

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

LX *. THERMOLYSEN VON μ -ALKYLIDEN-KOMPLEXEN DER ÜBERGANGSMETALLE: EINE ERSTE VERGLEICHENDE STUDIE

ADOLF SCHÄFER und WOLFGANG A. HERRMANN*

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Mai 1985)

Summary

μ -Alkylidene transition metal complexes decompose under standardized thermolysis conditions (180°C/15 min, and 250°C/30 min, respectively) preferably by elimination of the bridging hydrocarbon ligand. Although the range of products as determined by gas chromatography is very complex in many cases, three decomposition patterns are found to be the dominating ones: (i) elimination of the carbene bridge as alkane of the same number of carbon atoms, after take-up of two hydrogen atoms from the ancillary π -bonded ligands; this process is strongly supported by successive methyl substitution of the cyclopentadienyl groups; (ii) dimerization (coupling) of the carbene bridges with concomitant formation of the corresponding olefin, particularly when bis(μ -alkylidene) complexes are being thermolyzed; (iii) elimination of the carbene with intramolecular isomerization, this latter process governs the thermolysis behaviour of bridging C_{3+} -ligands; C_2 bridges may either couple to butenes and hexenes or isomerize to ethylene, thus interlinking the behaviour of C_1 and C_{3+} derivatives.

Carbocyclic carbene bridges thermolytically departing from the attendant metals either undergo ring opening [$C_4 \rightarrow$ butene(1)] or isomerize to give the cyclic olefines (same number of carbon atoms) following 1,2-hydrogen shift reactions. μ -Formylmethylene ligands are converted into acetaldehyde (after take-up of hydrogen) or lose carbon monoxide, followed by fragmentation processes typical of μ -methylene complexes.

Metal effects are less important for the further fate of the thermolytically eliminated alkylidene bridges; nevertheless, some systematic patterns can be recognized: thus, iron strongly promotes carbene/carbene coupling reactions, as compared to ruthenium, cobalt, and rhodium; on the other hand, rhodium supports isomerization of longer-chain alkylidene bridges to internal olefins.

* LIX. Mitteil. vlg. Ref. 1.

It is worth emphasizing the great stability of the ruthenium parent compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ that is detectable in the solid decomposition residues of its alkylidene addition products of the type $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$.

Zusammenfassung

Unter standardisierten Thermolysebedingungen (180°C/15 min und 250°C/30 min) zerfallen μ -Alkyliden-Komplexe der Übergangsmetalle unter bevorzugter Abspaltung der verbrückenden Kohlenwasserstoff-Liganden. Die gaschromatographisch erfassbare Produktpalette ist zwar oft sehr komplex, lässt aber dennoch drei dominierende Zerfallswege erkennen: (a) Abspaltung der Carben-Brücke als Alkan-Derivat gleicher Kohlenstoffzahl nach Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen aus den π -gebundenen Hilfsliganden; dieser Prozess wird durch zunehmende Methyl-Substitution der Cyclopentadienyl-Gruppen stark begünstigt. (b) Dimerisierung (Kupplung) der Carben-Brücken unter Olefin-Bildung, insbesondere bei der Thermolyse von Bis(μ -alkyliden)-Komplexen. (c) Carben-Abspaltung unter intramolekularer Isomerisierung; letztgenannter Prozess dominiert das Thermolyseverhalten bei den C_{2-} -Brückenliganden, während C_2 -Brücken sowohl zu Butenen und Hexenen kuppeln als auch zu Ethylen isomerisieren können, also eine Mittelstellung zwischen den C_1 - und C_{3-} -Derivaten einnehmen.

Carbocyclische Carben-Brücken werden bei der thermolytischen Ablösung von den Metallen im allgemeinen unter formaler 1,2-Wasserstoffwanderung entweder geöffnet [$\text{C}_4 \rightarrow \text{Buten(1)}$] oder zu den cyclischen Olefinen gleicher Kohlenstoffzahl isomerisiert. μ -Formylmethylen-Liganden verlassen ihre Zweikernkomplexe entweder intakt als Acetaldehyd nach vorangehender Wasserstoff-Aufnahme oder ergeben nach vorgeschalteter Decarbonylierung das für μ -Methylen-Komplexe übliche Spaltmuster.

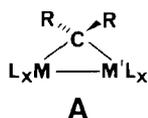
Metalleffekte sind für das weitere Schicksal der thermolytisch abgespaltenen Alkyliden-Brücken weniger bedeutungsvoll, doch lassen sich auch hier Gesetzmässigkeiten erkennen: Eisen fördert die Carben/Carben-Kupplung im Vergleich zu Ruthenium, Cobalt und Rhodium stark; Rhodium hingegen begünstigt die Isomerisierung der längerkettigen Alkyliden-Brücken zu internen Olefinen.

Weiterhin hervorzuheben ist die grosse Stabilität des Ruthenium-Grundkörpers $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$; er ist in allen Fällen in den festen Zersetzungsrückständen seiner Alkyliden-Additionsprodukte $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ nachweisbar.

Einleitung

Während das thermolytische Verhalten von einkernigen Carben-Komplexen bereits eingehend untersucht ist [2], harrt das thermische Abbauverhalten der zahlreichen mittlerweile bekannten μ -Alkyliden-Komplexe (Strukturtyp **A**) noch immer einer umfassenden, vergleichenden Analyse [3]. Gerade mit Blick auf katalytische Reaktionen sind die thermisch induzierten Fragmentierungsprozesse dieser Verbindungsklasse von grossem Interesse. So müssen für den Kettenaufbau-Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese metallfixierte Methylen- bzw. μ -Alkyliden-Spezies als Zwischenstufen angenommen werden [4,5]. Auch das katalytische Gelingen der Olefin-Metathese setzt nachweislich Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexe

als mechanistisch unverzichtbare Zwischenstufen voraus [6]. Die Vielzahl unserer Arbeitsgruppe präparativ zugänglicher Alkylden-Komplexe ermöglichte eine solche umfassende Untersuchung [7–27]. Für die vorliegende Arbeit wurden zweikernige Rh-, Co-, Fe-, Ru-, Mn- und Mo-Verbindungen und heterodinukleare Rh/Co- und Ir/Co-Systeme sowie zwei- und mehrkernige Mn/Ge-, Mn/Te-, Mn/As-, Cr/S- bzw. Cr/Se-Komplexe auf ihr Thermolyseverhalten untersucht. Diese Verbindungen wurden unter Standardbedingungen thermolysiert und die flüchtigen Produkte gaschromatographisch charakterisiert. Die massenspektroskopische Analyse der Rückstände lieferte ergänzende Informationen über das Schicksal der Organometall-Fragmente.



Ergebnisse der Thermolysen

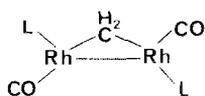
In den Tab. 1–5 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst. Neben Feststoff-Thermolysen im Vakuum (180–250°C/15–30 min) wurden auch Untersuchungen in Lösung unter Wasserstoff-, Ethen- oder Propen-Atmosphäre durchgeführt; die Resultate sind unter den betreffenden Komplexen in den Tabellen verzeichnet. Soweit ähnliche Untersuchungen literaturbekannt waren, sind diese zum besseren Vergleich in das Tabellenwerk eingearbeitet und entsprechend gekennzeichnet [28–34].

μ-Methylen-Komplexe der Formel $(\mu\text{-CH}_2)[\text{ML}_x]_2$

Diese Komplexe wurden bei 180°C/15 min thermolysiert (Vakuum, 2–4 Torr); nur der Ru-Komplex **3** bedurfte drastischerer Behandlung (250°C/30–60 min; Vakuum, 2–4 Torr). Das Abbauverhalten der Methylen-Komplexe **1–17** und **29** (jeweils nur *eine* CH₂-Brücke) ist vergleichsweise übersichtlich. Während bei den Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Liganden [z.B. ML_x = (η⁵-C₅H₅)Rh(CO), Nr. 7] die Methylen-Dimerisierung die Produktpalette bestimmt, treten bei sukzessiver Einführung von Methyl-Gruppen in die aromatischen C₅-Liganden auch höhere Alkene und Alkane sowie insbesondere Methan auf. Eine Ausnahme bildet der Komplex **3** (Ru), der auch C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe ergibt (9.8% Propen, 15.6% Buten-Isomere). Die thermolytisch freigesetzte Methan-Menge nimmt mit fortschreitender Methyl-Substitution der Cyclopentadienyl-Liganden zu (Fig. 1).

Zudem wird die Methan-Bildung bei Ausführung der Thermolysen in H₂-Atmosphäre nochmals stark gefördert: Unter 1 bar H₂ bei 100°C in Toluol behandelte Komplexe des Typs $(\mu\text{-CH}_2)[\text{ML}_x]_2$, wie z.B. **9** (Rh/Rh) und **11** (Co/Rh), liefern nach 1 h > 93 Gew.-% Methan. Nur die C₅H₅-Komplexe **1** (Mn) und **4** (Co) spalten selbst in Abwesenheit von Wasserstoff grössere Mengen Methan ab (35 bzw. 50%). Besonders eindrucksvoll ist die hochselektive Ethylen-Bildung bei den Fe₂-, Rh₂-, Mn₃Ge- und Mn₂Te-Komplexen **2**, **7**, **14** bzw. **15**. Für die Interpretation dieses Befundes könnte die ausgeprägte Thermolabilität zumindest bei den Komplexen **2**, **14** und **15** von Bedeutung sein.

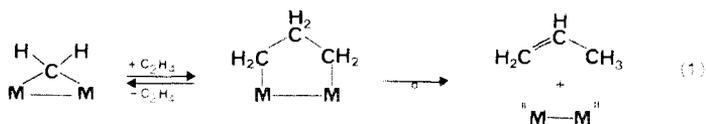
Ein Blick auf Tab. 1 zeigt, dass für Monomethylen-Komplexe wohl die intermolekulare C₁ + C₁-Kupplung zu Ethylen der ligandenspezifische Abbauprozess ist,



7	L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$:	0	%	CH_4	,	100.0	%	C_2H_4
8	L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$:	33.2	%	CH_4	,	51.5	%	C_2H_4
9	L = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$:	60.6	%	CH_4	,	20.9	%	C_2H_4

Fig. 1. Abhängigkeit der thermolytisch freigesetzten Methan/Ethylen-Mengen vom Methylsubstitutionsgrad der C_5 -Liganden in Rhodium-Komplexen.

der erst bei zusätzlicher Anwesenheit wasserstoffübertragender Coliganden hinter die hydrierende C_1 -Abspaltung (Methan-Bildung) zurücktritt. Die Methan-Eliminierung haben wir auch beim elektronenstossinduzierten Zerfall derselben Komplexe im Massenspektrometer nachgewiesen und als intramolekularen Prozess gedeutet [35]. Thermolytisch freigesetzte C_3 -Fraktionen (Propen/Propan) sind wahrscheinlich das Ergebnis konsekutiver C_2H_4 -Insertionsreaktionen nach Gl. 1, für die Modellsysteme bekannt wird. Wir nehmen an, dass die gesättigten Kohlenwasserstoffe wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese [4.5] als (katalytische?) Hydrierprodukte der primär gebildeten Olefine aufzufassen sind. Der Cobalt-Komplex **25** stützt diese Interpretation sowohl im Hinblick auf die H_2 -unterstützte Ethan-Bildung als auch auf die durch Ethylen verbesserte Propen-Produktion (Tab. 1). Die Bildung von C_3 -Produkten ist stets weniger übersichtlich und daher eines Interpretationsversuchs nicht wert.



Reaktionen mit Propen als olefinischem Reaktionspartner treten in den Hintergrund. Dagegen sind einige Insertionsreaktionen mit anschließender Olefin-Abspaltung bekannt und in den Tabellen aufgeführt [28-30].

Methylen- und μ -Ethylden-Komplexe mit mehreren Brückenliganden

Das thermolytische Produktspektrum ist hier nicht grundsätzlich anders als bei den vorher besprochenen Methylen-Komplexen (Tab. 2). Neben der Dimerisierung der Alkylden-Liganden fällt wie schon bei **4** (Co; eine CH_2 -Brücke) der hohe CH_4 -Anteil beim Abbau des Komplexes **18** auf (Co; eine CH_2 -Brücke, eine CO-Brücke).

Erwartungsgemäss verschiebt eine zweite Methylengruppe pro M_2 -Einheit (M = Metall) das Produktspektrum sehr stark zugunsten des $\text{C}_1 + \text{C}_1$ -Dimerisierungsprodukts Ethylen, dessen Bildung somit bevorzugt intramolekular ablaufen dürfte; ein Vergleich der Thermolysen von **18** und **19** (32.8 bzw. 82.4% C_2H_4) macht diesen Sachverhalt deutlich (Tab. 2). So kuppeln denn auch in solchen Komplexen gleichzeitig vorhandene CH_2 - und $\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ -Gruppen recht selektiv zum C_3 -Olefin Propen (82.9% bei Komplex **20**), während die ebenfalls denkbare Ethylden/Ethylen-Isomerisierung auf ein unerwartet geringes Mass zurückgedrängt ist (0.5% C_2H_4); der der gesamte C_3 -Produktanteil (Propen/Propan) beträgt bei der Modellverbin-

(Fortsetzung s. S. 236)

TABELLE 1

GASFÖRMIGE SPALTPRODUKTE (Gew.-%) AUS FESTSTOFF-THERMOLYSEN VON μ -METHYLEN-KOMPLEXEN DER FORMEL $(\mu\text{-CH}_2)[\text{ML}_x]_2^a$

ML_x (Nr.)	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})$ (1)	35	65	-	+	-	+	-	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})$ (2)	1.9	97.8	0.3	+	-	+	-	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})$ (3)	18.5	52.2	3.3	9.8	-	15.6	-	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (4)	49.9	25.4	-	7.3	-	5.8	-	3.6% 2-Methylbutan 7.9% 2-Methylbuten(1)
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (5) [28]	[3.0]	[-]	[-]	[65.0]	[-]	[-]	[-]	(8) ^b
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (6)	17.3	52.6	24.5	3.5	1.4	0.7	-	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})$ (7)	-	100	-	-	-	-	-	
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Rh}(\text{CO})$ (8)	33.2	51.5	-	11.4	-	4.0	-	
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})$ (9)	60.6 (98.2)	20.9 (-)	5.8 (0.2)	7.1 (0.2)	- (0.3)	5.6 (-)	- (0.2)	^a
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})/$ $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})$ (10)	70.7	5.9	5.0	5.2	0.9	3.3	1.0	
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})/$ $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (11)	12.1 (98.3)	52.8 (-)	- (0.7)	12.8 (0.2)	- (-)	6.0 (-)	- (-)	
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2/$ $\text{SCr}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CO}_2$ (12)	41.6	19.5	-	6.1	-	-	-	
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})/$ $\text{SeCr}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CO}$ (13)	10.2	-	-	-	-	-	-	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}_2(\text{CO})_4/$ $\text{GeMn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (14)	0.3	99.7	-	-	-	-	-	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})/$ $\text{TeMn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (15)	-	100	-	-	-	-	-	
$\text{Os}(\text{CO})_4$ (16) [29]	(29.3)	(51.4)	(-)	(19.3)	(-)	(-)	(-)	(7) ^c
$\text{Fe}(\text{CO})_4$ (17) [30]	(81) (-) [66]	(-) (-) [-]	(-) (-) [-]	(-) (> 90) [6]	(-) (-) [-]	(-) (-) [-]	(-) (-) [-]	+ 5% Acetaldehyd (11) ^c (10) ^d (12) ^f
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})/$ $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})$ (29) [3]	(50)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	

^a In Klammern angegebene Produktausbeuten beziehen sich auf Thermolysen in H_2 -Atmosphäre. Die Angabe + bedeutet, dass das jeweilige Produkt nur in Spuren auftritt. ^b Umsetzung mit C_2H_4 (4.5 atm) in Benzol- d_6 bei 61°C. ^c Umsetzung mit C_2H_4 (1 atm) in Toluol- d_8 bei 100–130°C. ^d Umsetzung mit C_2H_4 (400 psi) in Benzol bei 55°C. ^e Umsetzung mit H_2 (200 psi) in Benzol bei 60°C. ^f Umsetzung mit Ethylen/ H_2 .

$(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{-}[\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ (24) [34]	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	<i>d</i>
$(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-dppm})\text{-}[\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ (25) [34]	(-)	(-)	(100)	(-)	(-)	(-)	<i>e</i>
$(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CHMe})(\mu\text{-dppm})\text{-}[\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ (26) [34]	(-)	(+)	(100)	(-)	(-)	(-)	<i>f</i>
$(\mu\text{-CHCH}_3)_2(\mu\text{-CO})\text{-}[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2$ (27) [34]	(-)	(-)	(100)	(-)	(-)	(-)	<i>d</i>
$(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)_2)\text{-}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{RuCO}]_2$ (28) [3c]	(-)	(-)	(100)	(-)	(-)	(-)	<i>e</i>
$(\mu\text{-C}(\text{H})\text{CH}_3)(\mu\text{-dppm})\text{-}\text{CO}_2(\text{CO})_4]_2$ (30) [34]	(-)	(+)	(100)	(-)	(-)	(-)	<i>f</i>
	(52.0)	(48.0)	(-)	(-)	(-)	(-)	<i>g</i>
	(-)	(-)	(53)	(-)	(-)	(-)	<i>h</i>
	(-)	(-)	(4.0)	(-)	(-)	(-)	<i>i</i>
	(-)	(-)	(20)	(-)	(-)	(-)	<i>j</i>
	(-)	(-)	(20)	(-)	(-)	(-)	+70%
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	H_3C
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	H_3C
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	$\text{C}=\text{C}$
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	H
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	CH_3
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	H

^a Umsetzungen mit H₂ in Toluol. ^b Umsetzungen mit Propen in Toluol. ^c Umsetzungen mit Ethen in Toluol. ^d Umsetzungen mit H₂ 1 atm in Decalin. ^e Umsetzungen mit Ethen 1 atm in Decalin. ^f Thermolyse in Decalin bei 80–90°C. ^g Pyrolyse bei 350°C. ^h Thermolyse bei 110°C in Toluol. ⁱ Thermolyse bei 250°C (W.A. Herrmann, J.M. Huggins, unveröffentlichte Ergebnisse 1981). ^j Thermolyse bei 220°C.

dung **20** immerhin 93,1% (Tab. 2). Nicht mehr überraschend ist deshalb das Auftreten von 91,0% *cis/trans*-Buten(2) bei der Zersetzung des Bis(μ -ethyliden)-Komplexes **27** (Co).

Eine Durchsicht von Tab. 2 lässt aber auch vermuten, dass die Übersichtlichkeit der genannten Kupplungs- und Abbaureaktionen sehr von der thermischen Beständigkeit der jeweiligen Komplexverbindungen abhängig ist. So zerfällt der leicht zersetzliche Cobalt-Komplex **27** übersichtlich, während das viel beständigere Phosphan-Derivat **26** ein kaum interpretierbares Produktspektrum liefert (Tab. 2).

Die Abbaureaktionen in Wasserstoff-, Ethylen- oder Propen-Atmosphäre verlaufen sehr unterschiedlich. Während H_2 das Produktbild im Falle von μ - CH_2 -Komplexen generell zu Methan bzw. gesättigten Kohlenwasserstoffen verschiebt, tritt bei den Komplexen **18** und **19** (Co) kaum eine Reaktion mit Propen auf. Bei der Reaktion der Komplexe **25** und **26** mit Ethylen entsteht Propen dagegen in beträchtlichen Mengen. Bei Wasserstoff als Reaktionspartner erhält man in allen Fällen und in Bestätigung der Berichte anderer Autoren [34] eine Verschiebung des Produktbildes zugunsten gesättigter Kohlenwasserstoffe (Tab. 2).

Brückensubstituierte μ -Alkyliden-Komplexe der Formel $(\mu-CRR')_2[ML_n]_2$

Die Thermolyseprodukte der Komplexe **31**–**52** mit substituierten und/oder länger-kettigen μ -Alkyliden-Brücken sind in Tab. 3 aufgelistet. Die Nitrosyleisen-Komplexe sind stets zersetzlicher als die analogen Ruthenium-Verbindungen. Erstere zerfallen meist vollständig binnen 15 min bei 180°C, während sich die Ruthenium-Komplexe erst bei 250°C zersetzen und zudem längerer Thermolysezeiten bedürfen (30–60 min). Die Carbonylcobalt- und Carbonylrhodium-Komplexe zersetzen sich wie die Eisen-Analoga bereits bei 180°C rasch (15 min; Vakuum, 2–4 Torr). Im Vergleich stellen sich die Ergebnisse wie folgt dar:

(1). Bei den zersetzlichen Komplexen des Eisens verlaufen Isomerisierungs- und Kupplungsreaktionen der (verbrückenden) Kohlenwasserstoff-Liganden am selektivsten. So liefert der Methylen-Komplex **2** fast ausnahmslos das intermolekulare Kupplungsprodukt Ethylen (97,8 Gew.-%). Der Ethyliden-Komplex **31** ergibt 21,0% Ethylen, der Propyliden(1)-Komplex **32** 70,8% Propen, der Butyliden(1)-Komplex **33** 66,6% Buten-Isomere (fast nur Buten(1)) und der Pentyliden(1)-Komplex **34** 84,4% Penten-Isomere (Penten(1) und Penten(2) in etwa gleichen Mengen). Auffallend ist ferner der hohe Alkan-Anteil beim Fe-Komplex **33** (30,3% n-Butan bei Vakuumthermolyse).

(2). Die Ruthenium-Verbindungen zerfallen weniger einheitlich. Der CH_2 -Ligand des Komplexes **3** findet sich in einem Gemisch aus Methan, Ethylen, Propen und Buten-Isomeren wieder, während die höheren Homologen **35** und **36** eine Reihe von Carben/Carben-Kupplungsprodukten liefern. Unübersichtlich verläuft die Thermolyse des Vinylmethylen-Komplexes **39**: Die intramolekulare Isomerisierung zu Allen ist unbedeutend (0,4%), während die Hydrier- und Kupplungsprodukte Propen bzw. Hexan/Hexen (10,3 bzw. 11,1%) stärker vertreten sind. Demgegenüber bilden sich beim thermolytischen Abbau der Vinylmethylen-Komplexe $[\mu-C(H)CH=CH_2][(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)]_2$ (**49**) und $[\mu-C(H)CH=CH_2][(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$ (**52**) keine $C_3 + C_3$ -Kupplungsprodukte, sondern neben wenig Allen und Methan hauptsächlich Propen.

(3). Bei den μ -Alkyliden-Komplexen des Cobalts dominiert die Isomerisierung des Brückenliganden zum formelgleichen α -Olefin, wofür die Komplexe **30** und **45**–**48**

Musterbeispiele abgeben (Tab. 2 und 3). Alle μ -Butyliden-Liganden werden bevorzugt als Buten(1) abgespalten; bei den μ -Pentyliden-Komplexen gleichen Typs kommt eine Isomerisierung zum β -Olefin Penten(2) hinzu. Lediglich im Falle des Ethyliden-Liganden weist das Auftreten von wenig Buten(2) auf eine Kupplungsreaktion hin (Komplex **45**, Tab. 3).

(4.) Bei den Rhodium-Komplexen **45–50** zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den analogen Cobalt-Verbindungen. Der Anteil an Kupplungsprodukten bei den C_2 -Brückenliganden ist hier etwas grösser (8.2% Buten-Isomere). Der Vinylmethylen-Komplex **49** ergibt im Gegensatz zur isovalenzelektronischen Ru-Verbindung **39** (s.o.) sehr übersichtlich Propen (96.6%) und unterscheidet sich damit kaum von den entsprechenden Propyliden(1)- und Propyliden(2)-Komplexen des Rhodiums und des Rutheniums. Ganz allgemein sind sich im übrigen die Produktspektren von Propyliden(1)- und Propyliden(2)-Komplexen sehr ähnlich: Immer dominiert Propen, obwohl Propyliden(2)-Komplexe vereinzelt auch 2,3-Dimethylbuten(2) als Carben/Carben-Kupplungsprodukt freisetzen.

Zusammenfassend sei festgestellt, dass die Feststoff-Thermolysen der μ -Alkyliden-Komplexe von Rhodium, Cobalt, Eisen und Ruthenium vor allem von der glatten Abspaltbarkeit des Brückenliganden CRR' geprägt sind, welcher im Falle der Ethyliden-Gruppe (C_2) zur Dimerisierung neigt ($\rightarrow C_4$ -Kohlenwasserstoffe). Abhängig vom Komplex Typ finden sich unterschiedliche Mengen Butene (Fe: 54.1%; Ru: 26.8%; Co: 2.5%; $(C_5H_5)Rh$: 11.2%; $(C_5Me_5)Rh$: 8.2%). Mit steigender Kohlenstoffzahl des Brückenliganden nimmt die Tendenz zur Carben/Carben-Kupplung allerdings ab. Während bei C_3 -Brücken teilweise noch bis zu 58.9% (Ru) Hexen-Isomere auftreten, tritt bei C_{4+} -Brücken ausschliesslich Isomerisierung zum formelgleichen Alken auf. Es ist zu beachten, dass auch bei C_2 - und C_3 -Brückenliganden 1,2-Wasserstoffverschiebungen eintreten.

Dimetallaspirane der Formel $(\mu-Cyclo-CRR')[ML_x]_2$

Die Thermolysen dieses Komplex Typs zeigen keine besonderen Metalleffekte (Tab. 4). Die gasförmigen Produkte aus Komplexen mit alicyclischen C_5 - und C_6 -Brückenliganden werden hauptsächlich durch die formelgleichen, aus 1,2-Wasserstoff-Umlagerungsreaktionen resultierenden Cycloolefine bestimmt, ähnlich wie beim elektronenstossinduzierten Abbau dieser Verbindungen im Massenspektrometer [35]. Vereinzelt wird auch Fragmentierung beobachtet, wie z.B. beim Ruthenium-Komplex **3g**; hier entstehen C_{1-4} -Kohlenwasserstoffe (Tab. 4). Der entsprechende Rhodium-Komplex **9h** erweist sich andererseits als sehr stabil. Cyclobutyliden-Liganden erleiden Ringöffnung und Fragmentierung (Buten-Isomere bzw. Methan und Propen; vgl. **56** und **59**, Tab. 4).

Vereinzelt wird Dehydrierung beobachtet, so bei der C_6 -Rhodium-Verbindung **62**, in dessen Produktspektrum wenig Cyclohexadien nachzuweisen ist (0.5%); wie bei den übrigen Cyclohexyliden-Komplexen ist das Hauptprodukt allerdings Cyclohexen (99.0%; Tab. 4). Ein schwer interpretierbares Kuriosum stellt der μ -Cyclopentadienyliden-Eisen-Komplex **53** dar, der bei seiner Zersetzung ungewöhnlich viel Methan liefert, dem mengenmässig Ethylen, Buten-Isomere und Propen folgen (Tab. 4); der viel beständigere C_5H_4 -Rhodium-Komplex **59** macht unter den gewählten Thermolysebedingungen ebenfalls Methan sichtbar, bleibt aber hinsichtlich seiner Brückenstruktur weitestgehend intakt (im wesentlichen Decarbonylierung, Tab. 4).

(Fortsetzung s. S. 241)

TABELLE 3
 FESTSTOFF-THERMOLYSE VON μ -ALKYLIDEN-KOMPLEXEN DER FORMEL $(\mu\text{-CRR})(\text{ML})_2$

ML ₂	CRR'	Nr.	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₂
(C ₅ H ₅) ₂ Fe(NO)	CH ₃	2	1,9	97,8	0,3	+	-	-	-	-	-	-
	C(H)CH ₃	31	1,5	21,0	17,8	0,5	54,1	-	-	-	-	-
	C(H)C ₂ H ₅	32	0,6	0,8	-	70,8	21,2	-	-	-	-	6,6
	C(H)C ₃ H ₇	33	1,6	-	-	1,0	0,5	66,6 ^a	30,3	-	-	-
	C(H)C ₄ H ₉	34	10,4	-	-	2,2	-	-	-	84,4 ^b	-	-
	CH ₂	3	18,5	52,2	-	9,8	-	15,6	-	-	-	-
(C ₅ H ₅) ₂ Ru(NO)	C(H)CH ₃	35	1,2	3,0	-	1,0	26,8 ^c	-	-	-	-	62,1
	C(H)C ₂ H ₅	36	-	1,0	-	10,4	2,8	-	-	-	-	58,9
	C(H)C ₃ H ₇	37	-	-	-	13,4	3,8	81,0	1,9	-	-	-
	C(H)C ₄ H ₉	38	-	-	-	-	0,5	9,9	-	14,7	-	5,8
	C(H)CH=CH ₂	39	-	-	-	14,5	-	5,7	-	-	-	(+ 23,8% C ₂ H ₄) 10,3
	C(CH ₃) ₂	40	-	-	-	54,5 (+ 0,4% C ₁ H ₄)	-	-	-	-	-	(+ 11,1% C ₂ H ₆) 45,5

(C ₅ Me ₅)Co(CO)	CH ₂	6	17.3	52.6	25.4	3.5	1.4	0.7	-	-	-
	C(H)CH ₃	41	-	97.3	^c	0.2	-	2.5	-	-	-
			(-)	(100)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-) ^d
	C(H)C ₂ H ₅	42	0.2	-	0.2	97.1	2.3	-	-	-	-
	C(H)C ₃ H ₇	43	0.1	-	-	0.1	0.1	97.4	2.4	-	-
	C(H)C ₄ H ₉	44	0.2	-	-	-	-	0.2	99.6	-	-
(C ₅ Me ₅)Rh(CO)	CH ₂	9	60.6	20.9	5.8	7.1	-	5.6	-	-	-
	C(H)CH ₃	45	-	82.2	9.1	0.5	-	8.2	-	-	-
	C(H)C ₂ H ₅	46	-	0.3	-	98.3	1.4	-	-	-	-
	C(H)C ₃ H ₇	47	-	0.2	-	-	^c	99.0	0.8	-	-
	C(H)C ₄ H ₉	48	-	-	-	-	-	-	100.0	-	-
	C(H)CH=CH ₂	49	^c	3.4	-	96.6	-	-	-	-	-
	C(CH ₃) ₂	50	^c	0.5	-	97.0	2.5	-	-	-	-
	CH ₂	7	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	C(H)CH ₃	51	-	32.5	52.0	-	-	-	10.5	1.1	1.2
											(+0.7% 1,2-Butadien)
(C ₅ Me ₅)Mo(CO) ₂	C(H)CH=CH ₂	52	0.6	0.9	-	92.6	-	0.8	-	-	-

^a Buten(1) 65.0%; *cis/trans*-Buten(2) 1.6%. ^b Penten(1) 43.9%, *cis/trans*-Penten(2) 40.5%. ^c Buten(1) 0.1%, iso-Buten: 41.1%; *cis/trans*-Buten(2) 39.8%. ^d Feststoff-
Thermolyse bei 250°C. ^e In Spurenmengen nachweisbar.

TABELLE 4

GASFORMIGE THERMOXYSEPRODUKTE (gesättigte /ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Gew.-%) VON DIMETALLASPIRANEN DER FORMEL $(\mu\text{-CRR})(\text{ML})_2$

ML ₂	Ringgröße (Brückenligand)	C ₁ [Methan]	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
(C ₅ H ₅)Fe(NO) (53)	C ₅ (C ₅ H ₄)	46.5	32.7 [Ethylen]	9.4 [Propen]	11.4 [Buten-Isomere]	—	—
(C ₅ H ₅)Ru(NO) (54)	C ₅ (C ₅ H ₈)	0.6	0.5 [Ethylen]	1.5 [Propen]	21.3	72.8 3.4 Cyclopentadien 4.3 Pentadien(1,3) 65.1 Cyclopentan	—
(C ₆ H ₅)Ru(NO) (55)	C ₆ (C ₆ H ₁₀)	—	0.7 [Ethan]	—	—	—	36.9 Cyclohexen 63.1 Cyclohexan
(C ₅ Me ₅)Co(CO) (56)	C ₄ (C ₄ H ₆)	23.5	—	32.9 [Propen]	43.6 [Buten(1)]	—	—
(C ₅ Me ₅)Co(CO) (57)	C ₅ (C ₅ H ₈)	+	—	—	—	99.9 [Cyclopeten]	—
(C ₅ Me ₅)Co(CO) (58)	C ₆ (C ₆ H ₁₀)	—	—	—	—	—	95.0 [Cyclohexen]
(C ₅ Me ₅)Rh(CO) (59)	C ₄ (C ₄ H ₆)	+	—	2.6 [Propen]	97.4 [20.5 (Buten(1); 77.1 <i>cis/trans</i> - Buten(2))]	—	—
(C ₅ Me ₅)Rh(CO) (60)	C ₈ (C ₈ H ₄)	0.6	—	—	—	—	99.4% CO
(C ₅ Me ₅)Rh(CO) (61)	C ₅ (C ₅ H ₈)	+	—	—	—	99.9 [Cyclopeten]	—
(C ₅ Me ₅)Rh(CO) (62)	C ₆ (C ₆ H ₁₀)	—	—	—	0.5 [Buten(1)]	—	99.5 (0.5 Cyclohexadien, 99.0% Cyclohexan)

*Die Angabe + bedeutet, dass das jeweilige Produkt nur in Spurenmengen gefunden wurde.

TABELLE 5

THERMOLYSEPRODUKTE (Vol. -%) AUS μ -FORMYLMETHYLEN-KOMPLEXEN DER FORMEL $[\mu\text{-C(H)CHO}][\text{ML}_x]_2$

ML_x (Nr.)	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	$\text{CH}_3\text{C(=O)H}$	Sonstige
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})$ (63)	5.9	7.9	–	–	–	24.3	62.1 Aceton
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})$ (64)	11.9	59.3	10.3	–	–	3.7	1.2 Allen
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})$ (65)	18.2	15.8	18.8	2.1	4.9	40.1	–

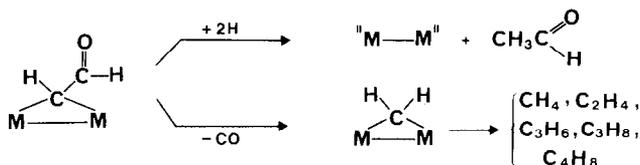


Fig. 2. Thermolytischer Abbau von Formylmethylgruppen in zweikernigen Komplexen. Die thermische Decarbonylierung des Cobalt-Komplexes **64** zum μ -Methylen-Komplex $(\mu\text{-CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ (**6**) gelingt bereits in siedendem Diethylether in Minutenfrist [21].

Formylmethyl-Komplexe der Formel $(\mu\text{-C(H)CHO})[\text{ML}_x]_2$

Diese Komplexe enthalten eine Formylgruppe als Brückensubstituenten, und der Brückenligand besitzt die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Die zu erwartenden Thermolyseprodukte sind demnach Keten ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; Hydrierprodukt von $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) und Kohlenmonoxid (CO ; Fragment aus $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$). Bei den Komplexen **63** (Fe), **64** (Co) und **65** (Rh) tritt neben Acetaldehyd ein Gemisch aus Methan und Olefinen auf (C_2 , C_3 und C_4 ; Tab. 5). Das Produktspektrum des Eisen-Komplexes besteht hauptsächlich aus sauerstoffhaltigen Produkten: Neben 24.3% Acetaldehyd findet man beträchtliche Mengen Aceton (62.1%), während Kohlenmonoxid hier nicht nachzuweisen ist. Bei den übrigen Komplexen tritt Kohlenmonoxid als Spaltprodukt auf. Schematisch ist der thermische Abbau von Formylmethylgruppen wie folgt in Fig. 2 darstellbar.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Komplexverbindungen waren in unserem Laboratorium vorrätig und sind im einzelnen nach den im Literaturverzeichnis zitierten Arbeitsvorschriften zugänglich.

Angaben zu den Thermolyseexperimenten:

(a) *Durchführung.* Die Thermolysen wurden in kleinen mit Septen verschlossenen Schlenkrohren mit ca. 5 ml Inhalt bzw. mit Septen verschlossenen Probefläschen für die Head-Space-Analyse (Volumen ca. 9 ml) durchgeführt. Die Proben wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff in N_2 -Atmosphäre (Glove-Box) abgefüllt und anschliessend evakuiert. Die Ruthenium-Komplexe wurden aufgrund ihrer höheren Stabilität bei 250°C , 30 min, Vakuum (ca. 10^{-3} Torr) thermolysiert, alle anderen Komplexe bei 180°C , 15 min, Vakuum (ca. 2–4 Torr).

(b) *Geräte.* Gaschromatograph Sigma 3B (Perkin-Elmer) mit Datensystem Sigma 15 (Perkin-Elmer); Gaschromatograph Fraktometer F 20 H (Perkin-Elmer); Massenspektrometer Varian MAT CH 5 und Varian MAT CH 7.

(c) *Analysen.* Alkane und Alkene bis C₅: Squalan-Säule, 100 m × 0,25 mm, Stahlkapillare; Temperatur: 27°C, 30 min, isotherm; Trägergas N₂, 0,5 ml/min; Injektor: 75°C; Detektor: FID; Temperatur: 125°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂, 450 ml/min; Säule: Chromosorb 104, 3,3 m × 1/8", 80/100 mesh; Temperatur: temperaturprogrammiert 50°C, 1 min, 10°C/min-150°C, 1 min. Trägergas: N₂; 25 ml/min; Injektor: 175°C; Detektor FID; Temperatur: 200°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂, 450 ml/min; Porapak Q, 2,6 m × 1/8", 80/100 mesh; Temperatur: 50°C, 20 min, isotherm; Trägergas N₂, 25 ml/min; Injektor: 78°C; Detektor: FID; Temperatur: 150°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂, 450 ml/min. *Alkane und Alkene > C₆*: Squalan-Säule, 100 m × 0,25 mm, Stahlkapillare; Temperatur: 67°C, 30 min, isotherm; Trägergas N₂, 0,5 ml/min; Injektor: 150°C; Detektor FID; Temperatur: 175°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂, 450 ml/min. Kohlenmonoxid: Säule: Molsieb 5 A, 1,8 × 1/8", 60/80 mesh; Temperatur: 100°C, 5 min, isotherm; Trägergas: N₂, 25 ml/min; Injektor: 125°C; Detektor FID. Ni-Hydriersäule; Temperatur 350°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂, 450 ml/min.

Dank

Dieser Arbeit wurde grosszügige Unterstützung seitens des Fonds der Chemischen Industrie, der Herbert Quandt-Stiftung der VARTA Batterie AG, der Hermann Willkomm-Stiftung bei der Universität Frankfurt, der Degussa AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie des Bundesministeriums für Forschung und Technologie zuteil. Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann und C. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) C31.
- 2 Übersicht: F.J. Brown, in *Stoichiometric Reactions of Transition Metal Carbene Complexes*, S. 86ff.
- 3 Vereinzelt ausgeführte Ausführungen zu diesem Thema: (a) S.C. Kao, P.P.Y. Lu und R. Pettit, *Organometallics*, 1 (1982) 911; (b) M. Cooke, N.J. Forrow und S.A.R. Knox, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) C21; (c) M. Cooke, P.L. Davies, J.E. Guerschais, S.A.R. Knox, K.A. Mead, J. Roué und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 862.
- 4 Originalarbeiten: (a) R.C. Brady III und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6181; (b) R.C. Brady III und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1287; (c) P.M. George, N.R. Avery, W.H. Weinberg und F.N. Tebbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1393.
- 5 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118.
- 6 Übersichtsartikel: (a) A.K. Rappé und W.A. Goddard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 448; (b) N. Calderon, J.P. Lawrence und L.A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 449; (c) T.J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 283; (d) R.H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1976) 1.
- 7 Zusammenfassende Darstellungen: (a) W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *Pure and Appl. Chem.*, 54 (1982) 65; (c) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319.
- 8 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C21.
- 9 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 10 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 11 Ch. Bauer, E. Guggolz, W.A. Herrmann, G.W. Krichbaum und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 212; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 434.
- 12 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 487 (1982) 85.

- 13 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, Ch. Bauer, E. Guggolz und M.L. Ziegler. *Angew. Chem.*, 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 815.
- 14 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, M. Kunkeley, M.L. Ziegler, P. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 15 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 16 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1572.
- 17 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C18.
- 18 W.A. Herrmann und L.K. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C4.
- 19 W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und C. Pahl, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 39.
- 20 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C54.
- 21 (a) W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 69; (b) W. Kalcher, Dissertation, Universität Frankfurt (1984).
- 22 W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 875.
- 23 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J.M. Huggins, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 81.
- 24 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, E. Voss, Ch. Hecht und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1543.
- 25 W.A. Herrmann, J. Plank, J. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Z. Naturforsch. B.* 38 (1983) 1372.
- 26 W.A. Herrmann, M. Flöel, C. Weber, J.L. Hubbard und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 369.
- 27 W.A. Herrmann, C.E. Barnes, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 4 (1985) 172.
- 28 K.H. Theopold und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 464.
- 29 K.M. Motyl, J.R. Norton, C.K. Schauer und O.P. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7325.
- 30 Ch.E. Summer, Jr., P.E. Riley, R.E. Davis und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1752.
- 31 A. Nutton, A.V. de Miguél, K. Isobe und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 166.
- 32 K. Isobe, P.G. Andrews, P.E. Mann und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 809.
- 33 P.L. Davies, S.A.R. Knox, K.A. Mead, M.J. Morris und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 34 J.L. Laws und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 116.
- 35 (a) K.K. Mayer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 361; (b) K.K. Mayer, E. Fischer, Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 235.