

Journal of Organometallic Chemistry, 218 (1981) 193–200
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MANGANVINYLIDENKOMPLEXE

HEINZ BERKE *, GOTTFRIED HUTTNER und JOACHIM VON SEYERL

Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. März 1981)

Summary

The synthesis of vinylidene complexes is reported. These are obtained by the reaction of *t*-butyllithium with dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diorganylallenyliene)manganese(I) compounds and subsequent protonation or methylation. The complexes $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)\text{C}(\text{t-Bu})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CH}(\text{t-Bu})_2$ are described and the X-ray structure of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ determined.

Zusammenfassung

Die Darstellung von Vinylidenkomplexen durch Umsetzung von *t*-Butyllithium mit Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diorganylallenyliene)mangan(I)-Verbindungen und anschließender Protonierung oder Methylierung wird beschrieben. Es konnten die Komplexe $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)\text{C}(\text{t-Bu})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CH}(\text{t-Bu})_2$ erhalten werden. Die Struktur der Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ wurde röntgenographisch ermittelt.

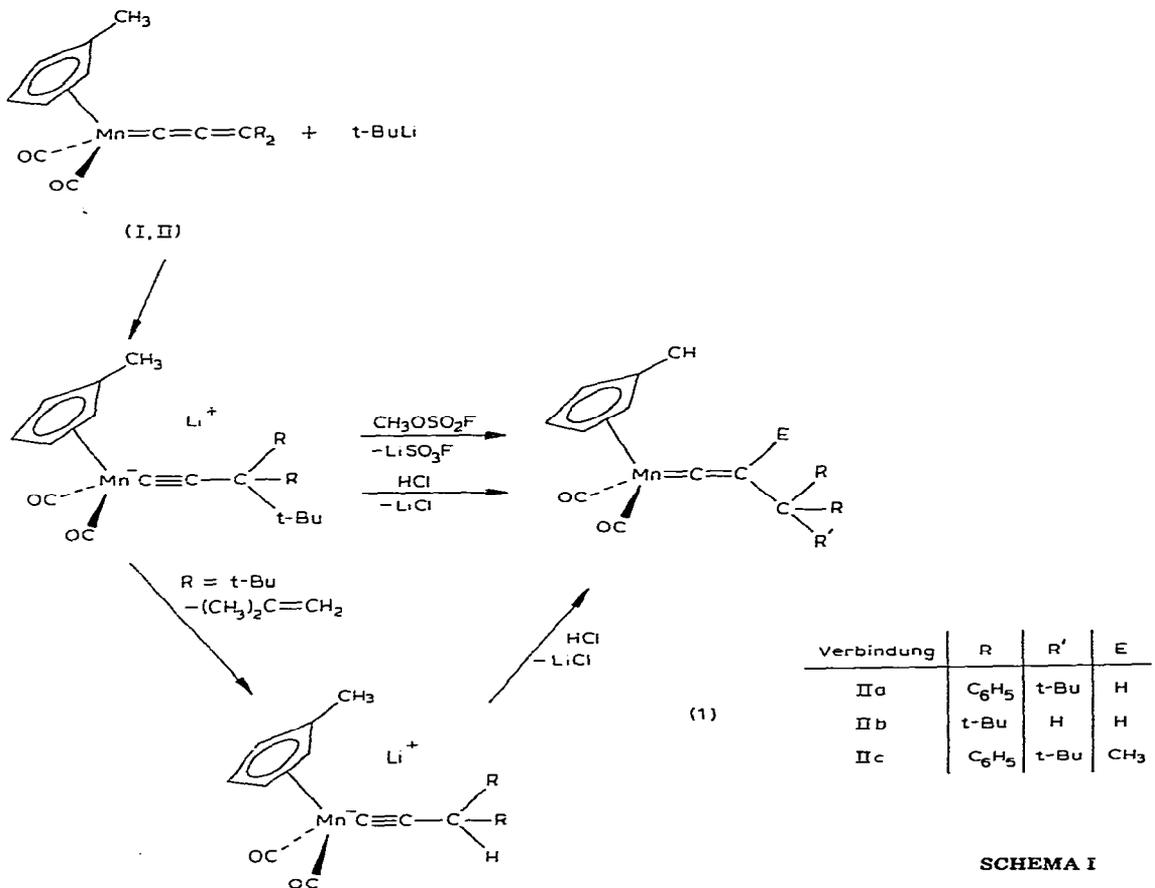
Einleitung

Unter den generellen Synthesewegen zu Vinylidenkomplexen sind vor allem prototrope Umlagerungen [1] von komplexgebundenen, unsubstituierten Acetylenfunktionen und die Protonierung bzw. Alkylierung [2,3] von σ -Acetylidkomplexen zu nennen.

Manganallenylidenverbindungen [2b], $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$, könnten durch einen konjugierten nukleophilen Angriff einer carbanionischen Base am terminalen C-Atom (vgl. Lit. 2c) direkt in σ -Acetylidzwischenstufen überführt werden. Die hochungesättigten Allenylidenspezies würden somit als Ausgangskomponenten zur Synthese von Vinylidenkomplexen dienen.

Ergebnisse

Durch Umsetzung von Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diorganyl-allenyliden)mangan-Verbindungen (Ia, R = C₆H₅; Ib, R = t-Bu) mit t-Butyllithium in Ether oder Petrolether bei Raumtemperatur findet entsprechend Gl. 1 zunächst eine glatte Addition des Nukleophils statt unter Bildung von σ -Acetylidkomplexen.



Während im Falle von R = C₆H₅ nach Ansäuern mit etherischer Salzsäure der erwartete Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)[2-(t-butylidiphenylmethyl)-vinyliden]mangan(I)-Komplex (IIa) erhalten werden konnte, wurde im Falle von R = t-Bu eine Komplikation des Reaktionsgeschehens beobachtet. Das intermediär gebildete Tri-t-butylmethylacetylid des Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Fragments bricht wahrscheinlich aufgrund der hohen sterischen Belastung im Organorest des Acetylids zusammen. Eine C-t-Butyl-Bindung wird durch die sterische Massierung der CH₃-Gruppierungen so stark geschwächt, dass durch Homolyse t-Butyl-Radikale erzeugt werden, die in Folgeschritten ein Wasserstoffatom auf das metallhaltige Cumulenylidenradikal anion unter Bildung von Dimethylethylen übertragen. Wie in Gleichungsschema 1 gezeigt, wird dann der entstandene Diphenylmethylacetylidkomplex durch

Zugabe von etherischer HCl zur Verbindung IIb protoniert. Einen einleitenden Elektronenübertragungsschritt vom t-Butylanion auf den Komplex Ib zu einem Cumulenylidenradikalanion in Analogie zur postulierten Reaktionsweise von Arenchromtricarbonylkomplexen mit Alkylolithiumreagenzien [4] halten wir für weniger wahrscheinlich, weil diese Reaktionsmerkmale auch für den Angriff von t-Butyllithium an Ia zutreffend sein sollten. Die Beobachtung eines Produktes analog zu IIb hätte sich als Konsequenz ergeben müssen.

Als weitere Abfangreaktion für die nicht isolierten Acetylidkomplexe nach Gl. 1 wurden zusätzlich Umsetzungen mit Fluorsulfonsäuremethylester als Methylierungsmittel durchgeführt. Nur im Falle des Diphenyl-t-butylmethylacetylids des Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Fragments konnte ein orangefarbenes Öl als Produkt gefasst werden, welches dem im Gleichungsschema 1 aufgeführten Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)[2-methyl-2-(diphenyl-t-butylmethyl)vinyliden]mangan(I)-Komplex (IIc) entsprach.

Die Methylierung des in Gleichungsschema 1 enthaltenen Zwischenproduktes eines Diphenylmethylacetylids zu einer Spezies vom Typ II gelang nicht; es konnte lediglich die Bildung von in unpolaren Solvenzien unlöslichen, wahrscheinlich polymeren Verbindungen festgestellt werden.

Mit diesen experimentellen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass der Zugang zu substituierten Vinylidenkomplexen aus Allenylidenverbindungen unter formaler Absättigung der terminalen C=C-Bindung möglich ist. Für den beobachteten Reaktionsverlauf stellt die entscheidende Vorbedingung der Angriff der t-Butylanionbase am terminalen Ende des Allenylidenrestes dar. Die Regioselektivität der einleitenden Addition eines Carbanions entspricht den aus EHT-Rechnungen abgeleiteten Erkenntnissen [2c].

Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen II im Bereich von 2100–1600 cm^{-1} zeigen charakteristische Banden (vgl. Tabelle 1), von denen die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen durch das Auftreten zweier intensitätsgleicher Banden mit etwa 50–70 cm^{-1} Wellenzahldifferenz, die $(\text{CO})_2$ -Anordnung in den Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan(I)-Fragmenten belegen. Zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} treten charakteristischen $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Vinylidenschwingungen auf (vgl. Lit. 2a, b), die im Falle der t-butyl-substituierten Verbindung IIb in der Intensitätsstärke den $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen gleichkommt.

Die Strukturvorschläge für die Komplexe IIa–IIc werden durch die $^1\text{H-NMR}$ -

TABELLE 1

IR-SPEKTREN (Lösung, n-Hexan, cm^{-1}) DER KOMPLEXE IIa–IIc IM BEREICH VON 2100–1600 cm^{-1}

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C}<)$
IIa	1998(st) 1943(st)	1650(s)
IIb	1994(st) 1937(st)	1658(st)
IIc	1989(st) 1934(st)	1649(s)

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IIa—IIc

Verbindung	Chem. Verschiebung δ (ppm) rel. TMS (Gruppierung)	Kopplungskonstante J (Hz) (Multiplizität) ^a	Lösung Temperatur
IIa	1.2 (t-Bu)		C ₆ D ₆ , 35°C
	1.46 (CH ₃)		
	4.1 (C ₅ H ₄)		
	6.4 (=CH)		
	7.0—7.34 (C ₆ H ₅)	(M)	
IIb	1.08 (t-Bu)		C ₆ D ₆ , 35°C
	1.64 (CH ₃)		
	2.07 (t-Bu) ₂ H)	$J(\text{H—H})$ 12 (D)	
	4.42 (C ₅ H ₄)		
	5.53 (=CH)	$J(\text{H—H})$ 12 (D)	
IIc	1.1 (t-Bu)		CS ₂ , 0°C
	1.34 (C ₅ H ₄ -CH ₃)		
	1.78 (=C-CH ₃)		
	4.46 (C ₅ H ₄)		
	6.83—7.15 (C ₆ H ₅)	(M)	

^a D = Dublett, M = Multipllett.

Spektren gestützt, die in Tabelle 2 aufgeführt sind. Die Resonanzen, der bei allen Komplexen IIa—IIc intakten Methylcyclopentadienyl-Einheiten treten im Bereich von 1.3 bis 1.6 ppm (CH₃) und 4.1 bis 4.5 ppm (C₅H₄) auf. Für die chemisch verschiedenen C₅H₄-Protonen beobachtet man kein aufgespaltenes Signal entsprechend einem AA'BB'-Kopplungsmuster. Die jeweils aus dem Diphenylallenylidenrest durch Basenangriff und Umsetzung mit H⁺- oder CH₃⁺-Reagenzien erzeugten Vinylidenliganden der Verbindungen IIa und IIc können durch Absorptionen des addierten t-Butylrestes, der Phenyleinheiten und des Vinylidenprotons bzw. der vinyllischen CH₃-Gruppe identifiziert werden. Die chemischen Verschiebung der beiden letztgenannten Gruppen stimmt mit dem Absorptionsbereich analoger Reste in Manganvinylidenverbindungen überein [2a]. Die gleiche Aussage ist für das Signal des Vinylidenprotons in IIb gültig. Allerdings ist diese Resonanz wegen der Nachbarschaft zu einer weiteren CH-Gruppierung zum Dublett aufgespalten. Zusammen mit den Singulettis zweier t-Butylgruppen, einer CH₃- und einer C₅H₄-Einheit, die jeweils in Tabelle 2 zugeordnet sind, steht dieses Spektrum allein mit dem in Gleichungsschema 1 gegebenen Strukturvorschlag für die Verbindung IIb im Einklang.

Bestimmung der Struktur von C₅H₅Mn(CO)₂=C=C(CH₃)₂

In einer früheren Arbeit [2b] wurde die Synthese von Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(dimethylvinyliden)mangan (III) beschrieben. Von diesem orangen Komplex konnten für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle durch langsames Abkühlen einer Petroletherlösung auf -40°C erhalten werden. Deshalb wurde exemplarisch an dieser Verbindung eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt. Die Ermittlung der Kristalldaten erfolgte auf einem Syntex P3 Diffraktometer bei Raumtemperatur. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 3

ZELLDATEN DER VERBINDUNG III

Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i>	742.3(5) pm
<i>b</i>	1171.2(9) pm
<i>c</i>	1236(1) pm
<i>Z</i>	4
<i>V</i>	1074 × 10 ⁶ pm ³
ρ (ber.)	1.42 g cm ⁻³
μ (Mo)	12.6 cm ⁻¹
<i>F</i> ₀₀₀	472

Die Sammlung der Einkristallbeugungsdaten erfolgte am gleichen Gerät unter folgenden Bedingungen: $T = 23^\circ\text{C}$; $\Delta\omega = 1^\circ$; $0.7 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; $2.5 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, Mo- K_α ; Graphit-Monochromator; $\lambda = 71.069 \text{ pm}$. Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden gelöst (Programmsystem SHELXTL). Die Verfeinerung mit voller Matrix (Programmsystem Syntex EXTL) führte zu $R_1 = 8.3\%$. Die Lage der Wasserstoffatome wurde aus der Geometrie des Kohlenstoffgerüsts der organischen Liganden abgeleitet, ihre Beiträge zur Strukturamplitude wurden berücksichtigt ($B = 5 \times 10^4 \text{ pm}^2$), ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert.

Die Strukturparameter für 3 enthält Tab. 4. Tab. 5 gibt eine Auswahl von Abständen und Winkeln wieder.

Das Molekül III besitzt eine kristallographisch bedingte Symmetrieebene, auf der die Atome C(2), Mn, C(5) und C(6) liegen (vgl. Fig. 1). Die Koordination um das Manganatom entspricht, wie erwartet, einer pseudotetraedrischen An-

TABELLE 4

LAGEPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN (10⁴ pm²) DER VERBINDUNG III

Die Atombezeichnungen richten sich nach der Festlegung in Fig. 2. Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen sich auf: $T = \exp(-1/4[h^2a^{*2}B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots])$. In Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>		
Mn	0.5409(4)	0.2500(0)	0.04625(2)			
C(1)	0.372(2)	0.147(1)	0.047(1)	5.4(3)		
O(1)	0.256(1)	0.0796(9)	0.0506(9)	6.9(3)		
C(2)	0.650(3)	0.2500(0)	0.204(2)	5.2(5)		
C(3)	0.710(2)	0.344(1)	0.154(1)	6.4(4)		
C(4)	0.815(2)	0.196(1)	0.063(1)	5.8(4)		
C(5)	0.548(4)	0.2500(0)	-0.098(1)			
C(6)	0.541(3)	0.2500(0)	-0.205(1)			
C(7)	0.550(2)	0.357(1)	-0.267(1)	5.9(3)		
Atom	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃
Mn	3.0(1)	4.4(2)	2.1(1)	0	-0.2(1)	0
C(5)	4(1)	9(1)	2.2(8)	0	-1(1)	0
C(6)	2.8(8)	7(1)	2.3(7)	0	-1(1)	0

TABELLE 5

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) DES KOMPLEXES III

Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell Fig. 1. Im Klammern angegebene Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle.

Bindung	Abstand	Winkel	Winkelgrösse
Mn—C(1)	174(1)	C(1)—Mn—C(1')	87.7(7)
Mn—C(2)	211(2)	C(1)—Mn—C(5)	91.5(8)
Mn—C(3)	214(2)	Mn—C(1)—O(1)	178(1)
Mn—C(4)	214(1)	Mn—C(5)—C(6)	176(2)
Mn—C(5)	179(2)	C(5)—C(6)—C(7)	121(1)
C(2)—C(3)	134(2)	C(7)—C(6)—C(7')	117(1)
C(3)—C(4)	145(2)		
C(4)—C(4')	128(2)		
C(5)—C(6)	133(2)		
C(6)—C(7)	147(2)		
C(1)—O(1)	116(2)		

ordnung der Cyclopentadienylgruppierung (C(2), C(3), C(4), C(4'), C(3')) und der Atome C(1) bzw. C(1') und C(5). Die Winkel C(1)—Mn—C(1') (87.7°), C(1)—Mn—C(5) (91.5°) und S_{Cp} —Mn—C(5) (122.5°) (S_{Cp} = Schwerpunkt der Cyclopentadienylatome C(2), C(3), C(4), C(4'), C(3')), findet man im Bereich der für $CpM(CO)_2L$ -Spezies ermittelten Werte [2c,5]. Die Mn—C(5)-Bindung ist unter die sehr kurzen Mangan—Carben-Abstände einzuordnen [1a,6], sie erscheint im Vergleich zum Mn—C_{CO}-Abstand nur wenig aufgeweitet.

Der Vinyliden-C—C-Abstand, C(5)—C(6) (133 pm), ist mit der Vorstellung einer C=C-Doppelbindung im Einklang. Ähnliche Bindungslängen wurden in Strukturbestimmungen von Komplexen mit terminalen Vinylidenresten [1a,c], aber auch in M—M-verbrückenden Vinylideneinheiten [1a,d,7] gefunden. Die

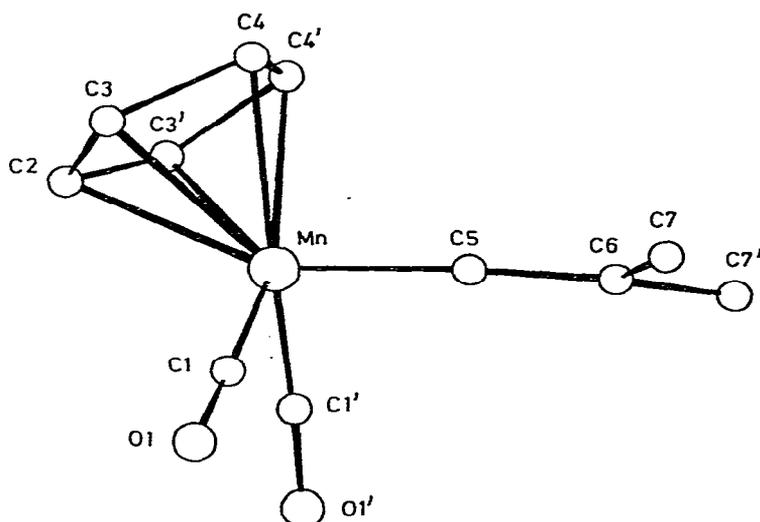


Fig. 1. Strukturmodell des Komplexes III.

Orientierung der C(7)—C(6)—C(7')-Ebene senkrecht zur Spiegelebene des Moleküls bestätigt die Vorhersagen einer theoretischen Analyse solcher Systeme [5] und drückt das Bestreben der stärkeren π -Akzeptorebene des Vinylidenrestes aus, mit der besseren π -Donorebene des Metallfragments in Wechselwirkung zu treten.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Schutzgas ausgeführt. Die Ausgangskomplexe Ia, Ib wurden analog zu Cyclopentadienylverbindungen [2c] dargestellt. Die für die Chromatographie verwendete stationäre Phase war Kieselgel 60 der Fa. Merck.

Geräte: $^1\text{H-NMR}$: JEOL JMN-MH 100; 100 MHz. Massenspektren: Varian MAT 112; Ionenquellentemperatur 230°C, Ionisierungsspannung 70 eV.

1. Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)[2-(diphenyl-*t*-butylmethyl)vinyliden]mangan(I) (IIa)

1.6 g (4.2 mmol) Ia werden in 100 ml Ether bei -80°C mit 2.6 ml (4.2 mmol) 1.6 N *t*-Butyllithiumlösung in Pentan zur Reaktion gebracht. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur versetzt man mit 0.9 ml (4.3 mmol) 4.8 N etherischer Salzsäure. Nach Abziehen des Ethers wird bei -25°C an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Mit Petrolether/Toluol (85/15) eluiert man eine orange Zone von IIa, die vom Lösungsmittel befreit wird. Durch Umkristallisieren aus Petrolether bei -40°C erhält man rotorange Kristalle vom Fp. $95-96^\circ\text{C}$. Ausbeute 1.14 g (62%) IIa. Gef.: C, 73.99; H, 6.31; Mn, 12.27. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{MnO}_2$ (438.45) ber.: C, 73.96; H, 6.21; Mn, 12.53%. MS (Einlasstemperatur 120°C): $m/e = 438$ [M] $^+$, $m/e = 382$ [$M - 2 \text{CO}$] $^+$, $m/e = 325$ [$M - 2 \text{CO} - t\text{-Bu}$] $^+$, $m/e = 248$ [$M - \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$] $^+$, $m/e = 291$ [$M - \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2 - t\text{-Bu}$] $^+$, $m/e = 190$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$] $^+$, $m/e = 162$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnCO}$] $^+$, $m/e = 134$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}$] $^+$.

2. Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)[2-(di-*t*-butylmethyl)vinyliden]mangan(I) (IIb)

1.2 g (3.5 mmol) Ib werden in 100 ml Petrolether bei -80°C mit 2.2 ml (3.5 mmol) 1.6 N *t*-Butyllithiumlösung in Pentan umgesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird mit 0.73 ml (3.5 mmol) 4.8 N etherischer Salzsäure versetzt. Man chromatographiert an einer Kieselgelsäule bei -25°C . Durch Elution mit Petrolether/Toluol (85/15) erhält man eine orange Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren aus wenig Petrolether bei -40°C isoliert man blassrote Kristalle vom Fp. $55-56^\circ\text{C}$. Ausbeute 491 mg (41%) IIb. Gef.: C, 66.51; H, 8.11; Mn, 16.13. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{MnO}_2$ (324.36) ber.: C, 66.66; H, 7.95; Mn, 16.05%. MS (Einlasstemperatur 25°C): $m/e = 342$ [M] $^+$, $m/e = 286$ [$M - 2 \text{CO}$] $^+$, $m/e = 229$ [$M - 2 \text{CO} - t\text{-Bu}$], $m/e = 214$ [$M - 2 \text{CO} - t\text{-Bu} - \text{CH}_3$], $m/e = 190$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$] $^+$, $m/e = 162$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnCO}$] $^+$, $m/e = 134$ [$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}$] $^+$.

3. Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)[3-methyl-2-(diphenyl-*tert*-butylmethyl)vinyliden]mangan(I) (IIc)

1.4 g (3.7 mmol) Ia in 100 ml Toluol werden bei -80°C mit 2.3 ml (3.7

mmol) 1.6 N *t*-Butyllithiumlösung in Pentan zur Reaktion gebracht. Man wärmt auf Raumtemperatur auf und versetzt mit 4.1 ml (3.7 mmol) 0.9 N $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{F}$ -Lösung in CH_2Cl_2 . Das Lösungsmittel wird entfernt. Durch Chromatographie bei -25°C an einer Kieselgelsäule und Elution mit Petrolether/Toluol (9/1) erhält man eine rosa-gefärbte Zone. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt IIc als rotorangenes Öl. Ausbeute 770 mg (46%) IIc. Gef.: C, 74.32; H, 6.48; Mn, 11.95. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{MnO}_2$ (452.47). ber.: C, 74.33; H, 6.46; Mn, 12.14%. MS (Einlasstemperatur 120°C): $m/e = 452 [M]^+$, $m/e = 396 [M - 2 \text{CO}]^+$, $m/e = 339 [M - 2 \text{CO} - t\text{-Bu}]^+$, $m/e = 324 [M - 2 \text{CO} - t\text{-Bu} - \text{CH}_3]^+$, $m/e = 205 [\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$, $m/e = 190 [\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]^+$, $m/e = 134 [\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}]^+$.

Dank



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (G.H.) für finanzielle Unterstützung. Frau R. Naserke sind wir für die Durchführung der Mikroanalysen dankbar.

Literatur

- 1 (a) A.N. Nesmeyanov, G.G. Alexandrov, A.B. Antonova, K. Anisimov, N.A. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) C36; (b) A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obezyuk, *J. Organometal. Chem.*, **137** (1977) 55; (c) N.E. Kolobova, A.B. Antonova, B.M. Khitrova, M.Yu. Antipin und Yu.T. Struchkov, *J. Organometal. Chem.*, **137** (1977) 69; (d) K. Foltz, J.C. Huffman, L.N. Lewis und K.G. Caulton; *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 3483.
- 2 (a) H. Berke, *Z. Naturforsch. B.* **35** (1980) 86; (b) H. Berke, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 1370; (c) H. Berke, G. Hüttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 3 R.D. Adams, A. Davison und J.R. Selegue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7232; M.I. Bruce und R.C. Wallis, *Austr. J. Chem.*, **32** (1979) 1471; M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Austr. J. Chem.*, **33** (1980) 1471; A. Davison und J.P. Selegue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2455.
- 4 M.F. Semmelhack und G. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1675.
- 5 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 586.
- 6 U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, **185** (1980) 373.
- 7 I.T. Horvath, G. Palyi und L. Marko; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 1054.