

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—HAUPTGRUPPENELEMENT-MEHRFACH-BINDUNGEN

II*. DI-*t*-BUTYLARSENIDO-KOMPLEXE DES EISENS: DARSTELLUNG, QUARTÄRISIERUNG, SCHWEFELUNG SOWIE THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE BEHANDLUNG

WINFRIED ANGERER, MICHAEL LUKSZA und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 23. Juni 1983)

Summary

The reaction of $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) with $\text{R}'_2\text{AsCl}$ ($\text{R}' = \text{Me, } t\text{-Bu}$) yields the novel arsanes $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{AsR}'_2$ (1a–1c). The high Lewis basicity of 1a–1c is proved by treatment with MeI giving the complex salts $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{AsR}'_2\text{Me}]\text{I}$ and oxidation with elemental sulfur leading to formation of the corresponding iron arsine sulfides $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{As}(\text{S})\text{R}'_2$. 1b is degraded by MeI to $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{FeI}$ and $t\text{-Bu}_2\text{AsMe}$. $(\text{MeO})_3\text{P}$ converts 1a to $\text{Cp}(\text{OC})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Fe}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ with elimination of $t\text{-Bu}_2\text{AsMe}$. On thermal or photochemical treatment the $\text{Fe}-\text{As}$ bond of 1a, 1b is homolytically cleaved to give $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ and $t\text{-Bu}_4\text{As}_2$.

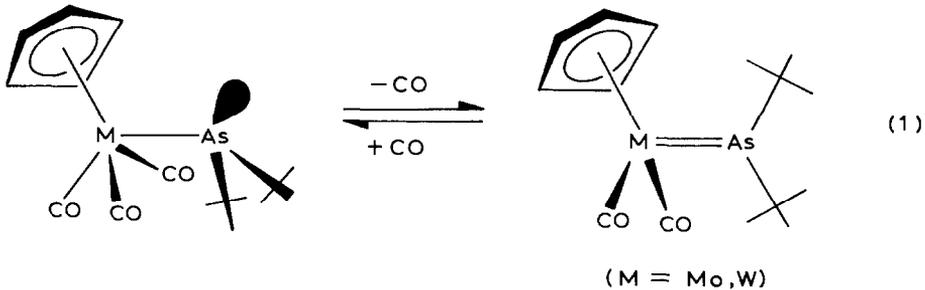
Die thermische Behandlung der metallierten Arsane $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{M}-\text{As}-t\text{-Bu}_2$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) [2] führt gemäss Gl. 1 unter CO -Eliminierung zu den ersten Komplexen mit einer Metall-Arsen-Doppelbindung [1].

Aufgrund des hohen Raumbedarfs des *t*-Butylliganden ist die sp^2 -Hybridisierung des Arsenatoms in diesen Komplexen [3] gegenüber einer sp^3 -Hybridisierung in den alternativen Arsenido-verbrückten Zweikernspezies $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}-\text{As}-t\text{-Bu}_2]_2$ ausserordentlich begünstigt [4].

Gl. 1 ist als intramolekularer Ligandaustausch zu interpretieren, ein Vorgang, für den die folgenden Bedingungen erfüllt sein müssen: 1. Hohe Donoraktivität

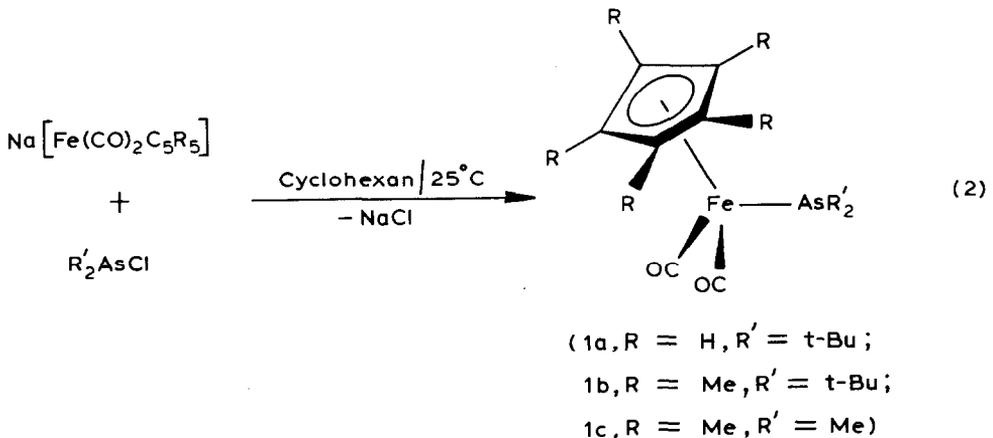
*I. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse entstammen den geplanten Dissertationen von W. Angerer und M. Luksza.

der Arsenidofunktion, 2. Brauchbares Acceptorvermögen des Metallzentrums und 3. Substitutionslabilität eines CO-Liganden.



Diese Beobachtung warf nun die Frage auf, ob sich die mit der Decarbonylierung verbundene Einebnung des pyramidalen Arsenatoms auch an Di-*t*-butylarsenidokomplexen anderer Metalle realisieren lässt. Die Wahl fiel zunächst auf die Vertreter $C_5R_5(OC)_2Fe-As-t-Bu_2$ ($R = H, Me$), weil für das Arsan $Cp(OC)_2Fe-AsMe_2$ [5] bereits früher sowohl eine ausgeprägte CO-Austauschaktivität [6], als auch eine ausgeprägte Lewis-Basizität [7] nachgewiesen werden konnte.

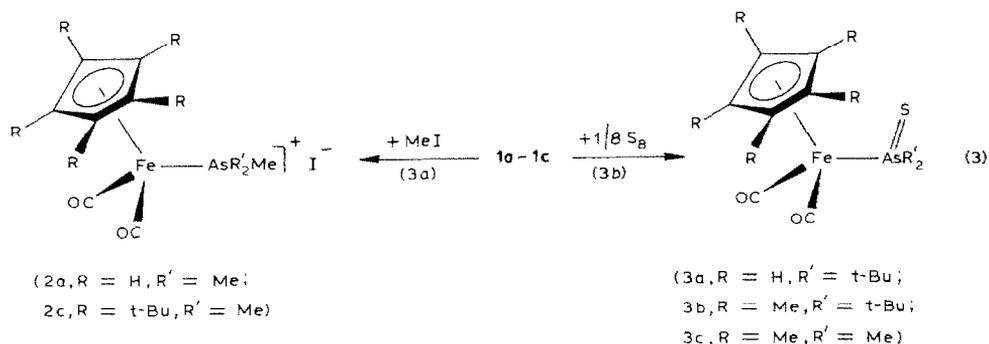
Die bislang unbekannten Ferrio-di-*t*-butylarsane **1a, 1b** sind problemlos durch heterogene nucleophile Metallierung von Di-*t*-butylchlorarsan mit den Natriummetallaten $Na[Fe(CO)_2C_5R_5]$ ($R = H, Me$) in Cyclohexan zugänglich (Ausb. 70%).



Die hohe Ausbeute an **1a, 1b** ist insofern bemerkenswert, als die Reaktion von Me_2AsCl mit $Na[Fe(CO)_2Cp]$ das metallierte Arsan $Cp(CO)_2Fe-AsMe_2$ in nur stark untergeordneter Masse liefert (Ausb. 17%). Hauptprodukt ist in diesem Fall das Bis(metall)arsoniumsalz $\{[C_5H_5(OC)_2Fe]_2AsMe_2\}Cl$, das aus einer Kopplung des Ferrio-arsans mit Me_2AsCl und nachfolgendem $Me_4As_2/Me_2As-Fe(CO)_2Cp$ -Austausch am hierbei resultierenden kationischen Diarsan-Komplex $[Cp(OC)_2Fe-AsMe_2-AsMe_2]Cl$ hervorgeht [5]. Der hohe Raumbedarf der *t*-Butylgruppen am Arsen und die Anhäufung von Methylgruppen am Cyclopentadienylring unterbinden diesen Vorgang in Gl. 2. Wie die glatte Bildung von **1c** zeigt, ist hierzu bereits die letztgenannte Massnahme hinreichend (Ausbeute 60%). Die

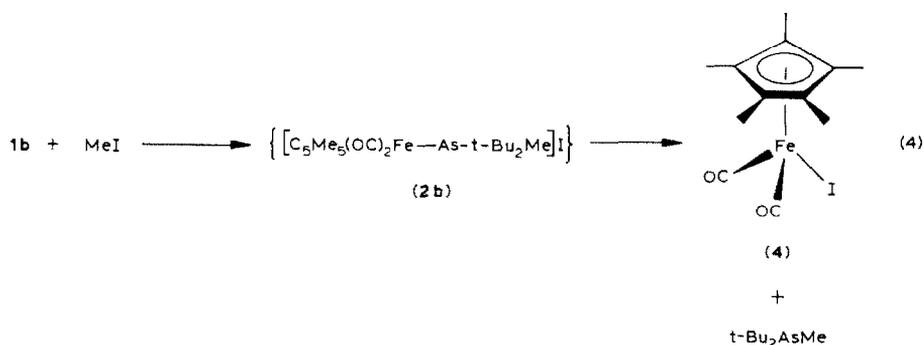
als dunkelrotes (1b) bzw. braunes (1c) Pulver oder als rotes Öl (1a) anfallenden extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Ferrio-arsane sind in allen gängigen Solventien gut löslich und darin längere Zeit unzersetzt haltbar.

Die hohe Lewisbasizität von 1a–1c wird durch die spontane und quantitative Quartärisierung mit MeI zu den gelb bis braun gefärbten, luftstabilen komplexen Salzen 2a,2c, sowie die Schwefelung zu den braunen kristallinen Ferrio-arsinsulfiden 3a–3c [8] belegt.

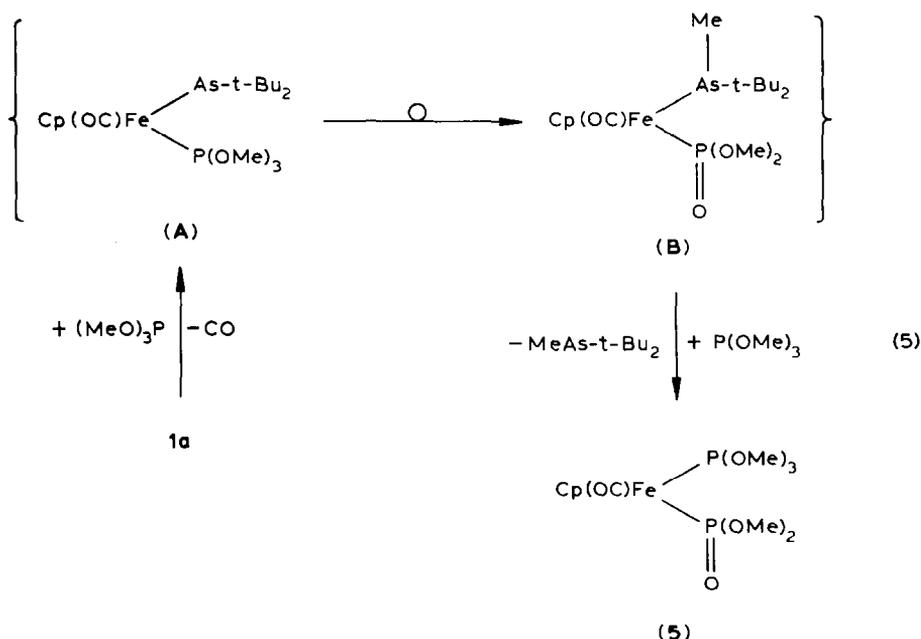


Für die Schwefeladdition nach Gl. 3b findet sich eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den sterischen Verhältnissen. So ist bei 25°C 1c innerhalb 3 Stunden, 1a innerhalb 24 Stunden vollständig nach Gl. 3b oxidiert. Das sterisch anspruchsvollste Arsan 1b lagert erst in siedendem Benzol Schwefel an, die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden.

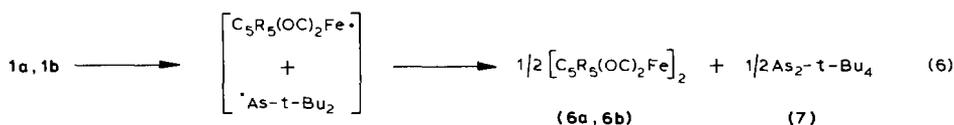
Ausserdem wird 1b von MeI zum Eiseniodid 4 und Di-t-butylmethylarsan gespalten. Das erwartete komplexe Salz 2b tritt nur als kurzlebige Zwischenstufe auf, die einem sofortigen Arsan/Iodid-Austausch unterliegt.



Aus der (MeO)₃P-Umsetzung von 1a nach Gl. 5 leitet sich auch für die Di-t-butylarsenido-Eisenkomplexe eine hohe CO-Austauschaktivität ab [9]. Über die CO-Substitution hinaus tritt hierbei allerdings eine Umlagerung unter O→As-Methylgruppenwanderung [10] ein, der sich ein t-Bu₂MeAs/P(OMe)₃-Austausch zum Phosphit(phosphonat)-Komplex 5 [11] anschliesst.



Die thermische und photochemische Behandlung von **1a,1b** liefert anstelle der gewünschten Komplexe mit $M=\text{As}$ -Doppelbindung die Zweikernkomplexe (**6a,6b**) und Tetra-*t*-butyldiarsan (**7**), d.h. bevorzugt ist ein homolytisches Lösen der $M-\text{As}$ -Bindung und Kopplung der hierbei resultierenden Radikalbruchstücke. **1c** ist dagegen photostabil, in siedendem Benzol erfährt es undefinierte Zersetzung.



Aus diesen Experimenten geht hervor, dass die Di-*t*-butylarsino-Eisenkomplexe **1a,1b** sich nicht ähnlich leicht wie die in Gl. 1 skizzierten Molybdän- und Wolframvertreter in Derivate mit einer $M=\text{As}$ -Doppelbindung überführen lassen. Zwar belegen Gl. 3–5 eine hohe Lewisbasizität der Donorfunktion dieser Arsane, sowie die Tendenz zur CO-Eliminierung, das Acceptorvermögen ihres Metallzentrums erscheint jedoch nicht ausreichend.

Experimenteller Teil

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(di-*t*-butylarsino)eisen(II) (**1a**). Zu einer Suspension von 2030 mg (10.15 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$ in 50 ml Cyclohexan wird eine Lösung von 1830 mg (8.15 mmol) $\text{t-Bu}_2\text{AsCl}$ in 10 ml des gleichen Solvens getropft und das Reaktionsgemisch 3 d bei 25°C gerührt. Nach Filtrieren wird das Solvens im Vakuum entfernt, das verbleibende rote Öl mit 20 ml Pentan umgelöst und das Solvens im Vakuum erneut abgedampft. Schmp. -12°C . Ausb. 2089 mg (70%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.45 ppm (s, 5H, C_5H_5); 1.54 ppm (s, 18H, Me_3C). IR

(Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1990s, 1943 vs cm^{-1} . Gef.: C, 49.85; H, 6.12. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{AsFeO}_2$ (366.12) ber.: C, 49.21; H, 6.33%. Molmasse 366 (MS, bez. auf ^{56}Fe).

2. *Dicarbonyl(di-t-butylarsino)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (1b)*.

Eine Mischung aus 440 mg (1.63 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ und 366 mg (1.63 mmol) $t\text{-Bu}_2\text{AsCl}$ in 15 ml Cyclohexan wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen von Unlöslichem wird das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf -78°C abgekühlt, wobei 1b als dunkelroter Feststoff kristallisiert, der filtriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 490 mg (69%). Schmp. 148°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.67 ppm (s, 18H, Me_3C), 1.57 ppm (s, 15H, C_5Me_5). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1978vs, 1929vs cm^{-1} . Gef.: C, 55.01; H, 7.27. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{AsFeO}_2$ (436.25) ber.: C, 55.06; H, 7.62%. Molmasse 436 (MS, bez. auf ^{56}Fe).

3. *Dicarbonyl(dimethylarsino)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (1c)*.

Eine Suspension von 500 mg (1.85 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ in 15 ml Cyclohexan wird mit einer Lösung von 260 mg (1.85 mmol) Me_2AsCl in 5 ml Cyclohexan versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird Unlösliches abfiltriert und das Solvens im Vakuum abgedampft. Der verbleibende braune Rückstand wird einmal mit 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 400 mg (61%). Braungelbes Pulver. Schmp. 38°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.60 ppm (s, 15H, C_5Me_5), 1.49 ppm (s, 6H, Me). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1983vs, 1935vs cm^{-1} . Gef.: C, 47.65; H, 6.20. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{AsFeO}_2$ (352.09) ber.: C, 47.76; H, 6.01%. Molmasse 352 (MS, bez. auf ^{56}Fe).

4. *Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(di-t-butylmethylarsino)eisen(II)-iodid(2a)*. Eine Lösung von 94 mg (0.66 mmol) MeI in 5 ml Benzol wird zu 242 mg (0.66 mmol) 1a in 10 ml des gleichen Solvens getropft, wobei sofort gelbbraunes 2a ausfällt. 2a wird nach 3 h Rühren bei 25°C abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 225 mg (67%). Gelbbraunes Kristallpulver. Schmp. 129°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5.60 ppm (s, 5H, C_5H_5), 1.50 ppm (s, 3H, Me), 1.43 ppm (s, 18H, Me_3C). Gef.: C, 37.41; H, 5.24; I, 25.38. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{AsFeIO}_2$ (508.06) ber.: C, 37.83; H, 5.16; I, 24.98%.

5. *Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylarsino)eisen(II)-iodid(2c)*: 325 mg (0.92 mmol) 1c werden in 15 ml Cyclohexan tropfenweise mit 131 mg (0.92 mmol) MeI versetzt. Nach 1 h Rühren bei 25°C wird der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 430 mg (95%). Eigelbes Kristallpulver. Schmp. 163°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ 1.98 ppm (s, 15H, C_5Me_5), 1.68 ppm (s, 9H, Me). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2027s, 1984s cm^{-1} . Gef.: C, 36.31; H, 4.60; I, 25.32. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{AsFeIO}_2$ (494.03) ber.: C, 36.47; H, 4.90; I, 25.69%.

6. *Reaktion von 1b mit MeI*. 235 mg (0.54 mmol) 1b, gelöst in 5 ml Cyclohexan, werden bei 25°C mit 77 mg (0.54 mmol) MeI in 3 ml Cyclohexan versetzt. Beim Zutropfen fällt braunes unlösliches Dicarbonyliodo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (4) aus, das nach 18 h Rühren abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt (in den abgezogenen Bestandteilen kann $t\text{-Bu}_2\text{AsMe}$ nachgewiesen werden), wobei weiteres 4 zurückbleibt, das mit 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum

getrocknet wird. Ausb. 192 mg (95%). Braunes Kristallpulver. Schmp. 139°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.57 ppm (s, 15H, C_5Me_5). IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 2017vs, 1980vs cm^{-1} . Gef.: C, 37.33; H, 3.91; I, 32.70. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeIO}_2$ (374.00) ber.: C, 38.54; H, 4.04; I, 33.93%. Molmasse 374 (MS, bez. auf ^{56}Fe).

7. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(*di-t-butylthioarsinyl*)eisen(II) (**3a**). Zu einer benzolischen Lösung (15 ml) von 482 mg (1.32 mmol) **1a** werden 42 mg (1.32 mmol) elementarer Schwefel zugegeben und das Gemisch 24 h bei 25°C gerührt. Nach Filtrieren wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und **3a** bei -78°C auskristallisiert. Ausb. 378 mg (72%). Braunes Kristallpulver. Schmp. 98°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.27 ppm (s, 5H, C_5H_5), 1.54 ppm (s, 18H, Me_3C). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2030s, 1992vs cm^{-1} . Gef.: C, 44.29; H, 5.77; S, 7.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{AsFeO}_2\text{S}$ (398.18) ber.: C, 45.25; H, 5.82; S, 8.05%. Molmasse 398 (MS, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe).

8. *Dicarbonyl*(*di-t-butylthioarsinyl*)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (**3b**). Eine Lösung von 123 mg (0.28 mmol) **1b** in 5 ml Benzol wird mit 9 mg (0.28 mmol) elementarem Schwefel versetzt. Nach 3 h Rühren bei 70°C wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der braunschwarze Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren von wenig unlöslichem $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ wird das Filtrat erneut im Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei 83 mg (63%) dunkelbraunes kristallines **3b** zurückbleiben. Schmp. 103°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.60 ppm (s, 18H, Me_3C), 1.50 ppm (s, 15H, C_5Me_5). IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 2007s, 1969vs cm^{-1} . Gef.: C, 51.97; H, 8.00; S, 6.73. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{AsFeO}_2\text{S}$ (468.32) ber.: C, 51.29; H, 7.10; S, 6.85%. Molmasse 468 (MS, bez. auf ^{32}S , ^{56}Fe).

9. *Dicarbonyl*(*dimethylthioarsinyl*)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (**3c**). 263 mg (0.75 mmol) **1c** in 5 ml Benzol werden mit 24 mg (0.75 mmol) elementarem Schwefel versetzt und das Reaktionsgemisch 3 h bei 25°C intensiv gerührt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem und Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein dunkelrotes Öl, das in 5 ml Pentan aufgenommen wird. Beim Abkühlen auf -78°C fallen 243 mg (84%) eines braungelben Öls an, das laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus 70% **3c** und 30% $\text{Me}_2\text{As}(\text{S})-\text{SAsMe}_2$ [12] besteht. Eine Reinigung von **3c** kann weder durch fraktionierte Destillation bei 80°C (10^{-2} Torr) noch durch Umkristallisieren aus Pentan, Benzol oder CH_2Cl_2 erzielt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ 1.82 ppm (s, 15H, C_5Me_5); 1.65 ppm (s, 6H, Me). IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 2019s, 1972vs cm^{-1} .

10. *Umsetzung von 1a mit Trimethylphosphit*. Eine Lösung von 382 mg (1.04 mmol) **1a** in 10 ml Benzol wird mit 1295 mg (10.4 mmol) Trimethylphosphit zur Reaktion gebracht. Es setzt mässige CO-Entwicklung ein. Man lässt 14 d rühren und dampft dann im Vakuum bis zur Trockene ein. Zurück bleiben 268 mg (67%) $\text{Cp}(\text{OC})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Fe}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ [12] (**5**). Im abgezogenen Solvens wird Di-*t*-butylmethylarsan durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen.

11. *Photochemische und thermische Behandlung von 1a, 1b*. Eine Lösung von 123/120 mg (0.34/0.27 mmol) **1a/1b** in 10 ml Benzol wird 28 h bei Raumtempe-

ratur mit UV-Licht (Quarzlampe, Q 150 Hanau) bestrahlt. Danach wird das Solvens im Vakuum abgezogen, wobei 57/63 mg (95/94%) $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**6a,6b**) ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) verbleiben. Aus dem abgezogenen Solvens wird *t*-Bu₄As₂ (**7**) [1] durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen. (¹H-NMR (C₆H₆): δ 1.60 ppm (s, Me₃C)).

153/200 mg (0.42/0.46 mmol) **1a/b** werden 7 d in Benzol auf 60°C erhitzt. Anhand des IR- und ¹H-NMR-Spektrums der Reaktionslösung wird die quantitative Umwandlung in **6a,6b**, sowie das Diarsan **7** festgestellt.

Dank. Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie unterstützt. Der Fa. Bayer AG, Leverkusen und der BASF Aktiongesellschaft, Ludwigshafen danken wir für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 418; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1983) 416. Gleichzeitig XXXVIII. Mitteilung Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane. XXXVII. Mitteilung: R. Janta, R. Maisch, W. Malisch und E. Schmidt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 W. Malisch, M. Luksza und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, **36** (1981) 1580.
- 3 Die von uns in Lit. 1. formulierte Konformation der M=As-Komplexe mit planarem *sp*²-hybridisierten Arsenatom und senkrechter Orientierung der Di-*t*-butylarsandiyl-Gruppierung zur Cyclopentadienyleinheit konnte inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse voll bestätigt werden. Der W—As-Bindungsabstand von 2.37 Å weist auf einen deutlichen Doppelbindungscharakter hin (U. Schubert unveröffentlicht). Vgl. hierzu W—As-Abstand in Cp(CO)₃W—AsOC₂Me₂O: 2.72 Å (C. Krüger, unveröffentlicht), Cp(CO)₃W—As(*t*-Bu)Cl: 2.68 Å (W.S. Sheldrick, unveröffentlicht).
- 4 W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rössner, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 3318.
- 5 W. Malisch, H. Blau, H. Rössner und G. Jäth, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 1180.
- 6 H.-A. Kaul, D. Greissinger, M. Luksza und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, **228** (1982) C29.
- 7 D. Greissinger, W. Malisch und H.-A. Kaul, *J. Organomet. Chem.*, **252** (1983) C23.
- 8 **3c** fällt zusammen mit geringen Mengen an Me₂AsS—As(S)Me₂ an, die nicht abtrennbar sind.
- 9 Die Einwirkung von Me₃P auf **1a,1b** resultiert in einer Ablösung der Di-*t*-butylarsenido-Einheit. Eine zweifelsfreie Charakterisierung des metallhaltigen Produkts steht noch aus, W. Angerer, M. Luksza und W. Malisch, unveröffentlichte Versuche.
- 10 (a) W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 211. (b) W. Malisch und A. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, **198** (1980) C29.
- 11 (a) R.J. Haines, A.L. Du Preez und I.L. Marais, *J. Organomet. Chem.*, **28** (1971) 405. (b) J.A.S. Howell, A.J. Rowan und M.S. Snell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 326.
- 12 M.J. Mays und S.M. Pearson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2291.