

DECARBOXYLIERUNG CYCLISCHER UND ACYCLISCHER DICARBOXYLATO-KOMPLEXE DES PLATINS

O.J. SCHERER[†], K. HUSSONG und G. WOLMERSHÄUSER

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Dezember 1984)

Summary

The interaction of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) with the dicarboxylic acids $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ ($n = 1-3$), phthalic acid and maleic acid gives the dicarboxylato complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}$ (II) ($n = 1-3$), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (III) and *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}(\text{O})\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OH})_2]$ (IV) in nearly quantitative yield. Thermal and photoinduced decarboxylation of III and IV yields the platina heterocycles $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (V) and $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}$ (VI) with a carbon-platinum σ -bond. Complex VI has been characterized by an X-ray crystal structure determination.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) mit den Dicarbonsäuren $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ ($n = 1-3$), Phthalsäure und Maleinsäure ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute die Dicarboxylato-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}$ (II) ($n = 1-3$), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (III) und *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}(\text{O})\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OH})_2]$ (IV). Die thermische und lichtinduzierte Decarboxylierung überführt III und IV in die Platina-Heterocyklen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}$ (V) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}$ (VI) mit Pt-C- σ -Bindung. VI wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

Die Aktivierung des Kohlendioxids [1] zählt zu den aktuellen Forschungsgebieten. Weniger intensiv untersucht ist die Decarboxylierung (CO_2 -Eliminierung) von Carboxylato-Komplexen, die zur Bildung von Element-Kohlenstoff- σ -Bindungen führen kann. Im Gegensatz zu den zahlreichen Beispielen aus der Chemie der Hauptgruppenelemente [2] ist die Bildung von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen durch thermische [3] oder lichtinduzierte [4] Decarboxylierung auf wenige Beispiele beschränkt.

TABELLE 1. IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE II-VI (ν in cm^{-1} , δ in ppm, J in Hz)

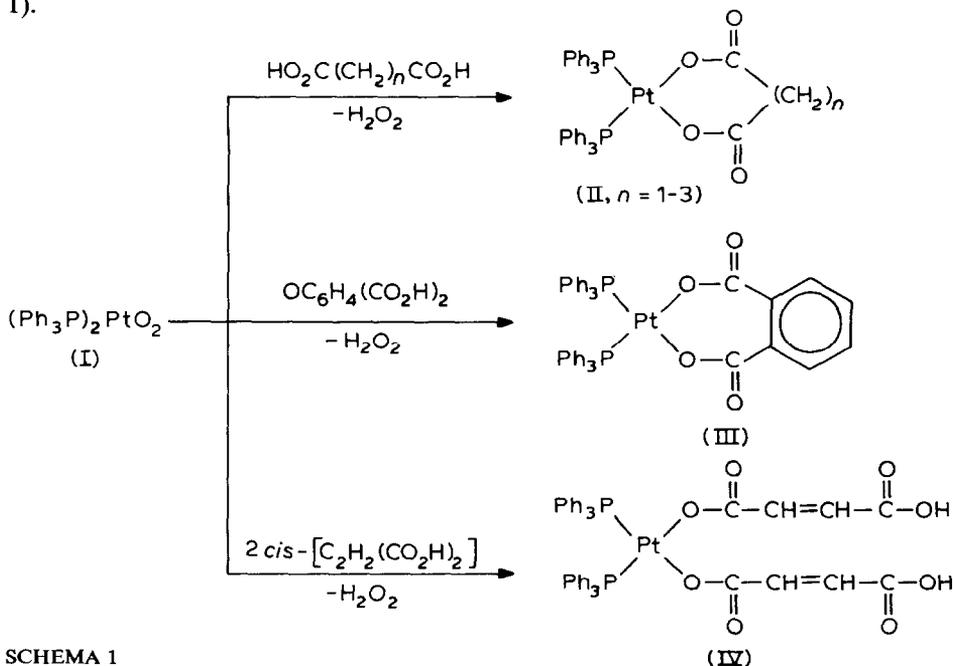
	$\nu(\text{C=O})^a$	$^1\text{H-NMR}^b$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^b$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^b$	$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{b,c}$ (Σ (MHz))
IIa $n=1$	1770	7.2-7.5(m, 30H, C_6H_5) 3.3(s, 2H, CH_2)	172.2(s, C=O)	7.9(s) $^1J(\text{PtP})$ 3760	443.0(t) (21.409481) $^1J(\text{PtP})$ 3770
IIb $n=2$	1740	7.1-7.7(m, 30H, C_6H_5) 1.2(s, 4H, CH_2)	177.9(s, C=O)	5.9(s) $^1J(\text{PtP})$ 3818	544.6(t) (21.411649) $^1J(\text{PtP})$ 3820
IIc $n=3$	1720	7.1-7.6(m, 30H, C_6H_5) 1.48(t, 4H, CH_2), $^3J(\text{HH})$ 7.1 1.21(q, 2H, CH_2)	178.5(s, C=O)	6.0(s) $^1J(\text{PtP})$ 3816	550.1(t) (21.411773) $^1J(\text{PtP})$ 3806
III	1690	7.0-8.0(m, 30, C_6H_5 , 2H, C_6H_4) 6.9(dd, 2H, C_6H_4) $^3J(\text{HH})$ 5.6, $^4J(\text{HH})$ 3.3	174.4(s, C=O)	4.7(s) $^1J(\text{PtP})$ 3775	477.0(t) (21.410208) $^1J(\text{PtP})$ 3775
IV	1685 1670 1630 $\nu(\text{C=C})$	12.3(s, COOH) 7.0-7.7(m, 30H, C_6H_5) 5.7(CH=CH, AB-System, $^3J(\text{HH})$ 12.8)	171.5(s, C=O) 164.9(s, COOH)	4.5(s) $^1J(\text{PtP})$ 3908	478.4(t) (21.410237) $^1J(\text{PtP})$ 3911
V	1625	7.0-8.0(m, 30H, C_6H_5 , 1H, C_6H_4) 6.9("t"), $^3J(\text{HH})$ 7.3 6.6("t"), $^3J(\text{HH})$ 7.2 6.4("t"), $^3J(\text{HH})$ 7.1	173.0(s, C=O)	15.5(d) O <i>trans</i> $^1J(\text{PtP})$ 4128 27.8(d) C <i>trans</i> $^1J(\text{PtP})$ 1977 $^2J(\text{PP})$ 15.1	108.6(dd) (21.402324) $^1J(\text{PtP})$ 4126, 1975
VI	1715 1655 $\nu(\text{C=C})$	7.0-8.0(m, 30H, C_6H_5) ABMX-Spinsystem H^a : 6.3, $^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 8.3 $^3J(\text{PH})$ 11.5; 9.3, $^2J(\text{PH})$ 60.3 H^b : 6.1, $^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 8.3 $^4J(\text{PH})$ 13.3; 2.4, $^3J(\text{PH})$ 39.9	187.4(s, C=O)	15.1(d) O <i>trans</i> $^1J(\text{PtP})$ 4088 25.0(d) C <i>trans</i> $^1J(\text{PtP})$ 1965 $^2J(\text{PP})$ 14.4	61.8(dd) (21.401322) $^1J(\text{PtP})$ 4090, 1953

^a KBr-Pressling. ^b In CD_2Cl_2 , 293 K, WP 200 (Bruker). ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR (TMS int.), ³¹P{¹H}-NMR 85% H_3PO_4 ext. ^c Standardfrequenz 21.4 MHz bei der Feldstärke, die der Protonenresonanz des TMS von 100 MHz entspricht.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ mit Dicarbonsäuren

In Analogie zur Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ (I) mit Ameisensäure, die in fast quantitativer Ausbeute zum Bis-Formiato-Komplex $\text{cis}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}(\text{O})\text{CH})_2]$ führt [5], ergibt dessen Umsetzung mit Dicarbonsäuren in ebenfalls ausgezeichneter Ausbeute die cyclischen und acyclischen Dicarboxylato-Komplexe II–IV (Schema 1).



SCHEMA 1

Die wichtigsten spektroskopischen Daten von II, III und IV sind in Tab. 1 zusammengestellt.

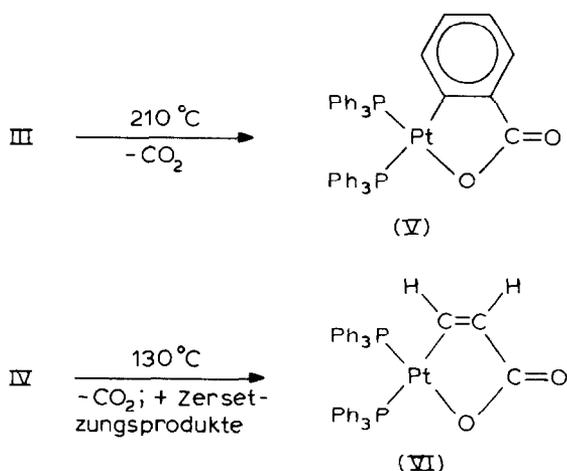
Thermische Decarboxylierung

Im Gegensatz zu III und IV ergibt die Substanzklasse II unter den bei III und IV gewählten Thermolysebedingungen (bei 130°C war noch keine Reaktion zu erkennen, beim weiteren Erwärmen bis 200°C trat Zersetzung unter teilweiser Bildung von Ph_3PO ein) keine isolierbaren Decarboxylierungsprodukte.

Das Platinaoxophthalid-Derivat V wurde bereits aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}$ durch thermische N_2 -Eliminierung dargestellt [6]. VI stellt den Grundkörper der Platinaoxacyclopentanone dar. Als weiteren Vertreter kennt man z. B. das auf ganz anderem Wege dargestellte $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cl}(\text{OC})\text{PtC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{O}]$ (VII) [7]. Tabelle 1 enthält ausgewählte spektroskopische Daten von V und VI.

Lichtinduzierte Decarboxylierung

Bekannt ist die lichtinduzierte (UV) CO_2 -Eliminierung beim Oxalato-Komplex



$(\text{Ph}_3\text{P})_2\overline{\text{Pt}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{O}}$, die wahrscheinlich $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ ergibt, das dann seinerseits Folgereaktionen eingeht [8]. Während die Substanzklasse II im Wellenlängenbereich von 254–300 nm (Philips HPK 125 W) nicht oder nur zu komplexen Substanzgemischen reagiert, lassen sich V und VI, wenngleich in geringen Ausbeuten, auch photochemisch darstellen (in beiden Fällen weisen ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen auf die Bildung zusätzlicher Verbindungen, die bislang nicht isoliert werden konnten, hin).

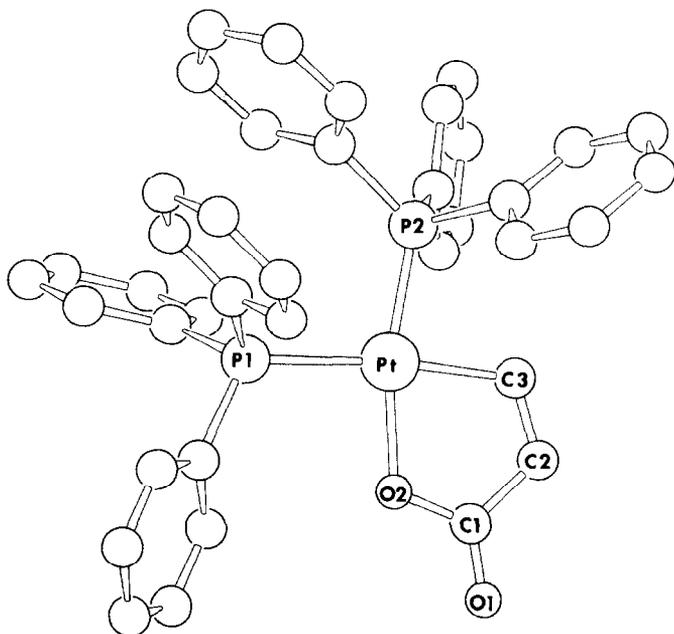
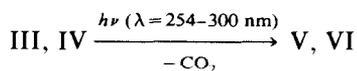


Fig. 1. Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\overline{\text{PtCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}}$ (VI) im Kristall.

TABELLE 2
 AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) VON VI

Pt–P(1)	2.341(4)	Pt–P(2)	2.224(4)
Pt–C(3)	2.031(14)	Pt–O(2)	2.061(10)
C(3)–C(2)	1.334(20)	C(2)–C(1)	1.470(23)
C(1)–O(1)	1.235(19)	C(1)–O(2)	1.318(18)
P(2)–Pt–P(1)	99.3(1)	C(3)–Pt–P(1)	173.2(5)
C(3)–Pt–P(2)	87.0(5)	O(2)–Pt–P(1)	93.5(3)
O(2)–Pt–P(2)	167.1(3)	O(2)–Pt–C(3)	80.2(5)
C(2)–C(3)–Pt	112.6(12)	C(1)–O(2)–Pt	114.9(10)
O(1)–C(1)–C(2)	124.1(16)	O(2)–C(1)–C(2)	113.7(15)
O(2)–C(1)–O(1)	122.2(17)	C(3)–C(2)–C(1)	118.5(15)

Winkelsumme: Pt 360.0, C(1) 360.0, Fünfring 539.9

Kristallstrukturanalyse des 1-Platina-2-oxa-cyclopent-4-en-3-ons (VI)

Figur 1 zeigt die Struktur im Kristall, Tab. 2 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel. Das quadratisch planare Platinatom (Winkelsumme 360.0°) ist Bestandteil eines ebenen Fünfringes (Winkelsumme 539.9°). Die Pt–P-Abstände liegen in dem Bereich, den man aufgrund des unterschiedlichen *trans*-Einflusses der Ring-Nachbaratome (Sauerstoff bzw. Kohlenstoff) erwartet. Abstände und Winkel der weiteren Bindungspartner des Fünfringes weisen nur geringfügige Unterschiede zum vergleichbaren $[(OC)ClPtC(CO_2Me)=C(Cl)C(O)O]^-$ auf [7].

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Schutzgas (Argon durchgeführt. $(Ph_3P)_2PtO_2$ (I) [9].

$(Ph_3P)_2PtO(O)CCH_2C(O)O$ (IIa). In einem Zentrifugenglas gibt man bei Raumtemperatur und kräftigem Rühren zu 80 mg (0.107 mmol) I eine Lösung von 12.0 mg (0.115 mmol) Malonsäure in 7 ml THF. Die gelbe Suspension klärt rasch auf. Nach ca. 2 min bildet sich ein farbloser Niederschlag. Man rührt noch 30 min weiter, zentrifugiert, dekantiert, wäscht den Niederschlag zweimal mit 2 ml Pentan und trocknet im Ölpumpenvakuum. Ausbeute 79.8 mg (96%). Gef.: C, 56.60; H, 3.97. $C_{39}H_{32}O_4P_2Pt$ ber.: C, 57.01; H, 3.93%.

$(Ph_3P)_2PtO(O)C(CH_2)_2C(O)O$ (IIb). 206.8 mg (0.275 mmol) I, 32.6 mg (0.276 mmol) Bernsteinsäure, 5 ml THF. Versuchsdurchführung wie bei IIa. Zweimal mit je 4 ml Pentan gewaschen. Ausbeute 218 mg (94%). Gef.: C, 56.40; H, 4.02. $C_{40}H_{34}O_4P_2Pt$ ber.: C, 57.49; H, 4.10%.

$(Ph_3P)_2PtO(O)C(CH_2)_3C(O)O$ (IIc). 104.75 mg (0.14 mmol) I in 1 ml CH_2Cl_2 , 18.78 mg (0.142 mmol) Glutarsäure in 2 ml THF. Versuchsdurchführung wie bei IIa. Ausbeute 111.6 mg (94%). Gef.: C, 57.00; H, 4.32. $C_{41}H_{36}O_4P_2Pt$ ber.: C, 57.95; H, 4.27%.

$(Ph_3P)_2PtO(O)CC_6H_4C(O)O$ (III). 119.5 mg (0.159 mmol) I, 28 mg (0.168 mmol) Phthalsäure, 9 ml THF. Versuchsdurchführung wie bei IIa (60 min weitergerührt). Ausbeute 136.8 mg (97%). Gef.: 59.60; H, 4.04. $C_{44}H_{34}O_4P_2Pt$ ber.: C, 59.79; H, 3.88%.

TABELLE 3

LAGEPARAMETER DER ATOME UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE THERMISCHE PARAMETER VON VI ($\text{\AA}^2 \times 10^3$); U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pt	0.0313(1)	0.0861(1)	0.1678(1)	34(1)
P(1)	0.2455(3)	0.0714(2)	0.1338(2)	36(2)
C(12)	0.4425(9)	0.1930(6)	0.1185(4)	53(10)
C(13)	0.4957(9)	0.2640(6)	0.0916(4)	61(11)
C(14)	0.4255(9)	0.3056(6)	0.0460(4)	76(14)
C(15)	0.3022(9)	0.2763(6)	0.0273(4)	80(14)
C(16)	0.2490(9)	0.2053(6)	0.0542(4)	69(12)
C(11)	0.3191(9)	0.1637(6)	0.0998(4)	40(8)
C(22)	0.3800(8)	-0.0341(7)	0.0549(4)	51(10)
C(23)	0.3850(8)	-0.0940(7)	0.0094(4)	66(11)
C(24)	0.2690(8)	-0.1255(7)	-0.0164(4)	69(12)
C(25)	0.1480(8)	-0.0972(7)	0.0034(4)	65(12)
C(26)	0.1430(8)	-0.0373(7)	0.0490(4)	49(10)
C(21)	0.2590(8)	-0.0058(7)	0.0748(4)	43(9)
C(32)	0.3580(9)	0.1057(6)	0.2414(4)	56(11)
C(33)	0.4464(9)	0.0977(6)	0.2899(4)	76(13)
C(34)	0.5379(9)	0.0326(6)	0.2909(4)	73(13)
C(35)	0.5411(9)	-0.0245(6)	0.2435(4)	64(12)
C(36)	0.4527(9)	-0.0165(6)	0.1951(4)	55(10)
C(31)	0.3611(9)	0.0486(6)	0.1940(4)	36(8)
P(2)	0.0132(4)	-0.0349(2)	0.2168(2)	37(2)
C(42)	0.2142(11)	-0.1161(6)	0.2830(4)	54(10)
C(43)	0.3215(11)	-0.1700(6)	0.2898(4)	63(12)
C(44)	0.3634(11)	-0.2170(6)	0.2410(4)	61(12)
C(45)	0.2981(11)	-0.2101(6)	0.1855(4)	58(11)
C(46)	0.1908(11)	-0.1562(6)	0.1787(4)	55(11)
C(41)	0.1489(11)	-0.1092(6)	0.2275(4)	41(9)
C(52)	-0.1868(10)	-0.0721(5)	0.1339(5)	59(11)
C(53)	-0.2818(10)	-0.1229(5)	0.1061(5)	63(11)
C(54)	-0.3015(10)	-0.2046(5)	0.1266(5)	80(14)
C(55)	-0.2262(10)	-0.2355(5)	0.1748(5)	79(14)
C(56)	-0.1313(10)	-0.1847(5)	0.2026(5)	61(11)
C(51)	-0.1115(10)	-0.1030(5)	0.1821(5)	40(9)
C(62)	-0.1332(9)	-0.0576(5)	0.3222(4)	48(9)
C(63)	-0.1674(9)	-0.0359(5)	0.3804(4)	49(10)
C(64)	-0.1044(9)	0.0308(5)	0.4097(4)	70(13)
C(65)	-0.0072(9)	0.0759(5)	0.3806(4)	84(14)
C(66)	0.0270(9)	0.0542(5)	0.3224(4)	61(11)
C(61)	-0.0360(9)	-0.0125(5)	0.2932(4)	39(9)
C(1)	-0.1080(16)	0.2383(11)	0.1384(8)	55(11)
C(2)	-0.1938(15)	0.1886(11)	0.1767(8)	54(10)
C(3)	-0.1519(15)	0.1136(10)	0.1958(6)	42(9)
O(1)	-0.1378(14)	0.3075(8)	0.1170(7)	94(11)
O(2)	0.0042(10)	0.2011(6)	0.1270(5)	49(6)

cis-[(Ph_3P)₂Pt(O(O)CCH=CHC(O)OH)₂] (IV). 148.5 mg (0.198 mmol) I, 46.2 mg (0.4 mmol) Maleinsäure, 5 ml THF. Versuchsdurchführung wie bei IIa. Ausbeute 169.5 mg (91%). Gef.: C, 55.10; H, 3.80. C₄₄H₃₆O₈P₂Pt ber.: C, 55.64; H, 3.82%.

(Ph_3P)₂PtC₈H₄C(O)O (V) durch Thermolyse von III. 61.48 mg (0.07 mmol) III

werden in einem Schlenkrohr im Vakuum auf 210°C (Ölbadtemperatur) solange erhitzt, bis eine homogene Schmelze entsteht. Das abgekühlte Rohprodukt wird in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst bei -30°C auskristallisiert. Nach dem Abpipettieren werden die farblosen Kristalle dreimal mit je 0.5 ml kaltem (0°C) CH₂Cl₂ gewaschen. Ausbeute 54.1 mg (92%). Gef.: C, 60.80; H, 4.14. C₄₃H₃₄O₂P₂Pt ber.: C, 61.50; H, 4.08%.

(Ph₃P)₂PtCH=CHC(O)O (VI) durch Thermolyse von IV. 169.5 mg (0.18 mmol) IV, 130°C. Versuchsdurchführung wie bei V. Ausbeute 112.7 mg (79%). Gef.: C, 59.00; H, 4.04. C₃₉H₃₂O₂P₂Pt ber.: C, 59.32; H, 4.08%.

Photochemische Darstellung von V

108.0 mg (0.122 mmol) III, gelöst in 50 ml Toluol, werden bei 10°C in einer Quarzglasapparatur (Hg-Hochdrucklampe, Philips, HPK 125 W) 90 min bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus 4 ml CH₂Cl₂ umkristallisiert (-20°C). Ausbeute 8.4 mg (8.2%) V, das mit dem durch Thermolyse dargestellten Produkt NMR-spektroskopisch identisch ist.

Photochemische Darstellung von VI

76.7 mg (0.081 mmol) IV, 50 ml CH₃CN, 100 min Bestrahlung. Versuchsdurchführung wie bei V. Ausbeute 16.2 mg (25.4%) VI, das mit dem durch Thermolyse dargestellten Produkt NMR-spektroskopisch identisch ist.

Röntgenstrukturanalyse von VI *

Die röntgenographische Untersuchung wurde an einem ca. 0.2 × 0.15 × 0.12 mm grossen Kristall auf einem CAD 4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius durchgeführt (Mo-K_α, λ 0.71073 Å). Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2_{1/n}, a 10.192(2), b 15.925(1), c 22.284(3) Å, β 91.42(2)°, V 3615.5(9) Å³, Z = 4, d_{ber.} 1.45 g/cm³.

Die Zellkonstanten wurden aus den θ-Werten von 20 zentrierten Reflexen im Bereich 18.4 ≤ 2θ ≤ 41.0° errechnet. Die Intensitätsmessung (θ-2θ-scans) ergab 5239 unabhängige Reflexe, von denen 4090 als beobachtet (I ≥ 2σ(I)) eingestuft wurden. Zur empirischen Absorptionskorrektur (μ 38.24 cm⁻¹) wurden die ψ-Kurven von 5 Reflexen mit hohen χ-Werten herangezogen.

Die Lösung der Struktur erfolgte über Patterson, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Phenylringe wurden als starre reguläre Sechsecke behandelt (C-C-Abstand 1.395 Å); die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und nicht verfeinert. Für sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt (Parameteranzahl 332). Nach Verfeinerung (max. shift/error: 0.15 im letzten Cyclus) wurden folgende R-Werte erhalten: R = 0.057; R_w = [Σw|F₀ - |F_c||²/Σw|F₀|²]^{1/2} = 0.075 (w = (σ²(F) + 0.001F²)⁻¹). Eine verbleibende Restelektronendichte von ca. 1.5 e Å⁻³ ist auf eingebautes Lösungsmittel zurückzuführen (kürzeste Kontakte zu Protonen der Phenylringe ca. 2.85 Å). Eine Verfeinerung dieser Positionen war allerdings nicht erfolgreich.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS 51161, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 Neue Übersichten: D.J. Darensbourg und R.A. Kudoroski, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 129; D.A. Palmer und R. Van Eldik, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 651.
- 2 Z.B.G.B. Deacon, *Organomet. Chem. Rev.*, A5 (1970) 355.
- 3 Z.B.G.B. Deacon, S.J. Faulks und I.L. Grayson, *Trans. Met. Chem.*, 3 (1978) 317.
- 4 Z.B.A.L. Poznyak, V.I. Pavlovski, E.B. Chuklanova, T.N. Polynova und M.A. Porai-Koshits, *Monatsh. Chem.*, 113 (1982) 561.
- 5 O.J. Scherer, H. Jungmann und K. Hussong, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) C1.
- 6 C.D. Cook und G.S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1464.
- 7 F. Canziani, L. Garlaschelli, M.C. Malatesta und A. Albinati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2395.
- 8 D.M. Blake und C.J. Nyman, *Chem. Commun.*, (1969) 483.
- 9 C.J. Nyman, C.E. Wymore und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 561.