

## PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL-ORGANYL-KOMPLEXEN MIT OLEFINEN

### II \*. DIE UMSETZUNG VON PENTACARBONYL-PHENYL-MANGAN MIT 6,6-DIMETHYL- UND 6,6-DIPHENYLFULVEN

CORNELIUS G. KREITER\* und WOLFGANG LIPPS

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

(Eingegangen den 16. März 1983)

#### Summary

$C_6H_5Mn(CO)_5$  (I) reacts photochemically with 6,6-dimethyl- or 6,6-diphenylfulvene (II, III) to labile  $C_6H_5(CO)_4Mn(\eta^2\text{-fulvene})$  complexes. These rearrange thermally by insertion of the two ring double bonds of the fulvenes into the Mn– $C_6H_5$  bond to 1,2- and 1,3-substituted  $(CO)_4Mn(\eta\text{-3-cyclopenten-5-yl})$  complexes (IV–VII) which were separated by HPLC. The formation of the 1,3-substituted isomers V and VII is accompanied by a 1,5-H shift. V and VII readily lose one CO at room temperature and further rearrange to 1,3-disubstituted  $(CO)_3Mn(\eta\text{-cyclopentadienyl})$  (VIII, IX). The latter are also formed by thermal reactions of I with II, or III, respectively. The structures of the isolated complexes IV–IX were elucidated by IR,  $^1H$  NMR and mass spectroscopy.

#### Zusammenfassung

$C_6H_5Mn(CO)_5$  (I) reagiert mit 6,6-Dimethyl- oder 6,6-Diphenylfulven (II, III) photochemisch zu labilen  $C_6H_5(CO)_4Mn(\eta^2\text{-fulven})$ -Komplexen. Diese lagern sich thermisch durch Insertion der beiden Doppelbindungen des Fünfrings in die Mn– $C_6H_5$ -Bindung zu 1,2- und 1,3-substituierten  $(CO)_4Mn(\eta\text{-3-cyclopenten-5-yl})$ -Komplexen (IV–VII) um, die durch HPLC aufgetrennt wurden. Die Entstehung der 1,3-substituierten Isomeren V und VII ist von einer 1,5-H-Verschiebung begleitet. V und VII verlieren bei Raumtemperatur leicht ein CO und lagern sich weiter in 1,3-disubstituierte  $(CO)_3Mn(\eta\text{-cyclopentadienyle})$  (VIII, IX) um. Die Letzteren bilden sich auch bei der thermischen Umsetzung von I mit II oder III. Die Strukturen der isolierten Komplexe IV–IX wurden durch IR-,  $^1H$ - und Massenspektroskopie ermittelt.

---

\* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

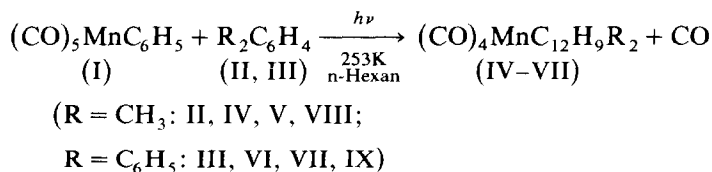
## Einführung

Decacarbonyl-dimangan und Pentacarbonyl-organyl-mangan reagieren photochemisch mit acyclischen konjugierten Dienen zu Tetracarbonyl- $\eta^3$ -enyl-mangan-Komplexen [1–3]. Die Frage, ob bevorzugt *s-cis*- oder *s-trans*-Diene in eine Mn–C-Bindung inseriert werden, sollte durch Verwendung 6,6-disubstituierter Fulvene als Dien-Komponente, in denen sowohl *s-cis*- als auch *s-trans*-Diensysteme fixiert sind, geklärt werden. Als Ausweichreaktion war weiterhin die Bildung substituierter Cyclopentadienyl-Liganden durch Übertragung des Organylrestes vom Mangan auf C(6) des Fulvens zu erwarten.

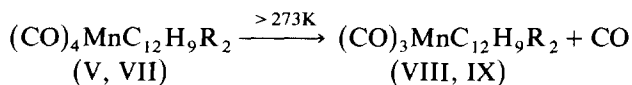
## Präparative Ergebnisse

Als Komponenten wurden Pentacarbonyl-phenyl-mangan (I) und 6,6-Dimethylfulven (II) sowie 6,6-Diphenylfulven (III) in *n*-Hexan photochemisch umgesetzt. Die Reaktion wird zweckmässig anhand der  $\nu(\text{CO})$ -Banden von I und der entstehenden Produkte IR-spektroskopisch verfolgt.

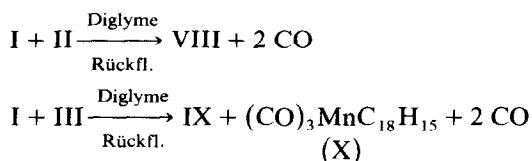
Nach Vorreinigung des Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt die Auftrennung durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie an Silicagel.



Es fallen jeweils zwei Tetracarbonylkomplexe IV, V bzw. VI, VII gleicher Zusammensetzung an. Die Ausbeuten an V und VII sinken ab, wenn die Reaktionsgemische vor der HPLC-Trennung nur über Filterflocken filtriert werden. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheint die Bildung von V und VII aus Zwischenprodukten zu katalysieren. Die Komplexe V und VII verlieren oberhalb 273 K einen CO-Liganden und gehen in die Tricarbonyl-Komplexe VIII und IX über.



Die thermische Umsetzung von I mit II bzw. III in Diglyme oder Methylcyclohexan liefert als Hauptprodukt ebenfalls VIII und IX. Zusätzlich fällt ein weiterer Tricarbonyl-Komplex X an.



VIII ist eine rote, destillierbare Flüssigkeit, IX und X bilden farblose bzw. gelbliche Kristalle.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND CO-KRAFTKONSTANTEN ( $\text{Nm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE IV–X. MESSUNGEN AN *n*-HEXAN-LÖSUNGEN

	$A_1^{(1)}$	$B_1$	$A_1^{(2)}$	$B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_i$
IV	2056	1981	1970	1951	1564	1635	25
V	2057	1984	1967	1954	1557	1639	25
VI	2061	1994	1975	1954	1569	1651	23
VII	2062	1995	1975	1956	1619	1627	26
	$A^{(1)}$	$A''$	$A^{(2)}$				
VIII	2020	1946	1940		1557	1570	41
IX	2024	1951	1940		1555	1575	42
X	2027	1950	1940		1557	1579	43

### IR-Spektren

Die Tetracarbonyl-Komplexe IV–VII zeigen je vier  $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechend *cis*-disubstituierten oktaedrischen  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen [4,5]. Drei gleichintensive Banden werden für VIII–X erhalten, die typisch für faciale  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen sind [6]. Die näherungsweise Berechnung der CO-Kraftkonstanten [7] erfolgte unter der Annahme lokaler  $\text{C}_{2v}$ - bzw.  $\text{C}_3$ -Symmetrie (Tab. 1).

### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von IV und VI, V und VII sowie VIII und IX zeigen jeweils nur substituentenbedingte Unterschiede. Das Spektrum von IV besteht aus 7

TABELLE 2

$^1\text{H}$ -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (in  $\delta(\text{ppm})$  rel. i. TMS) DER RINGSUBSTITUIERTEN TETRACARBONYL- $\eta$ -(3-CYCLOPENTEN-5-YL)-MANGAN- (IV–VII) UND TRICARBONYL- $\eta$ -CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-KOMPLEXE (VIII–X). In Klammern Signalbezeichnung in alphabetischer Reihenfolge nach den chemischen Verschiebungen, ungefähre Signalformen (*s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett) und relative Intensitäten

Komplex	2,2'	3	4	5	R	Lösungsmittel
IV	3.20(c,m,1) 7.20(g,m,5)	3.26(e,m,1)	6.65(f,q,1)	3.21(d,m,1)	1.95(b,s,3) 1.25(a,s,3)	$\text{C}_6\text{D}_6$
V	2.80(c,dd,1) 3.00(d,dd,1)	7.06(g,m,5)	6.45(f,m,1)	3.72(e,d,1)	1.73(b,s,3) 1.22(a,s,3)	$\text{C}_7\text{D}_8$
VI	3.47(b,m,1) 7.20(e,m,5)	3.99(c,m,1)	6.41(d,q,1)	3.44(a,m,1)	7.20(e,m,10)	$\text{C}_6\text{D}_6$
VII	3.08(a,dd,1) 3.75(b,dd,1)	7.25(e,m,5)	7.15(d,m,1)	5.20(c,d,1)	7.25(e,m,10)	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
VIII	4.73(e,t,1)	7.10(f,m,5)	4.13(c,dd,1)	4.50(d,dd,1)	0.92(a,d,6) 2.28(b,m,1)	$\text{C}_6\text{D}_6$
IX	5.60(d,t,1)	7.30(e,m,5)	5.01(a,dd,1)	5.58(c,dd,1)	7.30(e,m,10) 5.18(b,s,1)	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
X	4.12(b,t,1)	3.86(a,t,1)	3.86(a,t,1)	4.12(b,t,1)	7.10(d,m,10) 4.82(c,s,1)	$\text{C}_6\text{D}_6$

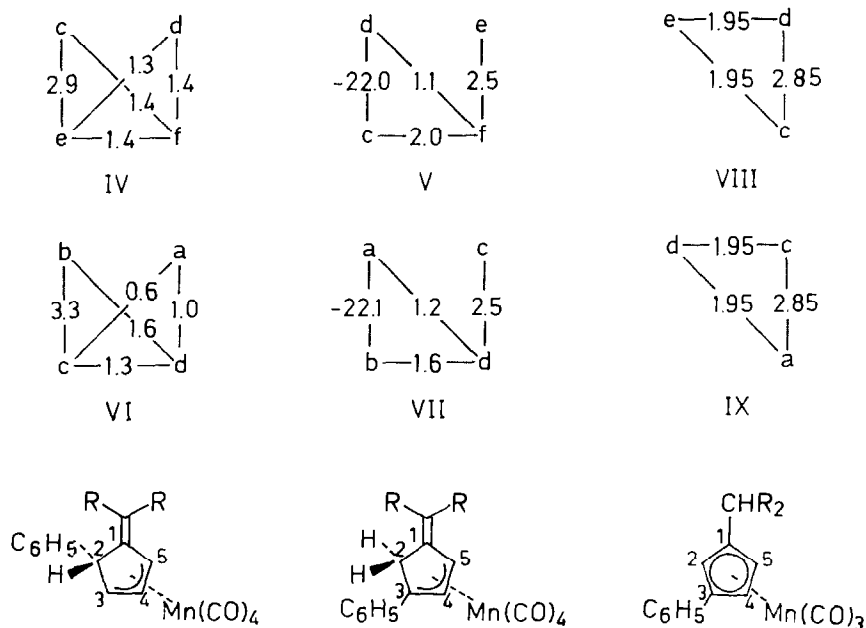


Fig. 1.  $\delta$ - $J$ -Diagramme der Komplexe IV–IX. Signalbezeichnung gemäss Tab. 2. Kopplungskonstanten in Hz.

Signalen (Tab. 2). Neben einem Phenylmultipllett und zwei Methylsingulets tritt ein ABCX-Spinsystem auf, welches durch Homo-Entkopplungsexperimente und Simulation [8] vollständig analysiert werden kann. Ein recht ähnliches ABCX-System zeigt auch VI sowie ein Multipllett, welches intensitätsmässig drei Phenylresten entspricht. Die Kopplungskonstanten der beiden ABCX-Systeme liegen zwischen 1.3 bis 2.9 Hz (Fig. 1) und sind typisch für  $^3J$ - und  $^4J$ -Kopplungen von Fünfringprotonen.

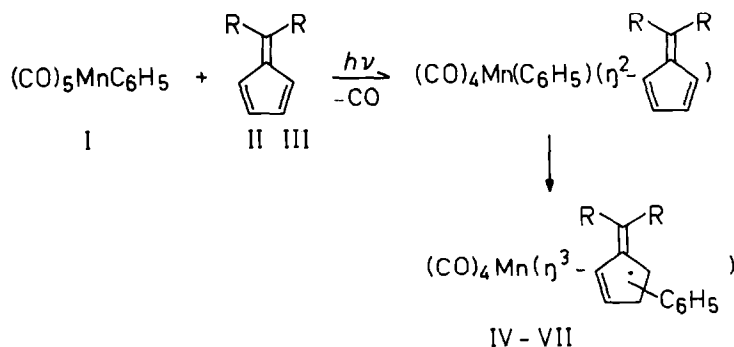
Wie IV zeigt auch V zwei Methylsingulets und ein Phenylmultipllett. Die vier restlichen Signale bilden ein ABMX-System, wobei zwischen A und B eine Kopplung von  $-22.0$  Hz wirksam ist, ansonsten sind wiederum nur kleine Kopplungskonstanten zu vermerken. Bei VII überlagern die Phenylsignale den X-Teil des ABMX-Systems, trotzdem liefern die anderen drei Signale alle Kopplungskonstanten des Systems (Fig. 1)

Die Spektren von VII und IX entsprechen im Erscheinungsbild 1,3-disubstituierten  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Verbindungen [9–12]. Bei VII sind die typischen Signale eines Isopropyl-Restes und einer Phenylgruppe zu erkennen. Analog ordnen wir bei VIII das Singulett mit  $\delta$  5.18 ppm dem Proton eines Diphenylmethan-Substituenten zu. Die Protonensignale von X lassen sich plausibel zwei Phenylresten, einem Methinproton und einem AA'XX'-System, wie es bei monosubstituierten  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Verbindungen auftritt, zuordnen.

## Diskussion

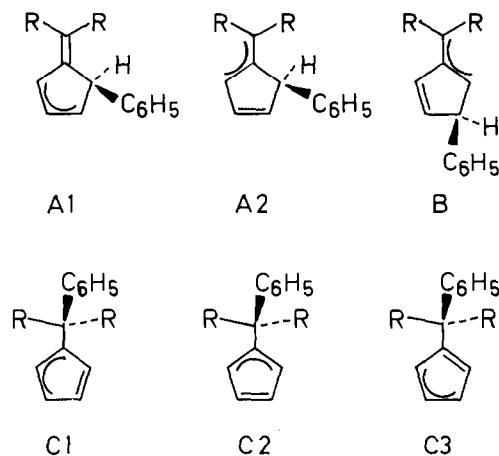
Die photochemische Reaktion von  $(\text{CO})_5\text{MnC}_6\text{H}_5$  (I) mit den Fulvenen II und III ergibt die um ein CO ärmeren Additionsprodukte IV–VII. Zwei Reaktionsmöglich-

keiten müssen in Betracht gezogen werden: 1. Die Entstehung von  $\eta^2$ -Fulven-Komplexen. 2. Die Bildung von  $\eta^3$ -Enyl-Komplexen durch Insertion des Fulvens in die Mn-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung.



Bei der Umsetzung von I mit III weisen die IR-Spektren der Reaktionsmischung nach der Bestrahlung auf die Bildung eines nicht isolierbaren  $\eta^2$ -Fulven-Komplexes hin, der sich erst bei der Aufarbeitung in die stabileren  $\eta^3$ -Enyl-Komplexe VI und VII umlagert.

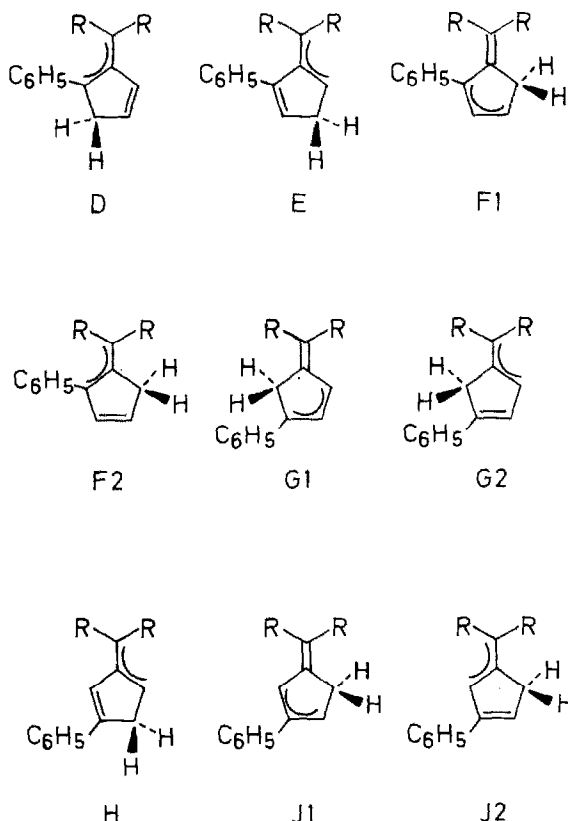
Die Reaktion von I mit II liefert direkt die  $\eta^3$ -Enyl-Komplexe IV und V. Die Annahme eines labilen  $\eta^2$ -Fulven-Komplexes als Zwischenstufe liegt nahe. Die <sup>1</sup>H-NMR-Parameter von IV und VI beweisen den Erhalt des Fulvengerüsts. Durch Phenylübertragung in 1-, 2- oder 6-Stellung entsteht aus zwei der drei gekreuzt konjugierten Doppelbindungen eine Enyleinheit. Insgesamt sind sechs strukturelle Varianten A1-C3 denkbar.



C1-C3 können mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden, da sie durch CO-Abspaltung in die energetisch günstigen ringsubstituierten Tricarbonyl- $\eta$ -cyclopentadienyl-mangan-Komplexe übergehen sollten. Bei IV (VI) findet man nur ein Protonensignal im Olefinbereich. In diesem Bereich können neben olefinischen Protonen auch die Signale zentraler Enylprotonen erwartet werden. Nur A1 lässt sich mit den Spektren von IV (VI) vereinbaren. Für A2, B, C2 und C3 wären zwei, für C1 drei Protonensignale bei tieferen Feldern zu fordern.

Schreibt man die Signale f von IV und d von VI dem zentralen Enylproton H(4) zu, so können auf Grund der  $\delta$ -J-Diagramme (Fig. 1) auch die übrigen Signale zugeordnet werden. Hierbei wird die Annahme zugrundegelegt, dass  $^3J$ -Kopplungskonstanten grösser als  $^4J$ -Kopplungen sind. In beiden Komplexen ist  $^4J_{2,5}$  mit  $< 0.1$  Hz viel kleiner als  $^4J_{2,4}$  und  $^4J_{3,5}$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V (VII) zeichnet sich durch ein AB-System mit sehr grosser Kopplungskonstante aus, die eine  $sp^3$ -Methylengruppe anzeigt [13]. Die übrigen Spin-Spin-Wechselwirkungen (Fig. 1) sind wiederum für Fünfringprotonen typisch [12,14]. Hieraus folgt, dass in V (VII) neben der Phenylübertragung auf das Fulven eine Protonenwanderung erfolgt sein muss. Wiederum sind mehrere Konstitutionsmöglichkeiten mit dem Phenylrest in 1- oder 2-Stellung gegeben.



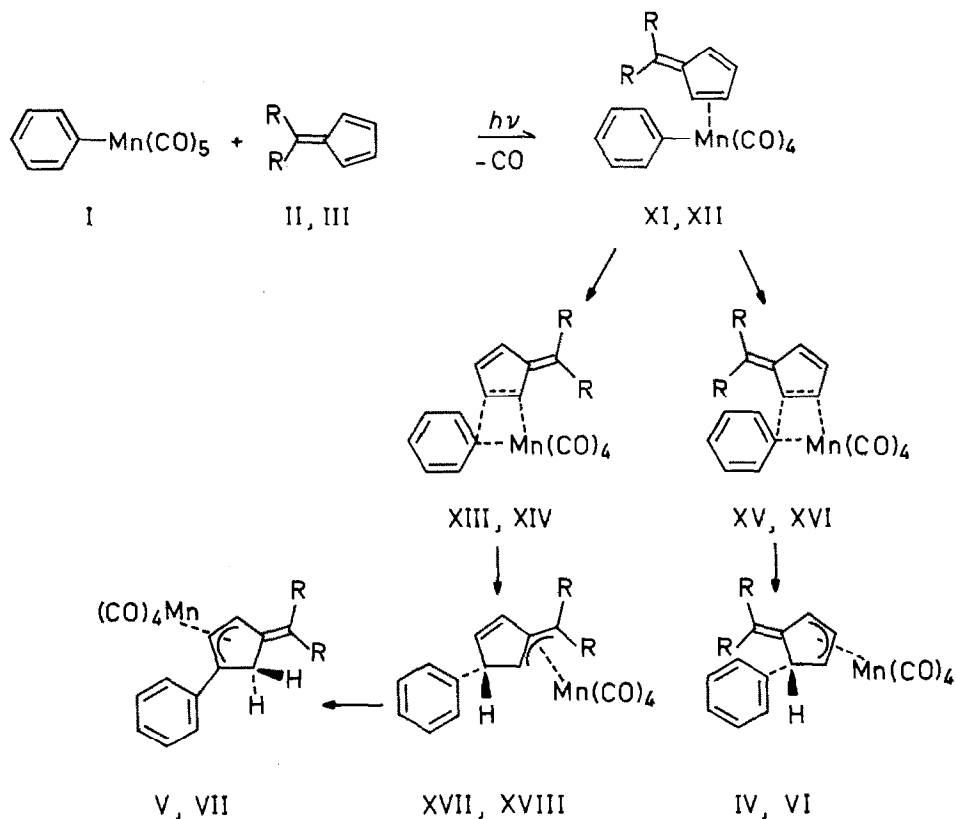
Da V (VII) nur ein Fünfringproton im Tieffeldbereich zeigt, entfallen D, F2 und J1 als mögliche Ligandstrukturen. Das  $\delta$ -J-Diagramm von V (VII) (Fig. 1) weist praktisch keine Kopplung zwischen den Methylenprotonen c,d (a,b) und e (c) auf. Damit scheidet E, F1 und H aus. Andererseits schliesst die Kopplung von e (c) mit f (d) J2 aus. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten G1 und G2 ist allerdings auf Grund spektroskopischer Daten nicht möglich. Da bei G2 mit einer grösseren sterischen Hinderung des Enylsystems gerechnet werden muss, favorisieren wir G1 als Ligandkonstitution für V (VII).

Schon bei geringer thermischer Belastung spaltet V (VII) CO ab, ein Methylen-

proton wandert in die 6-Position und ein stabiler Tricarbonyl- $\eta$ -cyclopentadienyl-mangan-Komplex VIII (IX) fällt an.

VIII und IX entstehen auch direkt aus I und II bzw. III durch thermische Umsetzung. Im Falle von I und III wird ein weiterer Komplex X isoliert. Die Protonensignale von VIII (IX) zeigen einen 1,3-disubstituierten  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Liganden mit einer Phenyl- und einer iso-Propylgruppe (Diphenylmethylgruppe) an. X besitzt einen monosubstituierten  $\eta$ -Cyclopentadienylring mit einem Diphenylmethylrest.

Aus der Konstitution der Produkte IV–VII kann folgendes Bild für die photochemische Reaktion von I mit Fulvenen abgeleitet werden:



SCHEMA 1

Nach photolytischer Abspaltung eines CO-Liganden entstehen die  $\eta$ -1-2-Fulven-Komplexe XI und XII als labile Zwischenprodukte. Die Insertion in die Mn–C-Bindung ergibt über die Übergangszustände XIII–XVI die Enylkomplexe IV, VI und XVII, XVIII. Letztere sind offenbar aus sterischen Gründen instabil und gehen durch eine 1,5-H-Verschiebung in V, VII über.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass Fulvene ebenso wie offenkettige Diene in Mn–C-Bindungen inseriert werden. Die Insertion zweier *s-cis*-Doppelbindungen führt zu den stabilen Enylkomplexen IV, VI die Insertion zweier *s-trans*-Doppelbindungen ergibt nach einer 1,5-H-Verschiebung die thermolabilen Komplexe V, VII.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren über  $P_4O_{10}$  absolutiert, stickstoffgesättigt und über  $Al_2O_3$  (Machery-Nagel & Co., neutral. Akt. Stufe I) filtriert ( $l$  50,  $d$  3 cm). Die photochemischen Reaktionen wurden in Duran-Bestrahlungsapparaturen durchgeführt.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). HPLC: Chromatograph: SP 8000 (Spectra Physics GmbH). Säulen: Kieselgel Si 60, Si 100, ID. 7 bzw. 16 mm (Knauer). Detektor: Differentialrefraktometer R 403 (Waters). NMR: WP-200, 200 MHz ( $^1H$ ) (Bruker). IR: Modell 297 (Perkin-Elmer). Masse: MAT 311 (Varian). C-H-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer). Das  $Mn_2(CO)_{10}$  (Alfa, Ventron GmbH) wurde vor der Verwendung sublimiert.  $C_6H_5Mn(CO)_5$  (I) [15], 6,6-Dimethylfulven (II) [16] und 6,6'-Diphenylfulven (III) [16] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

### 1. Tetracarbonyl- $\eta$ -3-5-(1-isopropyliden-2-phenyl-3-cyclopenten-5-yl)mangan (IV) und Tetracarbonyl- $\eta$ -3-5-(1-isopropyliden-3-phenyl-3-cyclopenten-5-yl)mangan (V)

Eine Lösung von 600 mg (2.21 mmol)  $C_6H_5Mn(CO)_5$  (I) und 1 ml Dimethylfulven (II) in 250 ml n-Hexan wird bei 253 K so lange bestrahlt, bis IR-spektroskopisch keine  $\nu(CO)$ -Banden von I mehr nachweisbar sind (ca. 180 min). Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV unterhalb 273 K wird das gelbe Öl an einer  $Al_2O_3$  Säule ( $d$  2 cm,  $l$  40 cm) zur Vorreinigung bei 253 K mit Pentan/Ether 10/1 chromatographiert. Die gelbe Zone wird unterhalb von 273 K aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die eigentliche Trennung an Kieselgel Si 100 durch HPLC mit Hexan/Methylenchlorid 10/1, wobei 2 Zonen erhalten werden. Die thermolabile zweite Zone wird bei 195 K gesammelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Aufnahme in Pentan, Filtration und Einengen auf wenige ml kristallisieren bei 195 K aus der 1. Zone IV und aus der 2. Zone V in Form gelber Kristalle aus. V muss unterhalb von 273 K gehandhabt werden.

IV, Ausbeute 35 mg (5% bez. auf I), Schmp. 350 K, MS:  $m/z = 350$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 62.0; H, 4.49.  $C_{18}H_{15}MnO_4$  (350.25) ber.: C, 61.73; H, 4.32%.

V, Ausbeute 20 mg (3% bez. auf I), Schmp. 312 K (Zers.), MS:  $m/z = 350$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 61.9; H, 4.44.  $C_{18}H_{15}MnO_4$  (350.25) ber.: C, 61.73; H, 4.32%.

### 2. Tetracarbonyl- $\eta$ -3-5-(1-diphenylmethylen-2-phenyl-3-cyclopenten-5-yl)mangan (VI) und Tetracarbonyl- $\eta$ -3-5-(1-diphenylmethylen-3-phenyl-3-cyclopenten-5-yl)mangan (VII)

Das entsprechend 1. aus 2.21 mmol I und 2.61 mmol 6,6-Diphenylfulven (III) erhaltene Reaktionsgemisch wird wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet und durch HPLC getrennt. Man erhält drei Zonen: die 1. Zone enthält I und III, die 2. Zone VI und die 3. Zone, die bei 195 K gesammelt wird, das thermolabile VII. Umkristallisieren aus Pentan bei 195 K liefert VI und VII in Form gelber Kristalle.

VI, Ausbeute 120 mg (11% bez. auf I), Schmp. 318 K, MS:  $m/z = 474$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 70.9; H, 4.15.  $C_{28}H_{19}MnO_4$  (474.40) ber.: C, 70.89; H, 4.04%.

VII, Ausbeute 35 mg (3% bez. auf I), Schmp. 303 K (Zers.), MS:  $m/z = 474$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 71.2; H, 4.19.  $C_{28}H_{19}MnO_4$  (474.40) ber.: C, 70.89; H, 4.04%.



### 3. *Tricarbonyl-η-(1-isopropyl-3-phenyl-cyclopentadienyl)mangan (VIII)*

1 g (3.68 mmol) I und 1 ml II werden in 200 ml Methylcyclohexan 180 min am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (l 40, d 2 cm) mit Pentan/Ether 5/1 bei 253 K chromatographiert. Die 1. Zone enthält  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , die zweite Zone den roten Komplex VIII. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man VIII im Hochvakuum.

VIII, rotes Öl, Ausbeute 110 mg (9% bez. auf I), Sdp. 333 K ( $10^{-4}$  mbar), MS:  $m/z = 322$  ( $M^+$ ). Gef.: C, 64.1; H, 4.80.  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$  (322.24) ber.: C, 63.36; H, 4.69%.

### 4. *Tricarbonyl-η-(1-diphenylmethyl-3-phenyl-cyclopentadienyl)mangan (IX) und Tricarbonyl-η-(1-diphenylmethyl-cyclopentadienyl)mangan (X)*

Man erhitzt 1.2 g (4.41 mmol) I mit 1.1 g (4.79 mmol) III in 100 ml Methylcyclohexan 90 min am Rückfluss. Nach Filtration über eine 3 cm hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wird das Lösungsmittel bis auf 20 ml entfernt und je 2 ml dieser Lösung an Kieselgel Si 60 mit Hexan/Methylenchlorid 10/1 durch HPLC getrennt. Man erhält nacheinander  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , I, III, X und IX. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird X aus Pentan/Ether 1/1 und IX aus Ether bei 243 K umkristallisiert.

IX, farblose rautenförmige Kristalle, Ausbeute 120 mg (6% bez. auf I), Schmp. 381 K. Gef.: C, 72.7; H, 4.26.  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{MnO}_3$  (446.39) ber.: C, 72.65; H, 4.29%.

X, gelbliche Kristalle, Ausbeute 40 mg (3% bez. auf I), Schmp. 321 K. Gef.: C, 68.3; H, 4.22.  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$  (370.29) ber.: C, 68.12; H, 4.08%.

## Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sehr herzlich.

## Literatur

- 1 W. Lipps und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 185.
- 2 W. Lipps, Dissertation U. Kaiserslautern, 1980.
- 3 C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 201; *Chem. Ber.*, 115 (1982) 973.
- 4 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Hows, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 5 H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 682.
- 6 F.A. Cotton, H.D. Liehr und G. Wilkinson, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 1 (1955) 175.
- 7 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 8 Simulations- und Interationsprogramm PANIC, Fa. Bruker, Spectrospin.
- 9 H. Egger und A. Nikiforov, *Mh. Chem.*, 99 (1968) 2311.
- 10 H. Egger und A. Nikiforov, *Mh. Chem.*, 99 (1968) 2296.
- 11 H. Gowal und K. Schlögl, *Mh. Chem.*, 99 (1968) 972.
- 12 M.A. Cooper, D.D. Elleman, C.D. Pearce und St. L. Manatt, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 2343.
- 13 B. Lemarié, R. Lozach und B. Braillon, *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 1253.
- 14 R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 847.
- 15 T.H. Coffield, J. Kozikowski und R.D. Closson, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 598.
- 16 J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 33 (1900) 671.