

BILDUNG EINES NEUARTIGEN C₄-LIGANDEN DURCH OXIDATIVE KUPPLUNG ZWEIER METALLGEBUNDENER ALKINYLGRUPPEN *

J. GOTZIG, H. OTTO und H. WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. November 1984)

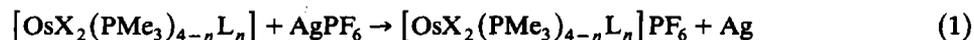
Summary

The reaction of equimolar amounts of *cis*-[Os(C₂Ph)₂(PMe₃)₄] (I) and AgPF₆ gives the diamagnetic compound [Os(η³-PhC₃=CHPh)(PMe₃)₄]PF₆ (II), which contains a novel C₄ ligand produced by oxidative coupling of two alkinyl groups. X-Ray structure analysis of II shows that the unsaturated hydrocarbon unit forms a strictly planar ligand system which occupies two *cis*-positions in the octahedral complex cation. The formation of II from I sheds some light on the mechanism of dimerization of alkynes by transition-metal compounds.

Zusammenfassung

Die Reaktion äquimolarer Mengen von *cis*-[Os(C₂Ph)₂(PMe₃)₄] (I) und AgPF₆ ergibt die diamagnetische Verbindung [Os(η³-PhC₃=CHPh)(PMe₃)₄]PF₆ (II), die einen neuartigen C₄-Liganden enthält, der durch oxidative Kupplung von zwei Alkinylgruppen entstanden ist. Die Röntgenstrukturanalyse von II zeigt, dass die ungesättigte Kohlenwasserstoffeinheit ein streng planares Ligandensystem ist, das zwei *cis*-Positionen in dem oktaedrischen Komplexkation besetzt. Die Bildung von II aus I vermittelt eine Vorstellung über den Mechanismus der durch Übergangsmetallverbindungen bewirkten Dimerisierung von Alkinen.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktivität elektronenreicher Osmium(0)- und Osmium(II)-Komplexe [1,2] hatten wir beobachtet, dass die Einwirkung von AgPF₆ auf die Dihalogeno-Verbindungen [OsX₂(PMe₃)_{4-n}L_n] in glatter Reaktion zur Bildung der PF₆-Salze der entsprechenden paramagnetischen Osmium(III)-Kationen [OsX₂(PMe₃)_{4-n}L_n]⁺ führt [3,4]. Die Elektronenübertragung läuft der Spaltung der Os-X-Bindung hier offensichtlich den Rang ab.



* Dedicated to Professor F.G.A. Stone on the occasion of his 60th birthday on May 19th, 1985.

Nach dem Auffinden mehrerer Beispiele für diesen Reaktionstyp versuchten wir, den aus $\text{OsH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ und PhC_2H in ca. 80%iger Ausbeute erhältlichen Bis(alkinyl)osmium(II)-Komplex *cis*- $[\text{Os}(\text{C}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_4]$ (I) in analoger Weise mit AgPF_6 umzusetzen. Angesichts der Struktur der Verbindung I schien neben einer Oxidation auch eine Koordination des Ag^+ -Kations an eine (oder an beide) der Dreifachbindungen möglich, wie es nach Arbeiten von Bruce et al. [5] im Fall von Alkynylrhodium- und -iridium-Komplexen nachgewiesen ist.

Wie schon so oft, spielte uns auch hier die Natur einen Streich. Statt Oxidation oder Koordination fanden wir eine C–C-Verknüpfung und die Bildung eines Osmiumkomplexes mit einem neuartigen C_4 -Liganden, der ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem repräsentiert. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung und die Struktur dieser Verbindung und weist auf modellhafte Beziehungen zu bekannten Dimerisierungsreaktionen von Alkinen hin.

Ergebnisse

Bei der Einwirkung einer äquimolaren Menge AgPF_6 auf I findet eine quantitative Umsetzung statt. Ähnlich wie bei der Oxidation der Dihalogeno-Verbindungen [3,4] fällt auch hier elementares Silber aus. Die Reaktion von AgPF_6 mit I verläuft jedoch wesentlich langsamer als z.B. diejenige mit *trans*- $[\text{OsX}_2(\text{PMe}_3)_4]$, so dass erst nach 12–15-stündigem Rühren der Ausgangskomplex vollkommen verbraucht ist. In stehenden Lösungen wird das Silber so langsam und gleichmässig abgeschieden, dass es sich als blanker Spiegel an der Gefäßwand niederschlägt. Als metallorganisches Produkt wird ein Salz isoliert, dessen Elementaranalyse darauf hindeutet, dass lediglich das PF_6^- -Anion zu dem Ausgangsmolekül hinzugekommen ist. Eine Oxidation zu Os^{III} hat allerdings nicht stattgefunden, da der erhaltene Komplex II diamagnetisch ist und gut interpretierbare NMR-Spektren liefert. Auch die gelbe Farbe der Substanz spricht gegen eine Oxidation des Metalls.

Aus den NMR-Spektren von II (Tab. 1) ist zunächst zu erkennen, dass die $\text{Os}(\text{PMe}_3)_4$ -Einheit nach wie vor *cis*-disubstituiert ist, die beiden zusätzlichen Donorzentren jedoch nicht äquivalent sind. Der bei der Reaktion mit AgPF_6

TABELLE 1

^1H -, ^{31}P - UND ^{13}C -NMR-DATEN VON II (^1H : in CDCl_3 , TMS int.; ^{31}P : in CDCl_3 , 85% H_3PO_4 ext.; ^{13}C : in CDCl_3 , TMS ext.; δ in ppm; N und J in Hz; zur Numerierung der Liganden siehe Fig. 1)

	^1H	^{31}P	^{13}C ^c
$^1\text{PMe}_3$	1.20(vt) ^a N 6.4	– 46.08(dd) $J(^{1,4}\text{P}^2\text{P})$ 17.9 $J(^{1,4}\text{P}^3\text{P})$ 16.4	17.67(vt) N 32.1
$^2\text{PMe}_3$ ^b	1.93(d) ^a $J(\text{PH})$ 8.6	– 61.35(dt) $J(^2\text{P}^{1,4}\text{P})$ 17.9 $J(^2\text{P}^3\text{P})$ 8.9	26.06(d) $J(\text{PC})$ 32.5
$^3\text{PMe}_3$ ^b	1.86(d) ^a $J(\text{PH})$ 7.7	– 55.84(dt) $J(^3\text{P}^{1,4}\text{P})$ 16.4 $J(^3\text{P}^2\text{P})$ 8.9	24.38(d) $J(\text{PC})$ 35.6
C_6H_5	7.15–7.7(m)	–	125.8–138.2
CHPh	6.85(m) ^a	–	–

^a Nach ^{31}P -Entkopplung Singulett. ^b Zuordnung der Signale zu $^2\text{PMe}_3$ bzw. $^3\text{PMe}_3$ ist nicht gesichert.

^c Signale der Kohlenstoffatome C(1)–C(4) verschwinden im Untergrundrauschen.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (Grad) VON II

Os-P(1)	239.0(4)	P(1)-Os-P(2)	92.1(1)	Os-C(1)-C(2)	66.1(8)
Os-P(2)	235.0(3)	P(1)-Os-P(3)	91.7(1)	Os-C(1)-C(11)	143(1)
Os-P(3)	231.7(4)	P(1)-Os-P(4)	168.9(1)	Os-C(2)-C(1)	81.6(9)
Os-P(4)	240.1(4)	P(1)-Os-C(1)	88.8(3)	Os-C(2)-C(3)	69.0(8)
Os-C(1)	239(1)	P(1)-Os-C(2)	85.4(4)	Os-C(3)-C(2)	73.9(8)
Os-C(2)	221(1)	P(1)-Os-C(3)	84.6(4)	Os-C(3)-C(4)	154(1)
Os-C(3)	215(1)	P(2)-Os-P(3)	95.6(1)	C(1)-Os-C(2)	32.3(5)
C(1)-C(2)	129(2)	P(2)-Os-P(4)	98.0(1)	C(1)-Os-C(3)	69.4(5)
C(2)-C(3)	139(2)	P(2)-Os-C(1)	95.1(3)	C(1)-C(2)-C(3)	150(1)
C(3)-C(4)	132(2)	P(2)-Os-C(2)	127.3(4)	C(2)-Os-C(3)	37.1(5)
C(4)-C(5)	144(2)	P(2)-Os-C(3)	164.2(4)	C(2)-C(1)-C(11)	149(1)
C(1)-C(11)	139(2)	P(3)-Os-P(4)	92.0(1)	C(2)-C(3)-C(4)	132(1)
C(4)-H(1)	115	P(3)-Os-C(1)	169.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	129(1)
		P(3)-Os-C(2)	137.1(4)	C(3)-C(4)-H(1)	105
		P(3)-Os-C(3)	100.0(4)	C(5)-C(4)-H(1)	126
		P(4)-Os-C(1)	85.6(3)		
		P(4)-Os-C(2)	84.8(4)		
		P(4)-Os-C(3)	84.4(4)		

entstandene Ligand hat starke π -Akzeptor-Eigenschaften, was aus der Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der equatorialen Phosphanliganden bei δ 1.86 bzw. 1.93 ppm hervorgeht. Eine ähnlich starke Entschirmung dieser Protonen konnte bisher nur in den Verbindungen *trans-mer-OsCl₂(CO)(PMe₃)₃* und *all-trans-OsCl₂(PMe₃)₂[P(OMe)₃]₂* beobachtet werden [4]. Aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist ausserdem zu ersehen, dass die Phenylgruppen ebenfalls eine unterschiedliche magnetische Umgebung besitzen.

Da eine genaue Aussage über den Aufbau des Komplexes anhand der NMR-Daten jedoch nicht möglich war, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Fig. 1 gezeigt. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Phosphoratome der vier PMe_3 -Liganden befinden sich an den Ecken eines nahezu regulären Oktaeders, dessen P-Os-P-Winkel im Durchschnitt ca. 94° betragen. Die Abstände Os-P(1) und Os-P(4) sind signifikant grösser als die Abstände Os-P(2) und Os-P(3), was auf den *trans*-Effekt der Phosphane hinweist. Die verbleibende Kante des Oktaeders wird von einer Kette aus 3 Kohlenstoffatomen besetzt. An dem einen Ende dieser Kette (an C(1)) ist eine Phenylgruppe gebunden, während an dem anderen Ende (an C(3)) sich eine $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Einheit befindet. Das Proton dieser Gruppierung ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Multiplett bei δ 6.85 ppm zu erkennen.

Für die Interpretation der Bindungsverhältnisse des C_4 -Liganden ist zunächst die Feststellung wichtig, dass der Abstand C(3)-C(4) von 132(2) pm demjenigen einer normalen C=C-Doppelbindung entspricht. Der Abstand Os-C(3) von 215(1) pm weist auf eine Einfachbindung zwischen diesen Atomen hin [6]. Daraus folgt zwangsläufig, dass die Atome C(1) und C(2) durch eine Dreifachbindung verknüpft sind. Dieses π -System ist ähnlich wie ein Alkin an das Metall gebunden, was zu der in Grenzformel A angegebenen Bindungsbeschreibung führt. Als Folge des Elektronenabzugs aus der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung tritt eine Aufweitung des Abstands C(1)-C(2) auf 129(2) pm ein. Ähnliche Abstandswerte wurden schon mehrfach für

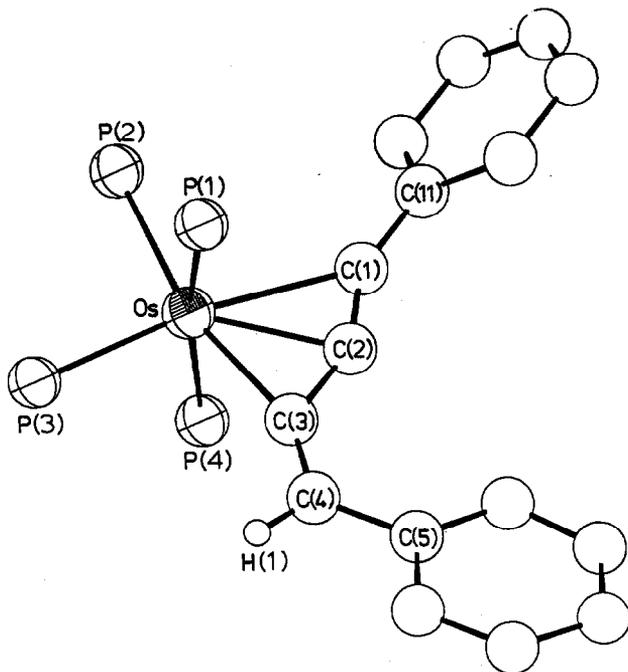
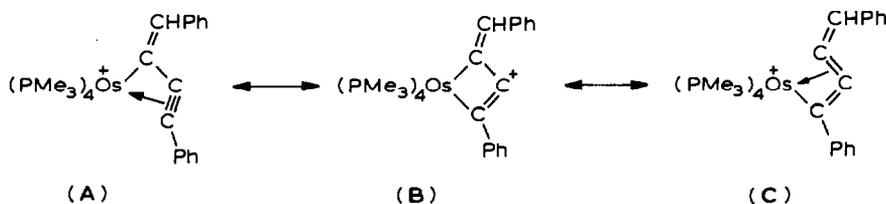


Fig. 1. Struktur des Kations von II.

π -gebundene Alkinliganden gefunden [7]. Als Beispiel seien die Platinkomplexe $\text{Pt}(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$ [8] und $[\text{HB}(\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_2)_3]\text{Pt}[\eta^2\text{-C}_2(\text{CF}_3)_2]\text{CH}_3$ [9] erwähnt, in denen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge 128 bzw. 129 pm beträgt.



Bemerkenswerterweise wird im IR-Spektrum von II keine Bande beobachtet, die eindeutig einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Dies deutet an, dass neben A wahrscheinlich auch die Grenzformeln B und C für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse wichtig sind. Die gegenüber einer Einfachbindung stark verkürzten Abstände $\text{C}(2)\text{-C}(3)$, $\text{C}(1)\text{-C}(11)$ und $\text{C}(4)\text{-C}(5)$ belegen in Übereinstimmung damit, dass die C_4 -Kette gemeinsam mit den beiden Phenylringen ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem bildet.

Bei der Koordination eines Alkins $\text{RC}_2\text{R}'$ wird im allgemeinen die lineare Anordnung $\text{R-C-C-R}'$ aufgehoben. Der Ligand wird an den C-Atomen der Dreifachbindung gewinkelt und die Reste R bzw. R' vom Metall weggebogen [7–9]. Sie stehen dadurch in *cis*-Stellung zueinander. In dem Komplex II wird im Gegensatz dazu durch die zusätzliche Koordination des Kohlenstoffatoms C(3) eine *trans*-Konfiguration der Substituenten an der Bindung $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ erzwungen. Gerade in

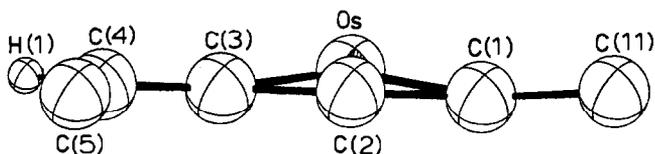
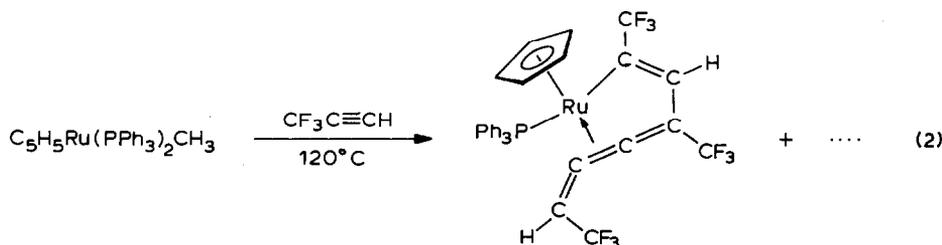


Fig. 2. Lage der Kohlenstoffkette C(5)–C(11) in der equatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexkations von II.

Anbetracht dieser Tatsache erscheint es bemerkenswert, dass die Winkel C(11)–C(1)–C(2) und C(1)–C(2)–C(3) fast identisch sind und mit 149(1) und 150(1)° Werte aufweisen, wie man sie auch in anderen Alkinmetall-Verbindungen findet [7–9]. Wie ungünstig dieser grosse Winkel insbesondere am Kohlenstoffatom C(2) ist, lässt sich an der starken Verzerrung am sp^2 -hybridisierten Nachbaratom C(3) und an dem ungewöhnlich grossen Abstand Os–C(1) ablesen.

Ein prägendes Merkmal der Struktur von II ist weiterhin die Planarität der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette C(5)–C(11). Sie wird durch Fig. 2 deutlich und belegt die Ausdehnung des π -Elektronensystems. In die Ebene C(5)–C(11) mit dem Osmiumatom lassen sich auch die Phosphoratome P(2) und P(3) einbeziehen, so dass die equatoriale Ebene des Oktaeders nahezu ideal ist. Der Winkel zwischen den Ebenen, welche die Atome Os, C(1), C(2) und Os, C(2), C(3) bilden, beträgt 2.4°.

Ein mit II vergleichbares Beispiel eines Komplexes, der als Ligand ein planares, konjugiertes π -Elektronensystem enthält, das über eine σ - und eine π -Bindung an das Metall gebunden ist, wurde kürzlich von Bruce und Mitarbeiter beschrieben [10]. In der Verbindung, deren Synthese und Struktur in Gl. 2 angegeben ist, liegen alle Kohlenstoffatome, auch die der CF_3 -Substituenten, mit dem Metall in einer Ebene. Der C–C-Abstand der π -gebundenen Doppelbindung ist nur geringfügig kleiner (136(2) pm) als der C(2)–C(3)-Abstand in II (139(2) pm), was die Einbeziehung dieser Bindung in die Konjugation der C_4 -Kette noch einmal unterstreicht.

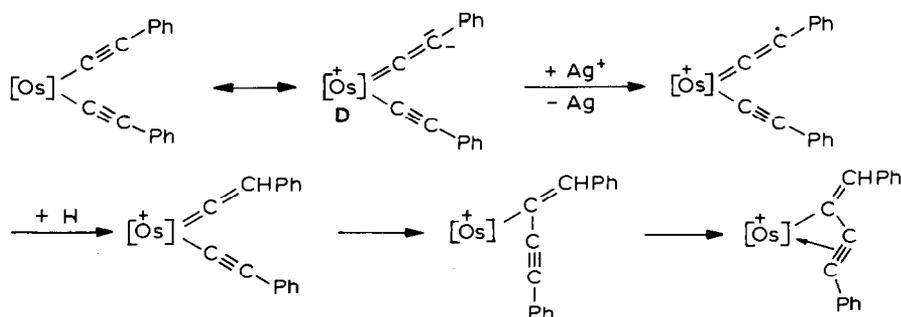


Eine Erklärung für den Bildungsmechanismus von II ergibt sich aus den Eigenschaften von Alkynyl-Übergangsmetallverbindungen. Vor allem bei der Koordination an elektronenreiche Metalle ist am β -Kohlenstoffatom des Alkynyl-Liganden eine erhebliche negative Partialladung lokalisiert, was durch die zwitterionische Grenzformel D in Schema 1 ausgedrückt werden kann. Als Folge einer solchen Ladungsverteilung sind Komplexe dieser Art von elektrophilen Substraten am β -Kohlenstoffatom leicht angreifbar, so dass sich Vinyliden-Metallverbindungen bilden. Dies stellt einen wichtigen Syntheseweg für Komplexe dieses Typs dar [11].

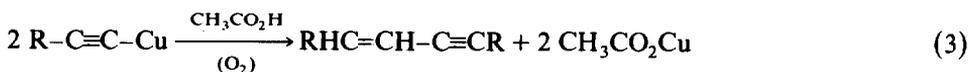
In analoger Weise könnte auch das Silberkation am β -Kohlenstoffatom des Alkynyl-Liganden angreifen und ein Elektron abstrahieren. Dadurch wird an dieser

Position ein Radikal erzeugt. Dieser Vorschlag könnte den langsamen Verlauf der Reaktion erklären, da es sich bei der Radikalbildung vermutlich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt und die Grenzformel **D** nur einen geringen Anteil an der Beschreibung der Elektronenverteilung hat. Die Bildung einer radikalischen Zwischenstufe lässt auch die merklichen Ausbeuteverluste verstehen, die offensichtlich auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen sind. Es ist anzunehmen, dass eine Absättigung des C-Radikals durch ein Wasserstoffatom aus dem Lösungsmittel unter intermediärer Bildung einer Vinyliden-Verbindung eintritt. Eine solche Reaktion ist in CH_2Cl_2 und THF – d.h. in den Solvenzien, in denen die Synthese von II durchgeführt wurde – durchaus möglich. Die ungewöhnliche Nachbarschaft von Vinyliden- und Alkynylgruppe am Metall führt dann zur Bildung der C_4 -Kette, die chelatartig an das Osmium gebunden ist.

SCHEMA 1. Vorschlag zum Bildungsmechanismus von II; $[\text{Os}] = \text{Os}(\text{PMe}_3)_4$.



Parallelen zu der bei der Bildung der C_4 -Kette in II stattfindenden C–C-Verknüpfung sind aus der organischen Chemie bekannt. So reagiert Acetylen z.B. in Gegenwart von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ zu Butenin $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ [12], welches das Grundgerüst des in II vorliegenden Kohlenwasserstoffs ist. Dabei wird möglicherweise intermediär eine Alkynyl-Kupferverbindung gebildet. Bei der Strauss-Reaktion (einer Variante der Glaser-Kupplung) geht man direkt von Kupferacetylen aus und wandelt diese durch Erhitzen mit Essigsäure in 1,4-disubstituierte Butenine um [13]. Für $\text{R} = \text{Ph}$ in Gl. 3 resultiert die C_4 -Verbindung, die – in Position 2 durch das $\text{Os}(\text{PMe}_3)_4$ -Fragment substituiert – in dem Komplex II vorliegt. 1,4-Diphenylbutenin ist auch aus Phenylacetylen und dem Wilkinson-Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ erhältlich, wobei die Wahl niedriger Reaktionstemperaturen (0 – 20°C) eine Polymerisation verhindert [14].



Als Resümee der vorliegenden Untersuchungen bleibt festzuhalten, dass die bei der Bildung von II am Osmium stattfindende Kupplung zweier Alkynylgruppen zu dem C_4 -Liganden $\text{PhHC}=\bar{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ als Modellstudie für die durch Metallverbindungen initiierte Dimerisierung von Alkinen zu Buteninen angesehen werden kann. Auslösender Schritt für die C–C-Verknüpfung ist wahrscheinlich ein Elektronentransfer, und zwar im vorliegenden Fall von einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zum oxidierenden Metall – ein Vorgang, der für die Bildung von C–C-Bindungen allgemeine Bedeutung besitzt [15].

Experimentelles

Darstellung des Komplexes II

Eine Lösung von 157 mg (0.23 mMol) *cis*-[Os(C₂Ph)₂(PMe₃)₄] (I) [3] in 5 ml CH₂Cl₂ wird unter N₂ bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 57.1 mg (0.23 mMol) AgPF₆ in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt und 15 h gerührt. Die trübe Reaktionslösung wird filtriert, das Filtrat auf ca. 2 ml eingengt und an Al₂O₃ (neutral, Akt.stufe III) mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und mit 5 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 124 mg (64%). (Gef.: C, 39.70; H, 5.66; Os, 22.25; C₂₈H₄₇F₆OsP₅, ber.: C, 39.91; H, 5.62; Os, 22.57%).

Röntgenstrukturanalyse von II

Durch Überschichten einer Aceton-Lösung von II mit Hexan wurden gelbe quaderförmige Kristalle erhalten. Ein Exemplar mit den Abmessungen 0.2 × 0.4 × 0.4 mm wurde in einem Markröhrchen unter N₂ montiert und röntgenographisch vermessen (Vierkreisdiffraktometer Syntex P₂₁, Mo-K_α, Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). Es resultierte eine orthorhombische Elementarzelle mit *a* 1784(2), *b* 1924(2), *c* 2031(2) pm, *V* 6970 × 10⁶ pm³; Raumgruppe *Pcab*, *Z* = 8, *d*(ber.) 1.61 g/cm³, *d*(exp.) 1.61 g/cm³. Es wurden 4638 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (5° ≤ 2θ ≤ 42°). Die Messdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (μ 41.6 cm⁻¹) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Die Phosphor-, Fluor- und Kohlenstoffatome sowie das Wasserstoffatom H(1) wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten; die restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen *R*₁ = 0.055 und *R*₂ = 0.044 für 3346 Strukturfaktoren (*F*_o > 3.0σ(*F*_o)) und 361 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51139, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie den Firmen BASF und DEGUSSA für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn C.P. Kneis sind wir für die ¹³C- und ³¹P-NMR-Messungen, Frau U. Neumann für Elementaranalysen sowie Herrn Prof. Dr. U. Schubert und Herrn Dr. Ch. Burschka für wertvolle Diskussionen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 116 (1983) 2074; 117 (1984) 161.
- 2 H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 932; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 927.
- 3 H. Werner und J. Gotzig, Organometallics, 2 (1983) 547.

- 4 H. Werner und J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 73.
- 5 O.M. Abu Salah, M.I. Bruce, M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 688; O.M. Abu Salah und M.I. Bruce, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 2639.
- 6 Siehe zum Beispiel: J.M. Waters und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3273; T. Behling, G.S. Girolami, G. Wilkinson, R.G. Somerville und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 877; E.D. Morrison, G.R. Steinmetz, G.L. Geoffroy, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4783.
- 7 S.D. Ittel und J.A. Ibers, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 55.
- 8 B.W. Davies und N.C. Payne, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 315.
- 9 B.W. Davies und N.C. Payne, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1843.
- 10 M.I. Bruce, R.C.F. Gardner, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, M. Welling und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 621.
- 11 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 60.
- 12 J.D. Roberts und M.C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry*, W.A. Benjamin Inc., New York 1964, S. 217.
- 13 L.F. Fieser und M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, Chapman and Hall Ltd., London 1961, S. 223.
- 14 R.J. Kern, *Chem. Commun.*, (1968) 706.
- 15 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 32 (1984) 436.