$ (VII) bildet mit überschüssigem I den Zweikernkomplex $\{(CO)_5CrCN\}_2BOMe \cdot NMe_3$ (VIII).

Die Verbindungen werden anhand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert.

Einleitung

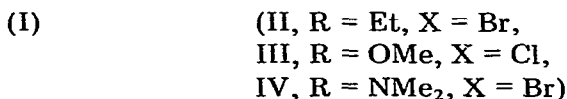
In der Literatur sind bisher nur einige Komplexe mit Isocyanboranliganden beschrieben [2—4]. Dreibindiges Bor enthalten davon lediglich $Ni(CO)_3CNB(NMe_2)_2$ und $Fe(CO)_3\{CNB(NMe_2)_2\}_2$, die aus $Ni(CO)_4$ bzw. $Fe(CO)_5$ und

* I Mitteilung siehe Lit. 1

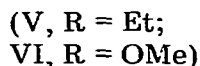
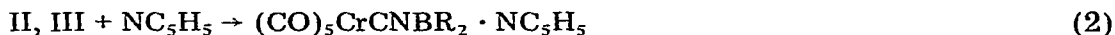
NCB(NMe₂)₂ zugänglich sind [4] Im vorliegenden Beitrag berichten wir über eine Methode zur Darstellung von Komplexen mit Isocyanboranliganden des dreibindigen Bors mit einem breiten Anwendungsbereich. Weiterhin wird die Umsetzung von Cl₂BOMe · NMe₃ mit K[(CO)₅CrCN] untersucht.

Darstellung und Eigenschaften

Setzt man K[(CO)₅CrCN] bei -78° C in CH₂Cl₂ mit Verbindungen des Typs R₂BX um, so erhält man in guten Ausbeuten die Komplexe (CO)₅CrCNBR₂ gemäss



II–IV sind farblose Festsubstanzen, die sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Während sich die Komplexe II und III oberhalb 0° C zu nicht weiter charakterisierten Verbindungen zersetzen, ist IV unter Stickstoff bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Die Ursache dafür dürfte in der stark unterschiedlichen Lewisazidität der Boratome in II und III einerseits und IV andererseits liegen. So ist (Me₂N)₂BCN [5] bei Raumtemperatur monomer und bildet kein stabiles Addukt mit NMe₃, sämtliche Dialkylcyanborane [6] sind dagegen oligomer bzw. polymer, und beim Versuch (MeO)₂BCN [7] darzustellen, wird Disproportionierung und Polymerisation beobachtet. Gestützt wird obige Annahme weiterhin dadurch, dass nur II und III, nicht jedoch IV mit Pyridin stabile Addukte bilden entsprechend.



Führt man Reaktion 1 in Diethylether bzw. THF durch, so fallen die Verbindungen II und III als Etherate an, die je nach Aufarbeitung wechselnde Mengen an Ether enthalten. V und VI können auch durch Reaktion von I mit den Pyridinaddukten Et₂BBr · NC₅H₅ und (MeO)₂BCl · NC₅H₅ gewonnen werden.



Bei V und VI handelt es sich um orangegelbe Festsubstanzen, die sich gut in polaren, jedoch nur mässig in unpolaren Lösungsmitteln lösen. Die Verbindungen sind thermisch stabiler als II, III und selbst IV.

Zu Vergleichszwecken versuchten wir, den zu IV isomeren Cyanboran-Komplex (CO)₅CrNCB(NMe₂)₂ durch Umsetzung von (CO)₅Cr(THF) mit (Me₂N)₂BCN darzustellen. Entsprechend Gl. 4 erhielten wir jedoch IV als einziges Reaktionsprodukt



Bei den Reaktionen von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bilden sich ebenfalls Isocyanidkomplexe [4] $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ verhält sich somit hinsichtlich seiner Reaktionen mit Metallcarbonylen wie die Cyansilane R_3SiCN [8]. Bei letzteren konnte nachgewiesen werden, dass Cyan- und Isocyanform miteinander im Gleichgewicht stehen, das weitgehend (>95%) auf der Seite des Cyanisomeren liegt [9–12].

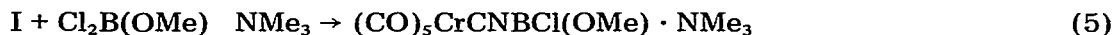
Es wird nun angenommen, dass das Isocyanisomere wegen seines wesentlich besseren σ -Donorvermögens bevorzugt mit den umzusetzenden Komplexen reagiert. Die schnelle Nachstellung des Gleichgewichtes liefert dann ausschliesslich den Isocyanidkomplex. Dieser Mechanismus wird auch für entsprechende Reaktionen des R_3SnCN vorgeschlagen [9], obwohl den IR-Spektren dieser Substanzen keine Hinweise auf die Existenz von R_3SnNC -Isomeren zu entnehmen sind [13,14].

Im Infrarotspektrum (Film) von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ findet sich nun neben der $\nu(\text{CN})$ -Absorption der Cyanform bei 2215 cm^{-1} eine wesentlich schwachere Bande im Bereich der Valenzschwingung von Isocyangruppen bei 2130 cm^{-1} . Da das Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden jedoch bei Temperaturänderung (-60 bis $+100^\circ\text{C}$) konstant bleibt, handelt es sich bei letzterer Bande nicht, wie zunächst vermutet, um die Valenzschwingung des Isocyanisomeren.

Bei Reaktion 4 wäre daher zum einen der vorstehende Mechanismus zu diskutieren, wahrscheinlicher erscheint uns jedoch die primäre Bildung des Cyanboran-Komplexes $(\text{CO})_5\text{CrNCB}(\text{NMe}_2)_2$, der sich dann durch Drehung (flip) der Cyangruppe isomerisiert, zumal Fehlhammer [15] eine derartige Umlagerung an $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NCSiR}_3$ beobachten konnte.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die CN-Gruppe von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ nur ein Signal bei 125 ppm (THF- d_6 , δ -Werte bezogen auf TMS extern), das gut mit dem von Me_3SiCN (126 ppm) übereinstimmt [8]. Im IR-Spektrum (50%-ige Lösung in *n*-Hexan) tritt unterhalb 0°C eine neue Bande bei 2293 cm^{-1} auf, deren Lage auf die Bildung von CN-verbrückten Assoziaten hinweist.

Weiterhin erschien interessant, die Darstellung von Mehrkernkomplexen mit Isocyanidbrücken zu untersuchen. Wir gingen dabei von $\text{Cl}_2(\text{MeO})\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ aus, das von Nucleophilen leicht angegriffen werden kann. Setzt man I damit im molaren Verhältnis um, so bildet sich gemäss Gl. 5 das feuchtigkeitsempfindliche,



(VII)

thermisch jedoch recht stabile VII, das mit überschüssigem I in glatter Reaktion den Disocyanboranüberbrückten Zweikernkomplex VIII bildet



(VIII)

Bei dem in guten Ausbeuten anfallenden Komplex VIII handelt es sich um einen luftstabilen, gelben kristallinen Feststoff, der in polaren organischen Lösungsmitteln gut, in unpolaren jedoch nur schlecht löslich ist.

σ -Werte eine zunehmende σ -Donorbindung, dagegen nimmt die π -Akzeptorwirkung mit grösser werdenden (positiven) π -Werten zu. Tabelle 2 zeigt, dass die Isocyanboranliganden schlechtere σ -Donatoren und π -Akzeptoren sind als Me_3CNC . Von den bekannten Isocyanidliganden sind sie am besten mit Me_3SiNC vergleichbar. Das Wechselspiel von induktiven und mesomeren Effekten führt in Übereinstimmung mit der Theorie zu folgender Reihe mit abnehmendem σ -Donorvermögen: $\text{CNBEt}_2 \cdot \text{py} > \text{CNB(OMe)}_2 > \text{CNB(NMe}_2)_2 > \text{CNBCl(OMe)} \cdot \text{NMe}_3 \approx \text{CNB(OMe)}_2 \cdot \text{py} \approx \text{CNBEt}_2 > \text{CNB(OMe)}\{\text{NCCr(CO)}_5\} \cdot \text{NMe}_3$.

NMR-Spektren

Ein Beweis für die Richtigkeit der Formulierung als Isocyanidkomplexe kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie erbracht werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung IV finden sich Singulett bei 218,4 (CO-*trans*), 216,6 (CO-*cis*) und 184,4 (CN), sowie ein Quartett ($^1J(\text{CH})$ 135 Hz) bei 40,3 (CH_3) ppm (gemessen in THF-*d*₆, δ -Werte rel. zu ext. TMS). Die chemische Verschiebung der ^{13}C -Resonanz von 184,4 ppm charakterisiert IV eindeutig als Isocyanidkomplex mit M-CN-B-Verknüpfung [8,21]. Die Lage des ^{13}C -Signals der CN-Gruppe von $\text{NCB(NMe}_2)_2$ bei 125 ppm (Singulett) weist diese als Cyanidverbindung aus. Für die CH_3 -Gruppen findet sich ein Quartett bei 41,9 ppm ($^1J(\text{CH})$ 135,2 Hz).

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe II–VIII zeigen die für die Isocyanborane zu erwartenden Signale in den richtigen Intensitätsverhältnissen (Tab. 3). Sie belegen damit ebenfalls die Konstitution dieser Liganden.

Massenspektren

Die Massenspektren der dargestellten Komplexe lassen sich durch wenige Abbauserien beschreiben, durch deren unterschiedliche Gewichtung ist der Habitus der Spektren von Verbindungen gleichen Typs oft recht verschieden.

Vom Molekulum ausgehend erhält man eine Serie von Ionen durch sukzessive Abspaltung der fünf CO-Gruppen, die grösste Intensität weist dabei stets das Ion $[M - 5 \text{CO}]^+$ auf.

Weitere Serien entstehen durch Abspaltung des gesamten Liganden bzw. durch Teile desselben und nachfolgenden CO-Abbau. Der Habitus des unteren Massenbereiches wird jeweils von den Fragmenten der Liganden geprägt. Oft sind die Fragmentierungen auch von Umlagerungen begleitet, wie zum Beispiel

TABELLE 3

^1H -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN II–VIII (gemessen in CDCl_3 gegen int. TMS δ -Werte in ppm) ^a

II	1 01(q) CH_2		0 73(t) CH_3
III		3 69(s) O- CH_3	
IV		2 95(s) N- CH_3	
V	8 55(m) py		0 84(m) CH_2CH_3
VI	8 45(m) py		3 60(s) O CH_3
VII	3 72(s) O CH_3		2 82(s) N CH_3
VIII	4 00(s) O CH_3		3 29(s) N CH_3

^a Aufspaltungsmuster; s, Singulett, t, Triplett, q, Quartett, m, Multiplett.

TABELLE 4
 MASSENSPEKTRUM ^a VON (CO)₅CrCNBEt₂ (II)

Bruchstück	m/e	Rel int (%)
M ⁺	287	(44)
[M - CO] ⁺	259	(2)
[M - 2 CO] ⁺	231	(6)
(CO) ₅ CrCNH ⁺	219	(11)
[M - 3 CO] ⁺	203	(14)
(CO) ₄ CrCNH ⁺	191	(1)
[M - 4 CO] ⁺	175	(57)
(CO) ₃ CrCNH ⁺	163	(1)
[M - 5 CO] ⁺	147	(80)
(CO) ₂ CrCNH ⁺	135	(2)
CrCNB(Et)H ⁺	119	(59)
CrCNBEt ⁺	118	(30)
(CO)CrCNH ⁺	107	(10)
CNBEt ₂ ⁺	95	(2)
CrCNH ⁺	79	(27)
BEt ₂ ⁺	69	(8)
Cr ⁺	52	(62)

^a Das Spektrum wurde bei 70 eV gemessen die relativen Intensitäten beziehen sich auf m/e = 42 (BEtH₂⁺) mit 100%

bei der Bildung der Ionen [Cr(CO)_xCNH]⁺ (x = 0–5) (Tab 4) So unterscheidet sich das Spektrum des Komplexes III von dem von II dadurch, dass bei ersterem dieser Prozess gegenüber dem von M⁺ ausgehenden CO-Abbau dominiert. Bei den übrigen Verbindungen konnte eine darartige Umlagerung hingegen nicht beobachtet werden.

Bei VII findet man neben der Serie [M - x CO]⁺ mit geringeren Intensitäten [M - Cl - x CO]⁺ und [M - NMe₃ - x CO]⁺ (x jeweils 0–5).

Um Spektren der Verbindungen V und VI zu erhalten, muss auf über 80°C geheizt werden, dabei tritt starke Zersetzung in Pyridin und Hexacarbonylchrom ein. Der Peak mit der höchsten Masse ist hier [M - py]⁺, von diesem aus erfolgt der sukzessive CO-Abbau. Fragmente, in denen das Pyridin noch an Bor gebunden ist, finden sich nur wenige (in der Hauptsache [M - 5 CO]⁺). Aus den beobachteten Fragmenten ergibt sich jedoch eindeutig die Konstitution dieser Komplexe.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Perkin-Elmer 397 (IR), KIS 2 der Firma Spectrospin (¹H-NMR), WP 60 der Firma Bruker (¹³C-NMR) und Massenspektrometer CH 5 mit Datensystem SS 200 der Firma Varian MAT.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen BrBEt₂ [22], ClB(OMe)₂ [23], BrB(NMe₂)₂ [24], NCB(NMe₂)₂ [5] und Cl₂BOMe · NMe₃ [25] wurden die in der Literatur angegebenen Vorschriften benutzt.

Kalium-pentacarbonylcyanochromat(0) (I)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an die Darstellung von $\text{Na}[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ [26] synthetisiert. 5.12 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (23.27 mmol) in 360 ml THF werden sechs Stunden bei -25°C in einer Zwangsumlaufapparatur der Otto Fritz GmbH mit einer Tauchlampe TQ 150 der Quarzlampen GmbH, Hanau bestrahlt und das Reaktionsgemisch anschliessend mit einer Lösung von 3.34 g KCN (51.38 mmol) in 120 ml Methanol vereinigt. Nach zwölfstündigem Rühren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit n-Hexan ausgerührt. Nach Filtrieren und Trocknen erhält man 4.92 g (82.3%) $\text{K}[(\text{CO})_5\text{CrCN}]$.

Gegenüber den in der Literatur beschriebenen weiteren Darstellungsmethoden [11,27,28] hat die photochemische Methode Vorteile hinsichtlich Ausbeute und Reinheit des Produktes.

Pentacarbonyl(diethylisocyanboran)chrom(0) (II)

2.66 g I (10.35 mmol) werden in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -78°C unter Rühren langsam mit 1.10 g BrBEt_2 (7.38 mmol) versetzt. Man lässt langsam auf 0°C erwärmen, rührt bei dieser Temperatur noch eine Stunde nach und entfernt dann das Lösungsmittel bei 0°C unter vermindertem Druck. Der feste Rückstand wird in 20 ml n-Hexan aufgenommen, man filtriert vom Ungelösten ab, entfernt dann wieder das Lösungsmittel bei 0°C und trocknet das Produkt kurze Zeit im Hochvakuum. Ausbeute 0.82 g (38.7%) farblose Kristalle, die sich oberhalb von 0°C allmählich zersetzen.

Analog wurden III–VII nach den in Tab. 5 aufgeführten Versuchsdaten erhalten.

Pentacarbonyl[bis(dimethylamino)isocyanboran]chrom(0) (IV)

Neben der in Tab. 5 angegebenen Methode wurde IV auch auf folgende Weise erhalten. Zu einer Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$, dargestellt durch Bestrahlen von 3.19 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (14.50 mmol) in 360 ml THF (Bedingungen wie bei der Darstellung von I), gibt man bei -25°C 1.81 g $\text{NCB}(\text{NMe}_2)_2$ (14.48 mmol). Man lässt unter Rühren über Nacht auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmen, entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 50 ml n-Hexan auf und filtriert vom Ungelösten ab. Abziehen des Lösungsmittels liefert 3.38 g (73.6%) IV.

Darstellung von V aus II und Pyridin

Eine Lösung von 0.27 g II (0.94 mmol) in 20 ml n-Hexan wird bei -50°C mit 0.10 g Pyridin (1.27 mmol) versetzt. Man lässt unter Rühren allmählich auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmen, rührt noch eine halbe Stunde nach und entfernt dann Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin im Vakuum. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man 0.22 g (63.9%) V.

Analog dazu erhält man aus 0.32 g III (1.10 mmol) und 0.12 g Pyridin (1.52 mmol) 0.18 g (44.2%) VI.

Umsetzung von VII mit $\text{K}[(\text{CO})_5\text{CrCN}]$

1.13 g $\text{K}[(\text{CO})_5\text{CrCN}]$ (4.40 mmol) werden in 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einer Lösung von 0.82 g VII (2.31 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Man

TABELLE 5
DARSTELLUNG UND ANALYSEN VON ISOCYANBORANKOMPLEXEN II—VII

Boran (mmol)	KI(CO) ₅ CrCN] (mmol)	Produkt, Ausbeute (%)	Summenformel Molekulargew	Analysen (gef (bei) (%))			Farbe	Fp (°C)
				C	H	N		
BrBEt ₂ (7.38)	(10.35)	II, 38.7	C ₁₀ H ₁₀ BCrNO ₅ 287.03		^a		farblos	>0 (Zers.)
ClB(OMe) ₂ (2.03)	(2.06)	III, 40.7	C ₈ H ₆ BCrNO ₇ 290.97		^a		farblos	>0 (Zers.)
BrB(NMe ₂) ₂ (9.72)	(9.84)	IV, 56.5	C ₁₀ H ₁₂ BCrN ₃ O ₅ 317.06	38.2 (37.88)	4.2 (3.82)	13.4 (13.26)	farblos	58
BrBEt ₂ · py (1.23)	(1.25)	V, 40.1	C ₁₅ H ₁₅ BCrN ₂ O ₅ 366.13	49.3 (49.21)	4.4 (4.13)	7.4 (7.65)	orangerot	74
ClB(OMe) ₂ · py (0.96)	(1.05)	VI, 45.1	C ₁₃ H ₁₁ BCrN ₂ O ₇ 370.08	41.9 (42.19)	2.8 (3.00)	7.3 (7.57)	orangegegelb	64
Cl ₂ BOMe · NMe ₃ (3.26)	(3.46)	VII, 32.6	C ₁₀ H ₁₂ BCrN ₂ O ₆ 354.51	34.4 (33.88)	3.1 (3.41)	8.1 (7.90)	farblos	96

^a Keine befriedigenden C, H, N-Analysen, da oberhalb von 0°C Zersetzung eintritt

ruhrt bei +20°C 24 Stunden, filtriert dann vom Ungelosten ab, entfernt das Lösungsmittel bei vermindertem Druck und trocknet den festen Rückstand mehrere Stunden im Hochvakuum. Ausbeute 0,53 g (42,7%) VIII, orangegelbe Kristalle mit F_p 117°C Gef: C, 36,0; H, 2,5; N, 8,0 $C_{16}H_{12}BCr_2N_3O_{11}$ ber C, 35,78; H, 2,25; N, 7,82%

Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Th. Kruck für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln, sowie den Herren Dr. H. Hausmann, U. Fussel (Masse), W. Teich und D. Theis (NMR) für die Aufnahmen der Spektren.

References

- 1 M. Hofler und W. Kemp *Chem. Ber.* **112** (1979) 1934
- 2 J. Emri, B. Gyori, A. Bakos und C. Czira *J. Organometal. Chem.* **112** (1976) 325
- 3 J. L. Vidal and G. E. Ryschkewitsch *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 192
- 4 H. Noth und R. Geltinger unveröffentlicht vgl. R. Geltinger Dissertation Universität München 1974
- 5 E. Bessler und J. Goubeau *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352** (1967) 67
- 6 A. Meller in *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie Erg.-Werk Band 34 Borverbindungen* 9 Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1976 S. 321
- 7 A. Meller, W. Marnggele und U. Sicker, *J. Organometal. Chem.*, **141** (1977) 249
- 8 P. M. Treichel und D. B. Shaw *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) 21
- 9 D. Seyferth und N. Kahlen *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1080
- 10 U. Wannagat und H. Seyffert, *Angew. Chem.* **77** (1965) 457 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 438
- 11 R. B. King *Inorg. Chem.* **6** (1967) 25
- 12 M. R. Booth und S. G. Frankiss, *Spectrochim. Acta*, **A**, **26** (1970) 859
- 13 D. Seyferth und N. Kahlen *J. Org. Chem.* **25** (1960) 809
- 14 J. Lorberth *Chem. Ber.* **98** (1965) 1201
- 15 W. P. Fehlhammer persönliche Mitteilung vgl. auch W. Beck und W. P. Fehlhammer *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. One* **2** (1972) 253
- 16 L. Knoll und H. Wolff *Chem. Ber.* **112** (1979) 2709
- 17 F. A. Cotton und C. S. Krahanzel *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4432
- 18 W. A. G. Graham *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 315
- 19 Y. Darensbourg und D. J. Darensbourg *Inorg. Chem.* **9** (1970) 32
- 20 J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1246
- 21 J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall und E. Rosenberg *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 2419
- 22 H. Nöth und H. Vahrenkamp *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 399
- 23 E. Wiberg und W. Sütterlin *Z. Anorg. Allg. Chem.* **202** (1931) 1
- 24 R. J. Brotherton, A. L. McClockey, L. L. Peterson und H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6242
- 25 E. Wiberg und W. Sütterlin *Z. Anorg. Allg. Chem.* **222** (1935) 92
- 26 E. O. Fischer und R. J. J. Schneider *J. Organometal. Chem.* **12** (1968) P27
- 27 H. Behrens und J. Kohler *Z. Naturforsch. B* **14** (1959) 463
- 28 H. Behrens und J. Köhler *Z. Anorg. Allg. Chem.* **306** (1960) 94