

### Preliminary communication

## REAKTIVITÄT VON WOLFRAM—CS<sub>2</sub>-KOMPLEXEN

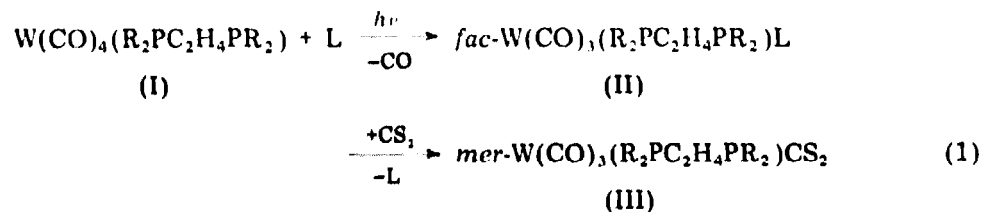
W.A. SCHENK\*, T. SCHWIETZKE und H. MÜLLER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 8. Februar 1982)

### Summary

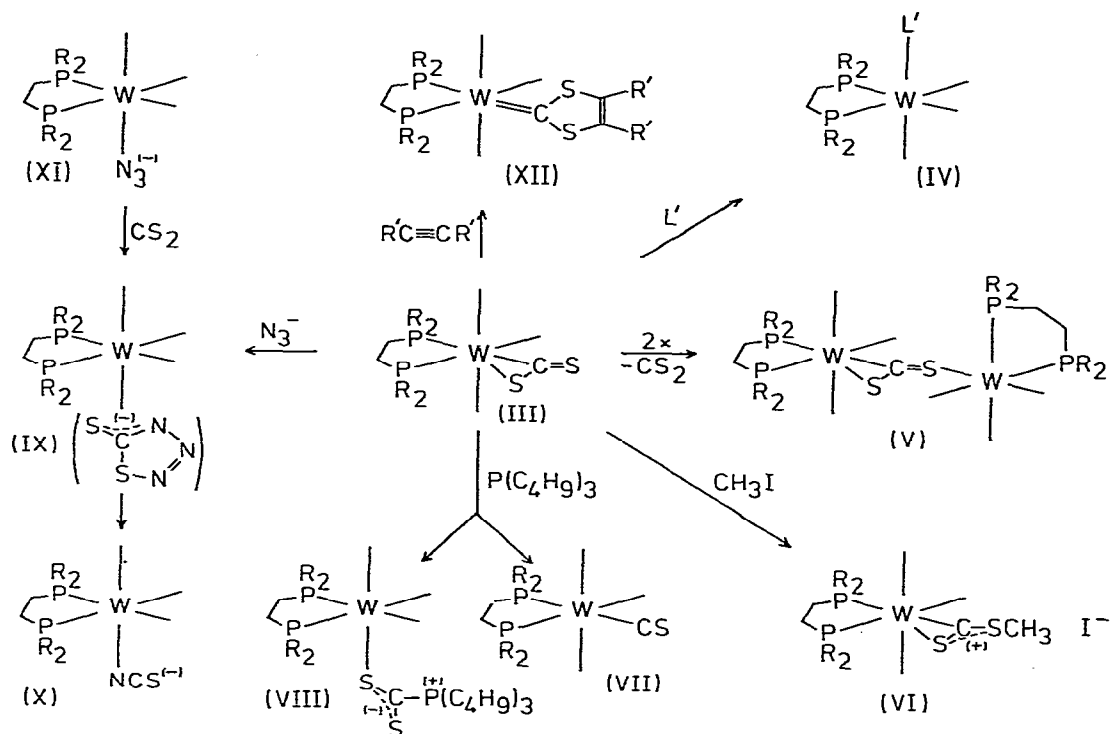
The preparation and reactivity of two carbon disulfide complexes of tungsten, W(CO)<sub>3</sub>(R<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>)CS<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) are described. Electrophiles (MeI, W(CO)<sub>3</sub>(R<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>)) add at the exocyclic sulfur, nucleophiles react with CS<sub>2</sub> substitution (pyridine, P(OR)<sub>3</sub>), sulfur abstraction, or addition at carbon (PR<sub>3</sub>). Towards N<sub>3</sub><sup>-</sup> the coordinated CS<sub>2</sub> acts as a dipolarophile, where as with acetylene dicarboxylic ester it reacts as a 1,3-dipole to give a dithiocarbene derivative.

Übergangsmetall—CS<sub>2</sub>-Komplexe sind seit längerem bekannt [1], mit wenigen Ausnahmen [2–5] handelt es sich um Verbindungen der Eisen- und Platinmetalle. Wir fanden, dass auch Wolfram—CS<sub>2</sub>-Komplexe photochemisch leicht zugänglich sind (Gl. 1).



(a: R = CH<sub>3</sub>, L = Ethanol; b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, L = Aceton)

Die neuen CS<sub>2</sub>-Komplexe III besitzen nach Aussage ihrer IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren meridionale Geometrie. Einen Eindruck von ihrer vielseitigen Reaktivität vermittelt Schema 1. Wegen der geringeren Basizität von dppe ist IIIb substitutionslabil, wie sich an der nach einem dissoziativen Mechanismus verlaufenden Umsetzung (*k* = 3.2 × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, 25°C) mit Pyridin oder Triisopropylphosphit zu den facialen Derivaten IV zeigt. In Abwesenheit eines geeig-

SCHEMA 1. Reaktionen der Wolfram—CS<sub>2</sub>-Komplexe.

neten Donors bildet sich mit gleicher Geschwindigkeit der CS<sub>2</sub>-verbrückte Komplex Vb. Das analoge zweikernige dmpe-Derivat Va erhält man nach Gl. 1 bei Einsatz der halben stöchiometrischen Menge CS<sub>2</sub>. Va zeigt im <sup>31</sup>P-NMR getrennte Signale für die beiden W(CO)<sub>3</sub>dmpe-Fragmente. Ein rascher σ/π-Austausch wie bei analogen zweikernigen Aromat-dicarbonyl-chrom- [3] und Cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan-Derivaten [4] findet zumindest bei 30°C nicht statt.

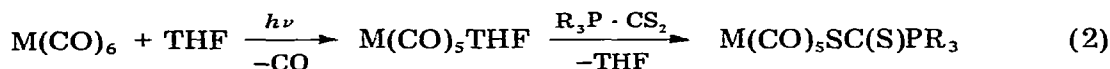
Gegenüber Elektrophilen wie Methyljodid ist IIIa erwartungsgemäss reaktiver, IIIb lässt sich erst durch Einsatz eines polaren Lösungsmittels (Aceton) oder eines stärkeren Alkylierungsmittels (Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>) in das Methylderivat VIIb überführen. Die übliche Entschwefelungsreaktion mit Trialkylphosphinen führt für IIIa glatt zum erwarteten Thiocarbonylkomplex VIIa, aus IIIb entsteht dagegen überwiegend das tiefblaue Addukt VIIIb, das unabhängig auch aus dem Aceton-Komplex Iib und Phosphin—CS<sub>2</sub>-Addukt erhalten werden kann. Beispiele für mehrzählige Koordination eines Phosphonio-dithioformiat-Liganden sind bekannt [6–8], die einzählige Koordination in VIIIb folgt aus der strikten Einhaltung der 18-Elektronenregel bei Wolfram(0)-Komplexen. Die tiefblaue Farbe von VIIIb geht auf eine intensive (log ε = 4.0) Absorption bei 600 nm zurück, deren ausgeprägte negative Solvatochromie (λ<sub>max</sub> CS<sub>2</sub>: 615 nm, THF: 585 nm, DMF: 570 nm) darauf hinweist, dass es sich hier um einen MLCT-Übergang handelt. Um die Ligandeneigenschaften der Phosphin—CS<sub>2</sub>-Addukte weiter zu charakterisieren, wurden die ebenfalls tief gefärbten Penta-

TABELLE 1  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN

Verb. Nr.	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{CS})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(^{31}\text{P})^a$ (ppm)	$^1J(\text{WP})$ (Hz)	$^2J(\text{PP})$ (Hz)	
IIIa	2022(w) 1958(m)	1901(s) <sup>b</sup>	1094(s) <sup>b</sup>	17.2(d) 11.4(d)	192 204	15
IIIb	2024(w)	1964(m)	1912(s) <sup>b</sup>	1102(s) <sup>b</sup>	40.5(d) 37.6(d)	13
Va	2027(w) 1821(s)	1965(m) 1793(s)	1913(vs) <sup>b</sup>		19.1(d) 11.4(d) 13.6(s)	16 215
Vb	2034(w) 1834(s)	1973(m) 1808(s)	1922(vs) <sup>b</sup>			
VIa <sup>c</sup>	2047(w)	1985(m)	1941(s) <sup>d</sup>	1089(s) <sup>e</sup>	22.1(d) 12.3(d)	208 170
VIb <sup>f</sup>	2051(w)	1994(m)	1951(s) <sup>b</sup>	1096(s) <sup>e</sup>	13.0(s)	220
VIIa	2000(w)	1906(vs) <sup>g</sup>		1203(s) <sup>b</sup>	2.4(s) 13.0(s)	165 <3
VIIIb	1911(s)	1839(s)	1797(s) <sup>g</sup>	1039(m) <sup>e</sup>	42.5(s) 25.0(s)	230
IXb	1911(s)	1814(s)	1795(s) <sup>b</sup>			
Xb <sup>h</sup>	1908(s)	1807(s)	1784(s) <sup>b</sup>			
XIb <sup>i</sup>	1903(s)	1840(s)	1804(s) <sup>b</sup>			
XIIb	1971(s)	1892(m)	1864(s) <sup>g</sup>		39.4(d) 39.1(d)	6
XIIIb	2053(m)	1937(vs)	1911(s) <sup>k</sup>	1046(m) <sup>k</sup>		
XIVa <sup>l</sup>	2061(m)	1934(vs)	1907(s) <sup>k</sup>	1045(m) <sup>e</sup>	22.4(s)	
XIVb	2059(m)	1932(vs)	1905(s) <sup>k</sup>	1045(m) <sup>k</sup>		

<sup>a</sup>  $\text{CDCl}_3$ . <sup>b</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>c</sup>  $^1\text{H-NMR}$ : 3.15 ppm (s, S- $\text{CH}_3$ ). <sup>d</sup>  $\text{CHCl}_3$ . <sup>e</sup> Nujol. <sup>f</sup>  $^1\text{H-NMR}$ : 3.27 ppm (s, S- $\text{CH}_3$ ).  
<sup>g</sup> THF. <sup>h</sup>  $\nu(\text{CN})$  2088(m)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>i</sup>  $\nu(\text{N}_3)$  2050(m)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>k</sup>  $\text{CS}_2$ . <sup>l</sup>  $^1\text{H-NMR}$ : 1.43 ppm (d, P- $\text{CH}_3$ ),  
<sup>2</sup> $J(\text{PH})$  13.5 Hz.

carbonylderivate XIII und XIV synthetisiert (Gl. 2). Nach den CO-Valenzschwingungsdaten dieser Komplexe besitzen die Addukte  $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{CS}_2$  ausgeprägten Donorcharakter, die Bandenarmut des IR-Spektrums von XIVa erlaubte darüberhinaus die eindeutige Lokalisierung von  $\nu(\text{CS})$  bei 1045  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 1).



(a: R = Me; b: R = n-Bu)

(XIII, M = Cr; XIV, M = W)

Freies  $\text{CS}_2$  setzt sich mit  $\text{N}_3^-$  oder Azido-Komplexen zu 1,2,3,4-Thiatriazol-5-thiolat [9] bzw. Metallkomplexen dieses Heterozyklus [10] um. Eine analoge Reaktion geht auch der  $\text{CS}_2$ -Komplex IIIb ein. Die Umsetzung mit Tetraethylammoniumazid verläuft wenigstens um den Faktor 10 rascher als die Substitution des  $\text{CS}_2$ , die Bildung von IXb erfolgt somit über einen Angriff des Azidions am Komplex IIIb und nicht über eine vorherige Dissoziation des Kohlenstoffdisulfids. Über welches Atom der Heterozyklus koordiniert ist, konnte, wie auch in allen anderen Fällen [10], nicht eindeutig geklärt werden. Erschwert werden die Untersuchungen durch den ausserordentlich leichten Zerfall zum N-Thiocyanatokomplex Xb. Erwähnenswert ist aber, dass IXb auch in einer raschen Reaktion aus dem Azidoderivat XIb und freiem  $\text{CS}_2$  entsteht.

CS<sub>2</sub>-Komplexe des Eisens, Cobalts und Rhodiums reagieren mit aktivierten Alkinen je nach Elektronendichte am Metall zu Dithiocarbenkomplexen oder Metallozyklen [11]. Aus IIIb und Acetylendicarbonsäuredimethylester entsteht der Carbenkomplex XIIb unter erstaunlich milden Bedingungen, freies CS<sub>2</sub> reagiert erst oberhalb 100°C unter Druck zu den entsprechenden Tetrathiafulvalenderivaten [12]. Die Konstitution von XIIb geht insbesondere aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum hervor: C(Carben) 226.6 ppm (dd, <sup>2</sup>J(P—C<sub>cis</sub>) 6 Hz, <sup>2</sup>J(P—C<sub>trans</sub>) 18 Hz), C(Ester—CO) 159.8 ppm (s), C(Olefin) 148.6 ppm (s), C(OCH<sub>3</sub>) 53.6 ppm (q, <sup>1</sup>J(C—H) 148 Hz).

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. Die Kinetik der CS<sub>2</sub>-Substitution wurde IR-spektroskopisch, wie in Ref. 13 beschrieben, verfolgt.

1. *Tricarbonyl-kohlenstoffdisulfid-bis(dimethylphosphino)ethan-wolfram (IIIa)*. Eine Lösung von 0.90 g (2.0 mmol) Ia in 350 ml Ethanol wird bis zur vollständigen Umsetzung zu IIa (IR-Kontrolle) bestrahlt (125 W-Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81). Anschließend gibt man 40 ml CS<sub>2</sub> zu, entfernt nach 30 min das Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand in 10 ml Dichlormethan und chromatographiert über Kieselgel mit dem gleichen Solvens. Nach einem hellgelben Vorlauf (Ia) erscheint das Produkt als breite orangefarbene Zone. Man engt auf 20 ml ein, versetzt mit Hexan/CS<sub>2</sub> (1/1) bis zur Trübung, lässt bei -20°C kristallisieren, filtriert, wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 0.20 g (20%), feine orangefarbene Nadeln, Zers. P. 115°C. (Gef.: C, 23.9; H, 3.17; S, 12.4. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W ber.: C, 24.3; H, 3.26; S, 13.0%).

2. *Tricarbonyl-kohlenstoffdisulfid-bis(diphenylphosphino)ethan-wolfram (IIIb)*. Eine Lösung von 5.0 g (7.2 mmol) Ib in 700 ml Aceton wird bis zur vollständigen Umsetzung zu IIb bestrahlt (700 W-Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 718-Z1). Man engt im Vakuum auf 100 ml ein, filtriert vom Unlöslichen ab und versetzt mit 40 ml CS<sub>2</sub>. Nach 30 min wird das Produkt mit 100 ml Hexan bei 0°C gefällt, filtriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.5 g (65%), orangefarbene Nadeln, Zers. P. 145°C. (Gef.: C, 48.0; H, 3.96; S, 8.43. C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W ber.: C, 48.5; H, 3.26; S, 8.64%).

3. *Kohlenstoffdisulfid-bis[tricarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethan-wolfram] (Va)*. Man verfährt wie bei der Darstellung von IIIa, gibt jedoch nur 0.076 g (1.0 mmol) CS<sub>2</sub> zur bestrahlten Lösung. Nach 30 min engt man auf 200 ml ein, filtriert, wäscht mit Ethanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 0.25 g (27%), orangefarbenes Pulver, Zers. P. 155°C. (Gef.: C, 23.7; H, 3.70. C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>W<sub>2</sub> ber.: C, 25.0; H, 3.54%).

4. *Kohlenstoffdisulfid-bis[tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan-wolfram] (Vb)*. 0.75 g (1.0 mmol) IIIb werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Nach 1 h wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.65 g (92%), ziegelrotes Pulver, Zers. P. 151°C. (Gef.: C, 49.2; H, 3.67; S, 4.37. C<sub>59</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>W<sub>2</sub> ber.: C, 50.3; H, 3.43; S, 4.55%).

5. *Tricarbonyl[(methylthio)thioxomethyl]bis(dimethylphosphino)ethanwolfram-iodid (VIa)*. 0.10 g (0.2 mmol) IIIa werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 1 ml Methyljodid versetzt. Nach 1 h wird der rote Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.12 g (94%), rotes Kristallpulver, Zers. P. 110°C. (Gef.: C, 20.5; H, 3.28; S, 11.2. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>IO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W ber.: C, 20.8; H, 3.01; S, 10.1%).

6. *Tricarbonyl[(methylthio)thioxomethyl]bis(diphenylphosphino)ethanwolfram-iodid (VIb)*. 0.15 g (0.2 mmol) IIIb werden in 10 ml Aceton und 1 ml CS<sub>2</sub> gelöst und mit 1 ml Methyljodid versetzt. Nach 15 min wird das Produkt bei 0°C mit 20 ml Ether gefällt, abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.17 g (96%), rotes Kristallpulver, Zers. P. 105°C. (Gef.: C, 41.7; H, 3.54. C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>IO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W ber.: C, 42.1; H, 3.08%).

7. *Tricarbonyl-thiocarbonyl-bis(dimethylphosphino)ethanwolfram (VIc)*. 0.10 g (0.2 mmol) IIIa werden mit 0.20 g (1.0 mmol) Tributylphosphin in 5 ml Dichlormethan zum Sieden erhitzt. Nach 30 min chromatographiert man mit Dichlormethan über Kieselgel, das Produkt erscheint als erste, hellgelbe Zone. Man engt zur Trockne ein und kristallisiert aus Dichlormethan/Hexan um. Ausbeute: 0.06 g (60%), Schmp. 155°C (Zers.). (Gef.: C, 26.0; H, 3.71; S, 7.03. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>SW ber.: C, 26.0; H, 3.49; S, 6.94%).

8. *Tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan-tributylphosphonioldithioformiato-wolfram (VIIb)*. (A) 0.15 g (0.2 mmol) IIIb werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.20 g (1.0 mmol) Tributylphosphin versetzt. Nach 1 h wird die tiefblaue Lösung über Kieselgel chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Dichlormethan eine hellgelbe Zone (VIIb,  $\nu(\text{CO})$  2007(m), 1923(vs);  $\nu(\text{CS})$  1211(s); Lit. [14]:  $\nu(\text{CO})$  2013(m), 1925(vs);  $\nu(\text{CS})$  1215(s)) und dann mit Aceton das Produkt, das beim Eindampfen der Lösung im Vakuum als tiefblaue Kristallmasse zurückbleibt. (B) 1.4 g (2.0 mmol) Ib werden wie unter 2. beschrieben in Aceton photolysiert. Nach Zugabe von 0.56 g (2.0 mmol) Bu<sub>3</sub>P·CS<sub>2</sub> entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand in Dichlormethan/Hexan (1/1), filtriert und kühlt auf -20°C. Das Produkt kristallisiert in tiefblauen Nadeln, die mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 1.25 g (66%), Zers. P. 131°C. (Gef.: C, 53.4; H, 5.49; S, 6.43. C<sub>42</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>S<sub>2</sub>W ber.: C, 53.4; H, 5.44; S, 6.79%).

9. *Tetraethylammonium-tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan-1,2,3,4-thiatriazol-5-thiolato-wolframat (IXb)*. (A) 0.45 g (0.6 mmol) IIIb und 0.10 g (0.6 mmol) Tetraethylammoniumazid werden bei 0°C in 8 ml Dichlormethan gelöst. Die gelbe Lösung wird filtriert und das Produkt bei 0°C mit Ether gefällt. Man filtriert ab, wäscht mit Ether und kristallisiert aus Dichlormethan/Ether um. Ausbeute: 0.33 g (60%). (B) 0.50 g (0.6 mmol) XIb werden bei 0°C in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.5 ml CS<sub>2</sub> versetzt. Nach 5 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 0.26 g (48%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 114°C (Zers.). (Gef.: C, 49.3; H, 5.03; N, 5.25; S, 6.58. C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>W ber.: C, 49.9; H, 4.85; N, 6.13; S, 7.01%. IXb zersetzt sich in Lösung bei 20°C rasch zu Xb, erkennbar am Auftreten der  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2088 cm<sup>-1</sup>).

10. *Tetraethylammonium-isothiocyanato-tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethan-wolframat (Xb)*. 1.4 g (2.0 mmol) Ib werden wie unter 2. beschrieben in Aceton photolysiert. Nach Zugabe von 1.1 g (6.0 mmol) Tetraethylam-

moniumthiocyanat engt man auf 50 ml ein, filtriert, versetzt das Filtrat mit 5 ml Ethanol und fällt das Produkt mit Ether. Nach Lösen in Aceton/Ethanol (10/1) und erneutem Fällern mit Ether erhält man reines Xb in Form gelber Kristalle. Ausbeute: 0.68 g (40%), Schmp. 107°C. (Gef.: C, 52.7; H, 5.12; N, 2.91.  $C_{38}H_{44}N_2O_3P_2SW$  ber.: C, 53.4; H, 5.19; N, 3.28%).

11. *Tetraethylammonium-azido-tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethanwolfram (XIb)*. Darstellung aus Ib und Tetraethylammoniumazid wie unter 10. Ausbeute: 0.80 g (48%), gelbe Kristalle, Schmp. 170°C. (Gef.: C, 52.6; H, 5.63; N, 6.38.  $C_{37}H_{44}N_4O_3P_2W$  ber.: C, 53.0; H, 5.29; N, 6.68%).

12. *[4,5-Bis(methoxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-yliden]tricarbonyl-bis(diphenylphosphino)ethanwolfram (XIIB)*. In 10 ml Dichlormethan werden bei 0°C 0.28 g (2.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 0.45 g (0.6 mmol) IIIb gelöst. Nach 30 min wird mit Hexan gefällt, abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt enthält noch 1 mol Dichlormethan, von dem es durch Umkristallisieren aus Aceton/Hexan befreit wird. Ausbeute: 0.45 g (85%), tiefrote Kristalle, Schmp. 159°C. (Gef.: C, 48.1; H, 3.70; S, 7.03.  $C_{36}H_{30}O_7P_2S_2W$  ber.: C, 48.9; H, 3.42; S, 7.25%).

13. *Pentacarbonyl-tributylphosphoniodithioformiato-chrom (XIIIb)*. 1.1 g (5.0 mmol) Hexacarbonylchrom werden in 300 ml THF bis zur Abspaltung von 1 mol CO bestrahlt. Auf Zugabe von 1.4 g (5.0 mmol)  $Bu_3P \cdot CS_2$  färbt sich die Lösung sofort tiefrot. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus Hexan um. Ausbeute: 1.7 g (70%), violett-rote Kristalle, Schmp. 63°C (Zers.). (Gef.: C, 45.6; H, 5.97; S, 13.4.  $C_{18}H_{27}CrO_5PS_2$  ber.: C, 45.9; H, 5.78; S, 13.6%).

14. *Pentacarbonyl-trimethylphosphoniodithioformiatowolfram (XIVa)*. Darstellung wie unter 13, Umkristallisation aus THF/Hexan. Ausbeute: 1.85 g (84%), rote Kristalle, Zers. P. 130°C. (Gef.: C, 21.8; H, 2.01; S, 11.6.  $C_9H_9O_5PS_2W$  ber.: C, 22.7; H, 1.91; S, 13.5%).

15. *Pentacarbonyl-tributylphosphoniodithioformiatowolfram (XIVb)*. Darstellung wie unter 13, Umkristallisation aus Ether/Hexan. Ausbeute: 2.1 g (70%), tiefviolette Kristalle, Schmp. 75°C. (Gef.: C, 36.1; H, 4.40; S, 10.5.  $C_{18}H_{27}O_5PS_2W$  ber.: C, 35.9; H, 4.52; S, 10.6%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 161; P.V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183.
- 2 M.C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 2037; G.W.A. Fowles, L.S. Pu und D.A. Rice, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C17.
- 3 M. Herberhold und M. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2273.
- 4 M. Herberhold, M. Süss-Fink und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 191; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 193.
- 5 H. Brunner, W. Meier und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) C23.
- 6 G.R. Clark, T.J. Collins, S.M. James, W.R. Roper und K.G. Town, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 475.
- 7 H. Werner und W. Bertleff, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 267.
- 8 C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C13.

- 9 K.A. Jensen und C. Pedersen, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 3 (1964) 263; A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 20 (1976) 145.
- 10 W. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 146; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 169; P. Kreuzer, C. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer und R. Mason, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 745; R.F. Ziolo, J.A. Thich und Z. Dori, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 626; L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 233; W. Rigby, P.M. Bailey, J.A. McCleverty und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 371.
- 11 Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und H. Iwasaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5781; H. Le Bozec, A. Gorgues und P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2486.
- 12 B.P. Bespalov, Y.N. Porshnev und V.V. Titov, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, (1976) 338; J.E. Rice und Y. Okamoto, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 446.
- 13 W.A. Schenk und H. Müller, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 6.
- 14 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1089.