

## ZUR REAKTIVITÄT VON COBALTOCEN UND NICKELOCEN GEGENÜBER SEKUNDÄREN PHOSPHINCHALKOGENIDEN: EIN WEG ZU MEHRZÄHNIGEN SAUERSTOFF- UND SCHWEFEL-LIGANDEN

W. KLÄUI\*, W. EBERSPACH und R. SCHWARZ

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 10. Februar 1983)

### Summary

The synthesis of the phosphinito complexes  $[(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3Co\{R_2(O)P\}_3Co(C_5H_5)]$  ( $R = C_2H_5$  (Ib),  $CH_2C_6H_5$  (Id),  $C_6H_5$  (Ie),  $p-C_6H_4Cl$  (If)), starting from secondary phosphine oxides and cobaltocene is described. Ib and Id are shown to react with cyanide to give the anionic half-sandwich complexes  $[(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3]^-$  ( $R = C_2H_5$  (IIb),  $CH_2C_6H_5$  (IIId)), which behave like oxygen tripod ligands. With metal ions, e.g.  $M^{n+} = Al^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , in aqueous solution IIb for instance forms the complexes  $[(C_5H_5)Co(P(O)(C_2H_5)_2)_3M\{(C_2H_5)_2(O)P\}_3Co(C_5H_5)]^{(n-2)+}$ . Secondary phosphine oxides,  $HP(O)R_2$ , react with nickelocene to yield the potentially bidentate oxygen ligands  $[(C_5H_5)Ni\{P(O)R_2\}\{P(OH)R_2\}]$  ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ). Contrastingly the isostructural bidentate sulfur ligand  $[(C_5H_5)Ni\{P(S)R_2\}_2]^-$  ( $R = OCH_3$ ) can be prepared from nickelocene and  $HP(S)(OCH_3)_2$  only via an indirect route. The dimeric nickel compounds  $[(C_5H_5)Ni\{P(S)R_2\}_2]$  ( $R = CH_3$  (Xa), cyclo- $C_6H_{11}$  (Xc),  $C_6H_5$  (Xe),  $OCH_3$  (Xg)) are primary products of the reaction of nickelocene with  $HP(S)R_2$ . Xg is cleaved by an excess of  $HP(S)(OCH_3)_2$  in the presence of  $Zn^{2+}$  ions to yield  $[(C_5H_5)Ni\{P(S)(OCH_3)_2\}_2Zn\{(CH_3O)_2(S)P\}_2Ni(C_5H_5)]$  (XIg).  $Na[(C_5H_5)Ni\{P(S)(OMe)_2\}_2]$ , the sodium salt of the bidentate sulfur ligand in XIg, can be isolated by treating XIg with  $Na_2S$ .

### Zusammenfassung

Die Synthese der Phosphinito-Komplexe  $[(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3Co\{R_2(O)P\}_3Co(C_5H_5)]$  ( $R = C_2H_5$  (Ib),  $CH_2C_6H_5$  (Id),  $C_6H_5$  (Ie),  $p-C_6H_4Cl$  (If)), ausgehend von sekundären Phosphinoxiden und Cobaltocen wird beschrieben. Aus Ib und Id sind durch Spaltung mit Cyanid die anionischen Halbsandwich-Komplexe  $[(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3]^-$  ( $R = C_2H_5$  (IIb) und  $CH_2C_6H_5$  (IIId)) zugänglich, die sich wie Sauerstoff-Tripodliganden verhalten. IIb reagiert z.B. mit den Aquoionen  $M^{n+} = Al^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  zu Komplexen des Typs  $[(C_5H_5)Co(P(O)(C_2H_5)_2)_3M\{(C_2H_5)_2(O)P\}_3Co(C_5H_5)]^{(n-2)+}$ . Die sekundären Phosphinoxide

HP(O)R<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) geben mit Nickelocen direkt die potentiellen zweizähnigen Sauerstoff-Liganden [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(P(O)R<sub>2</sub>)(P(OH)R<sub>2</sub>)]. Der isostrukturelle zweizählige Schwefel-Ligand [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(P(S)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ist aus Nickelocen und HP(S)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dagegen auf einem Umweg zugänglich. Die Primärprodukte aus der Umsetzung von Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit HP(S)R<sub>2</sub> sind die dimeren Nickelverbindungen [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(P(S)R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>3</sub> (Xa), cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (Xc), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Xe) und OCH<sub>3</sub> (Xg). Xg gibt mit überschüssigem HP(S)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Gegenwart von Zink-Ionen den Zink-Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(P(S)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(S)P)<sub>2</sub>Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (XIg). Der zweizählige Schwefel-Ligand [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(P(S)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> lässt sich aus XIg durch Spaltung mit Na<sub>2</sub>S als Natriumsalz gewinnen.

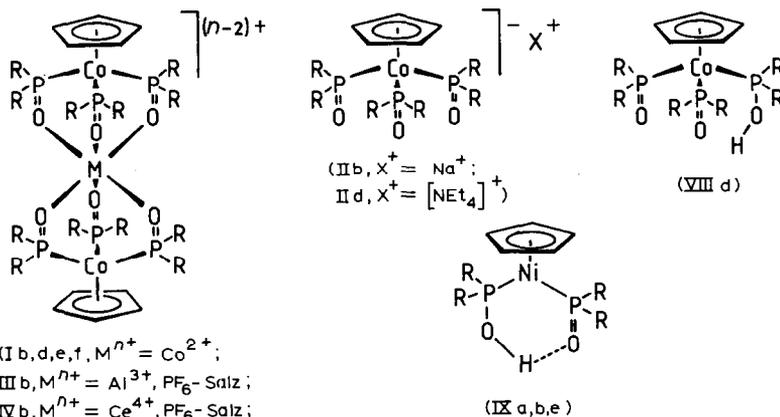
## Einleitung

Cobaltocen und Nickelocen reagieren mit den sekundären Phosphiten HP(O)(OR)<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) unter partieller Ringligandenverdrängung und Bildung von Phosphito-Komplexen [1,2] der Zusammensetzung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co[P(O)(OR)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Co] bzw. [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(O)(OR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H}. Die daraus erhältlichen Anionen [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OR)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni{P(O)(OR)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup> erwiesen sich als neuartige metallorganische Sauerstoffliganden [3–8]. Sie bilden mit Hauptgruppen- und 3d- sowie 4f-Übergangsmetallionen auffällig stabile Chelatkomplexe, in denen die P=O-Sauerstoffatome als Donorzentren wirken. Die Bereitwilligkeit, mit der sich solche Phosphito-Komplexe bilden und die ausgedehnte Koordinationschemie der davon abgeleiteten zwei- und dreizähligen Sauerstoff-Liganden legten die Frage nahe, ob Cobaltocen und Nickelocen vielleicht auch mit anderen Phosphorverbindungen des Typs HP(O)X<sub>2</sub> oder HP(S)X<sub>2</sub> auf analoge Art reagieren und sich so die Palette der metallorganischen Chelatliganden um einige interessante Vertreter erweitern liesse. Im folgenden berichten wir über die Umsetzungen dieser Metallocene mit sekundären Phosphinoxiden HP(O)R<sub>2</sub>, sekundären Phosphinsulfiden HP(S)R<sub>2</sub> und Thiophosphiten HP(S)(OR)<sub>2</sub> sowie über die Darstellung neuer Phosphinito- und Thiophosphito-Sauerstoff- bzw. Schwefel-Chelatliganden.

## Resultate und Diskussion

### Cobaltocen

Cobaltocen bildet mit Diphenylphosphinoxid, HP(O)Ph<sub>2</sub>, beim Erwärmen in Dimethylformamid einen orangefarbenen, feinkristallinen Feststoff, der in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Elementaranalyse stimmt mit einer Zusammensetzung gemäss (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>{P(O)Ph<sub>2</sub>}<sub>6</sub> überein. Die Annahme, dass die Reaktion von Cobaltocen mit Diphenylphosphinoxid zum gleichen Komplextyp I (s. Formelschema) wie mit sekundären Phosphiten, HP(O)(OR)<sub>2</sub>, führt [1], wird durch das IR-Spektrum und den Paramagnetismus der Verbindung gestützt. Das gefundene magnetische Moment μ<sub>eff</sub> 5.06 B.M. entspricht dem Magnetismus eines Co<sup>2+</sup>-Ions in einem schwachen oktaedrischen Ligandenfeld [9]. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem von Diphenylphosphinoxid. Mit Ausnahme der P–H-Valenz- und -Deformationsschwingungen findet sich das gesamte typische Bandenmuster von HP(O)Ph<sub>2</sub> im IR-Spektrum wieder. Von besonderem diagnostischem Wert ist die Lage der P=O-Valenzschwingung. Sie sinkt von 1200



R =  $CH_3$  (a),  $C_2H_5$  (b),  $cyclo-C_6H_{11}$  (c),  $CH_2C_6H_5$  (d),  $C_6H_5$  (e),  $p-C_6H_4Cl$  (f),  $OCH_3$  (g)

$cm^{-1}$  in Diphenylphosphinoxid auf  $1070\text{ cm}^{-1}$  im Cobaltkomplex. Diese Frequenzabnahme spiegelt deutlich die Verminderung des  $\pi$ -Bindungsanteils durch die koordinative Beanspruchung der  $P=O$ -Funktion wider. Die übrigen Banden der  $P(O)Ph_2$ -Einheit treten bei denselben Frequenzen wie in  $HP(O)Ph_2$  auf. Wir haben die gleiche Beobachtung auch an allen Verbindungen des Typs  $\{[(C_5H_5)Co[P(O)(OR)_2]_3]_2M\}$  gemacht [4]. Da von der Verbindung keine Einkristalle zu erhalten waren, konnte keine Röntgenstrukturbestimmung zur definitiven Konstitutionsermittlung durchgeführt werden. Der Strukturvorschlag für Ie wird aber noch durch folgende Reaktion belegt. Eine Suspension der Verbindung Ie in Propionsäureanhydrid geht auf Zusatz von wässriger Tetrafluoroborsäure,  $HF_4$ , in Lösung. Durch Zugabe von Ether lässt sich daraus ein diamagnetisches  $BF_4$ -Salz fällen, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum nur ein Singulett der Cyclopentadienyl-Protonen und ein Multiplett im Phenyl-Bereich im geforderten Intensitätsverhältnis 5H/30H aufweist. Die analoge Reaktion, durchgeführt mit  $\{[(C_5H_5)Co[P(O)(OC_2H_5)_2]_3]_2Co\}$  und  $HF_4$  in Propionsäureanhydrid führt zu dem  $BF_4$ -Salz  $\{[(C_5H_5)Co[P(O)(OC_2H_5)_2]_3BF\}BF_4$ . Die Konstitution dieser Verbindung ist durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum und ausserdem durch eine Röntgenstrukturbestimmung eindeutig festgelegt [1].

Die Umsetzung von Cobaltocen mit den sekundären Phosphinoxiden  $HP(O)R_2$  ( $R = C_2H_5$ ,  $CH_2C_6H_5$  und  $p-C_6H_4Cl$ ) nimmt den prinzipiell gleichen Verlauf wie mit Diphenylphosphinoxid. Sie führt in allen Fällen zu luftstabilen und gut kristallisierenden, orangegelben Verbindungen (Ib, Id, If), denen laut Elementaranalyse die Zusammensetzung  $(C_5H_5)_2Co_3\{P(O)R_2\}_6$  ( $R = C_2H_5$ ,  $CH_2C_6H_5$ ,  $C_6H_4Cl$ ) zukommt. Der Phosphinito-Komplex Ib zeigt überraschende Löslichkeitseigenschaften. Er ist nämlich sowohl in Wasser als auch in Pentan und allen anderen untersuchten organischen Lösungsmitteln löslich. Mit Natriumcyanid in Methanol reagiert er rasch zu 2 Mol  $Na[(C_5H_5)Co[P(O)(C_2H_5)_2]_3]$  (IIb) und 1 Mol Natriumhexacyanocobaltat(III). Die Bildung von IIb entspricht also der Freisetzung von zwei dreizähligen Sauerstoffliganden in einer Ligandensubstitutionsreaktion am zentralen Cobalt(II)-Ion durch Cyanid. Das Cobalt(II)-Ion geht dabei in Gegenwart von Luftsauerstoff in  $[Co(CN)_6]^{3-}$  über. Nach den bis jetzt vorliegenden Resultaten

scheint Iib ein ebenso universell einsetzbarer, thermisch stabiler und gegen Oxidationsmittel unempfindlicher Sauerstoff-Tripodligand zu sein wie die homologen Verbindungen  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}_3]$  (OR = OMe, OEt) und  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3]$  (Ref. [3,5]). So bildet Iib mit Hauptgruppen-, 3d-Übergangsmetall- und Lanthanoid-Ionen in Wasser gleichermaßen stabile 2:1-Komplexe. Eine repräsentative Auswahl sind die Verbindungen IIIb–VIIb. Bemerkenswert sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Praseodym- und des Europiumkomplexes Vb, VIb. Unter dem Einfluss des Lanthanoid-Ions als "eingebautes Shiftreagenz" wird das Signal der Cyclopentadienyl-Protonen um etwa 12 ppm zu tiefem Feld ( $\text{Pr}^{3+}$ ) bzw. 6 ppm zu höherem Feld ( $\text{Eu}^{3+}$ ) verschoben. Die Änderung der chemischen Verschiebung der Methylen- und Methylprotonen ist etwas kleiner, reicht aber im Europiumkomplex VIb aus, um die diastereotopen  $\text{CH}_2$ -Protonen als getrennte Signale beobachten zu können (s. exp. Teil).

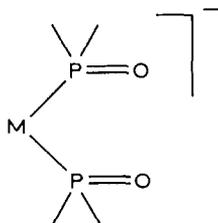
Der Tripodligand  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]^-$  lässt sich als Tetraethylammonium-Salz IId durch Umsetzung von Id mit  $[\text{NEt}_4]\text{CN}$  in Methylenchlorid gewinnen. Mit Wasser reagiert es zu VIIIId, der protonierten Form des Liganden. Man isoliert VIIIId als Monohydrat, was die Möglichkeit offen lässt, dass VIIIId vielleicht als Hydronium-Salz zu formulieren ist, bei dem  $\text{H}_3\text{O}^+$  über Wasserstoffbrücken an die P=O-Donorzentren des anionischen Liganden gebunden ist. IR-spektroskopische Untersuchungen zu diesem Problem sind an VIIIId-Hydrat und -Deuterohydrat im Gang [10]. Der Umweg über ein Tetraalkylammonium-Salz stellt einen Zugang zu den freien Säuren solcher Tripodliganden dar. Alle bisher durchgeführten Versuche, ausgehend von den Natriumsalzen die entsprechenden Säuren durch Ionenaustausch zu gewinnen, sind fehlgeschlagen. Unser Interesse an den protonierten Formen der Tripodliganden beruht darauf, dass sie sich besser als die Natriumverbindungen zur exakten titrimetrischen Bestimmung von Metallkomplex-Bildungskonstanten eignen. Die Tripod-Anionen bilden nämlich schon mit  $\text{Na}^+$  ungewöhnlich stabile Komplexe [11], so dass kleine Stabilitätskonstanten u.U. nicht mehr sicher bestimmt werden können.

Anionische Sauerstoff-Tripodliganden mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie sind eine erst seit kurzem bekannte Klasse von Liganden. Neben den hier erstmals vorgestellten Tris(diorganylphosphinito)-Komplexen sind die homologen Tris(dialkylphosphito)-Anionen  $[(\text{C}_5\text{R}'_5)\text{M}\{\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}_3]^-$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ; OR =  $\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7, \text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ), weitere Beispiele [3,5,12]. Ausser diesen monoanionischen Liganden sind die von Lukehart [13] bearbeiteten dianionischen Liganden des Typs  $[\text{fac}-(\text{OC})_3\text{Re}(\text{RCO})_3]^{2-}$  unseres Wissens die einzigen anderen Vertreter. In jüngster Zeit wurden die Ruthenium-Komplexe  $\{[\text{P}(\text{OR})\text{Ph}_2\}_2\text{-}\{[\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]\text{RuX}_3\text{Ru}\{[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_3\text{H}_2\}\}$  und  $\{(\text{Me}_2\text{PS}_2)\text{Ru}\{[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_3\text{H}_2\}\}$  beschrieben [14], die sich in ihrer deprotonierten Form vielleicht ebenfalls als dreizählige, dianionische Sauerstoffliganden erweisen könnten.

### Nickelocen

Löst man Nickelocen in Dimethyl- oder Diethylphosphinoxid, so wechselt die anfänglich dunkelgrüne Farbe in wenigen Minuten nach rot. Gleichzeitig wird die Lösung diamagnetisch und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich die Bildung von Cyclopentadien sowie  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}\{\text{P}(\text{OH})\text{R}_2\}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{IXa}, \text{IXb})$ ) beobachten. Mit Diphenylphosphinoxid in Dimethylformamid setzt sich Nickelocen in entsprechender Weise bei etwa 60–100°C zu IXe um. Die Reaktion mit sekundären

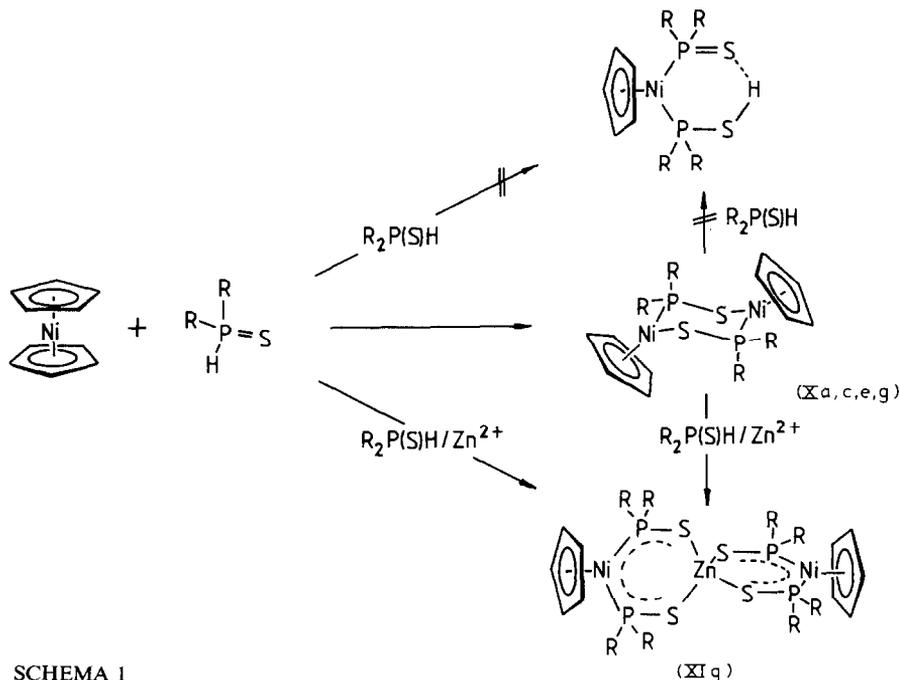
Phosphinoxiden  $\text{HP(O)R}_2$  nimmt somit den gleichen Verlauf wie mit sekundären Phosphiten  $\text{HP(O)(OR)}_2$  [2]. Unter Deprotonierung gehen diese Verbindungen in anionische Metallkomplexe mit dem Strukturfragment



über. Homologe Anionen sind auch für  $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$  seit einiger Zeit bekannt und in Bezug auf ihre Fähigkeiten als zweizählige Sauerstoff-Liganden gut untersucht [15]. Ihre koordinationschemischen Eigenschaften gleichen in mancher Hinsicht dem Liganden Acetylacetonat - mit der bemerkenswerten Ausnahme, dass der sterische Anspruch solcher Liganden das Auftreten oligomerer Einheiten wie in  $\text{Ni}_3(\text{acac})_6$  oder  $\text{Co}_4(\text{acac})_8$  verhindert. Die Bildung so grosser Einheiten wie  $[\text{U}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{[\text{P(O)}(\text{OCH}_3)_2]_2\}_2\}_4]$ , ein Analogon zu  $[\text{U}(\text{acac})_4]$ , ist aber offensichtlich möglich [8].

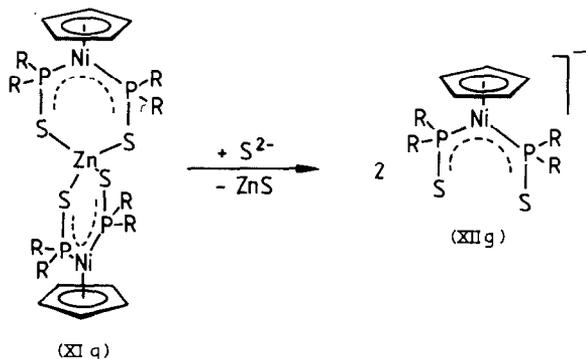
Nachdem sich herausgestellt hatte, dass sekundäre Phosphite und sekundäre Phosphinoxide mit Cobaltocen gleichartige Verbindungstypen bilden und sich auch gegenüber Nickelocen völlig analog verhalten, lag es nahe, über die Reaktion mit sekundären Thiophosphiten und sekundären Phosphinsulfiden nach mehrzähligen Schwefel-Liganden zu suchen. Bei der Umsetzung von Cobaltocen konnten wir bisher neben Zersetzung nur die Bildung von Cobalticinium-Salzen beobachten. Nickelocen dagegen reagiert mit *O,O'*-Dimethylthiophosphit,  $\text{HP(S)(OCH}_3)_2$  und den sekundären Phosphinsulfiden  $\text{HP(S)R}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) ebenso bereitwillig wie mit den oben beschriebenen Phosphinoxiden. Die Umsetzung nimmt jedoch einen anderen Verlauf. Es bilden sich in allen Fällen rotviolette Produkte, deren Elementaranalysen,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Molmasse-Bestimmungen die zweikernige Struktur X belegen (s. Schema 1). Einen ähnlichen sechsgliedrigen Heterocyclus wie in X hat man auch in Verbindungen des Typs  $[\{(\text{R}_2\text{NCS}_2)\text{-PtP(S)Ph}_2\}_2]$  gefunden [16].  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$  und  $(\text{CO})_4\text{Mn}$  sind isoelektronische Molekülfragmente. Es war daher zu erwarten, dass die Verbindungen Xa, Xc, Xe, Xg gleichartig gebaut sind wie die von Lindner et al. [17] und Vahrenkamp et al. [18] vor einiger Zeit beschriebenen Mangan- und Rhenium-Carbonylkomplexe  $[\{(\text{CO})_4\text{MP(S)Me}_2\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ). Durch eine Röntgenstrukturbestimmung von Xa wurde dies bestätigt [19]. So ist anzunehmen, dass die Verbindungen X alle die gleiche Cyclohexan-Sessel-Konformation besitzen, wie sie auch für die oben erwähnten Metallcarbonylderivate gefunden wurde.

Bei der Reaktion von Nickelocen, auch mit einem grossen Überschuss von Phosphinsulfid bzw. Thiophosphit, wurden keine einkernigen Verbindungen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{(\text{P(S)R}_2)\}(\text{P(SH)R}_2)]$  gefasst. Wir waren an solchen Halbsandwich-Komplexen als potentiellen zweizähligen Schwefel-Liganden interessiert. Man muss diesen Befund wohl so interpretieren, dass Schwefel als Donoratom in dem Molekülfragment  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{(\text{P(S)R}_2)\}$  sehr effektiv mit dem Phosphor in sekundären Phosphinsulfiden bzw. Thiophosphiten um die Koordinationsstelle am Metall-



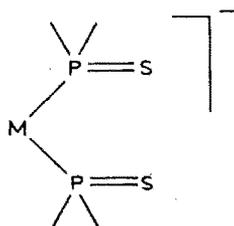
SCHEMA 1

zentrum konkurrieren kann und daher die Bildung der Dimeren des Typs X beobachtet wird. Durch Zugabe von Metall-Ionen mit einer relativ hohen Affinität zu Schwefel-Liganden ist es uns jedoch gelungen, den Weg zu den Zweikernkomplexen X zu blockieren. Lässt man Nickelocen mit Dimethylthiophosphinit in Gegenwart von Zink-Ionen reagieren, so entsteht der Dreikernkomplex XIg. Analoges Verhalten beobachtet man bei Zugabe von Quecksilber(II)-Salzen. Auch das bereits gebildete Dimere Xg kann man mit Dimethylthiophosphinit in Gegenwart von  $Zn^{2+}$  spalten und zu dem Dreikernkomplex XIg umsetzen (s. Reaktionsschema 1). In XIg ist das gesuchte Ligandensystem XIIg vorgebildet. Der Dreikernkomplex XIg lässt sich also als ein 2:1-Komplex von  $Zn^{2+}$  mit zwei bidentaten, monoanionischen Schwefel-Liganden XIIg auffassen. Dieser Betrachtungsweise entspricht die Chemie von XIg: Man kann XIIg aus XIg durch Spaltung mit  $S^{2-}$  in Methanol freisetzen und z.B. als Natrium-Salz isolieren (s. Reaktionsschema 2). Das zentrale Zink-Ion



SCHEMA 2

fällt bei dieser Reaktion als farbloses ZnS aus der Lösung aus. Das Natrium-Salz XIIg gewinnt man in Form luftstabiler, olivgrüner Kristalle. Es ist hygroskopisch und löst sich unzersetzt in Wasser sowie organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Methylenchlorid und Chloroform. Mit Übergangsmetall-Ionen bildet XIIg bereitwillig Metallkomplexe, deren analytische Zusammensetzung je nach eingesetztem Metall-Ion die Existenz von 2:1- oder 3:1-Komplexen belegen. Das einzige andere bis heute bekannte Ligandensystem mit dem Strukturfragment



sind die Platinkomplexe  $[(R_2NCS_2)Pt(P(S)Ph_2)_2]^-$  ( $R = C_2H_5, {}^iC_3H_7$ ). Über deren Koordinationschemie ist noch sehr wenig bekannt [16]. Die schon länger untersuchten analogen zweizähligen Schwefel-Liganden vom Typ Dithio- $\beta$ -diketonat  $[HC(C(S)R_2)_2]^-$  und Dithioimidodiphosphinat  $[N(P(S)R_2)_2]^-$  bilden mit Übergangsmetall-Ionen unterschiedliche und höchst bemerkenswerte Strukturen aus. z.B. besitzt Bis(dithioacetylacetonato)cobalt(II) eine unerwartete quadratisch planare Koordinationsgeometrie [20]. Tetramethyldithioimidodiphosphinat bildet dagegen einen tetraedrischen Nickel-Komplex mit einem  $NiS_4$ -Koordinationspolyeder. Die Ursachen, warum Nickel in  $\{[N(P(S)Me_2)_2]_2Ni\}$  nicht wie erwartet eine planare Geometrie besitzt, sind noch weitgehend unverstanden. Ausserdem ist Tetramethyldithioimidodiphosphinat der erste Ligand, mit dem ein tetraedrischer  $FeS_4$ -Komplex zugänglich wurde [21]. Man wird daher der Koordinationschemie des isoelektronischen zweizähligen Schwefel-Liganden XIIg mit einiger Erwartung entgegensehen können.

### Experimentelles

Alle Umsetzungen von Nickelocen und Cobaltocen wurden mit frisch sublimierten Metallocenen in Schlenkrohrtechnik unter Luftausschluss durchgeführt. Die Synthese der sekundären Phosphinoxide  $HP(O)R_2$  ( $R = CH_3, C_2H_5$  [22],  $CH_2C_6H_5, C_6H_5$  und  $p-C_6H_4Cl$  [23]) erfolgte aus Dimethylphosphit nach der Grignard-Methode, die Darstellung der sekundären Phosphinsulfide  $HP(S)R_2$  ( $R = CH_3, cyclo-C_6H_{11}$  und  $C_6H_5$  [23]) und  $O,O'$ -Dimethylthiophosphit  $HP(S)(OCH_3)_2$  [24] entsprechend den Literaturvorschriften.

$^1H$ -NMR-Spektren: Varian Gerät, Modell T60. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 283. Thermogravimetrie: Du Pont Thermoanalyzer Modell 951/990. Die Elementaranalysen und Molmassen wurden durch die Analytischen Laboratorien, Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Malissa + G. Reuter, Elbach, bestimmt.

#### *Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphinito-P)cobalt-O,O',O'']-cobalt(II) (Ib)*

3.20 g (16.9 mmol) Cobaltocen und 3.55 g (33.8 mmol) Diethylphosphinoxid werden 36 h auf  $140^\circ C$  erhitzt. Man lässt das grünschwärze Reaktionsgemisch abkühlen, rührt mehrmals kurz mit kaltem Wasser auf und filtriert die Lösung ab.

Der braungelbe Rückstand wird mittels Soxhlet-Extraktion aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 2.84 g (3.03 mmol, 54%) orangegelbe Kristalle, löslich in Wasser, Pentan, Benzol, chlorierten KW, Aceton. (Gef.: C, 43.41; H, 7.42; Co, 18.40.  $C_{24}H_{70}Co_3O_6P_6$  ber.: C, 43.55; H, 7.51; Co, 18.88%).  $\nu(P=O)$  1080  $cm^{-1}$  vs (KBr).

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(dibenzylphosphinito-P)cobalt-O,O',O'']-cobalt(II) (Id)*

1.25 g (6.6 mmol) Cobaltocen und 3.02 g (13.9 mmol) Dibenzylphosphinoxid werden 7 h auf 140°C erhitzt. Aufarbeitung wie für Ie beschrieben. Reinigung durch Soxhlet-Extraktion mit  $CH_2Cl_2$  gibt 2.03 g (1.21 mmol, 54%) gelbe Kristalle. Id ist mässig löslich in  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ , wenig löslich in Methanol und heissem Toluol, unlöslich in THF, Aceton und KW. (Gef.: C, 66.91; H, 5.73; Co, 10.54.  $C_{94}H_{94}Co_3O_6P_6$  ber.: C, 67.10; H, 5.63; Co, 10.51%).  $\nu(P=O)$  1052  $cm^{-1}$  vs (KBr).

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diphenylphosphinito-P)cobalt-O,O',O'']-cobalt(II) (Ie)*

1.48 g (7.8 mmol) Cobaltocen und 3.16 g (15.6 mmol) Diphenylphosphinoxid, gelöst in 3 ml Dimethylformamid, werden 2 h auf 100°C erhitzt. Zugabe von 50 ml 95% Methanol zur viskosen dunklen Reaktionsmischung gibt eine rotorange Lösung und feinkristallinen orangen Niederschlag von Ie, der abfiltriert und mit Methanol und Methylenchlorid gewaschen wird. Ausbeute 1.94 g (1.28 mmol, 49%). (Gef.: C, 64.83; H, 4.74; Co, 11.74; P, 12.16.  $C_{82}H_{70}Co_3O_6P_6$  ber.: C, 65.05; H, 4.66; Co, 11.68; P, 12.27%).  $\nu(P=O)$  1062  $cm^{-1}$  vs (KBr). Ie ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in konz. Salpetersäure und Trifluoressigsäure, gut löslich in konz. Schwefelsäure. Smp. > 300°C.

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(di-p-chlorphenylphosphinito-P)cobalt-O,O',O'']-cobalt(II) (If)*

Aus 1.02 g (5.4 mmol) Cobaltocen und 2.48 g (11.0 mmol) Di-p-chlorphenylphosphinoxid wie für Ie beschrieben. Reaktionsbedingungen: 3 h, 80°C; Ausbeute nach Reinigung durch Soxhlet-Extraktion mit  $CH_2Cl_2$  2.23 g (1.16 mmol, 64%) gelborange Kristalle. Ie ist löslich in heissem Toluol und Methylenchlorid, unlöslich in THF, Aceton, Ether und Methanol. (Gef.: C, 50.94; H, 3.17; Co, 8.84.  $C_{82}H_{58}Cl_{12}Co_3O_6P_6$  ber.: C, 51.10; H, 3.03; Co, 9.17%).  $\nu(P=O)$  1068  $cm^{-1}$  vs (KBr).

*Natrium-(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphinito-P)cobaltat-Monohydrat (IIb)*

Aus 1.05 g (1.12 mmol) Ib und 0.39 g (7.95 mmol) NaCN entsprechend der Vorschrift [3] für  $Na[(C_5H_5)Co(P(O)(OC_2H_5)_2)_3]$ . Ausbeute nach Reinigung durch Soxhlet-Extraktion mit  $CCl_4$  0.59 g (1.27 mmol, 57%) gelbe Kristalle, löslich in Wasser, Pentan, Aceton, Nitromethan und chlorierten KW. Beim Erwärmen (Temperaturbereich 20–100°C) geht die Verbindung in eine wasserfreie, feinpulvrige Form über. (Gef.: C, 42.75; H, 7.80; Co, 12.36; Na, 4.76.  $C_{17}H_{37}CoNaO_4P_3$  ber.: C, 42.51; H, 7.72; Co, 12.27; Na, 4.78%).  $\nu(P=O)$  1100  $cm^{-1}$  vs (KBr).  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.1 (m, 18H,  $CH_3$ ), 2.1 (m, 12H,  $CH_2$ ), 4.9 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 5.4 (s, br, 2H,  $H_2O$ ).

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphinito-P)cobalt-O,O',O'']-metall(III)-hexafluorophosphat (IIIb–VIIb)*

Aus IIb und den Metallsalzen  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot$

6H<sub>2</sub>O, EuCl<sub>3</sub>·aq bzw. Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O im Verhältnis 2/1 in Wasser mit überschüssigem NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Fällungsreagens entsprechend der Vorschrift [3] für  $[\{(C_5H_5)Co[P(O)(OC_2H_5)_2]_3\}_2Al]^+$ . Ausbeuten 65–95% gelbe Kristalle.

60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR:

IIIb, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ 1.2 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 2.2 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 5.1 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);

IVb, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ 1.2 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 2.3 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 5.3 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);

Vb, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ -4.2 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 10.9 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 17.7 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);

VIb, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ 4.3 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), -1.0 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), -2.8 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), -0.7 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

*Tetraethylammonium-(cyclopentadienyl)tris(dibenzylphosphinito)cobaltat(1-)* (IIId) und *(Cyclopentadienyl)(dibenzylphosphinit)bis(dibenzylphosphinito)cobalt(III)* (VIIIId) - Monohydrat:

340 mg (2.2 mmol) Tetraethylammoniumcyanid, gelöst in 5 ml Methylenchlorid, werden zu einer Lösung von 520 mg (0.30 mmol) Id in 20 ml Methylenchlorid gegeben. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur unter Luftzutritt, filtriert oder zentrifugiert den entstandenen Niederschlag ab und engt die klare Lösung ein, bis das Tetraethylammonium-Salz IIId ausfällt. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.30 (txt, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.27 (q, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3.45 (m, br, 12H, PCH<sub>2</sub>), 4.87 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.2 (m, br, 30H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). IIId wird in Methanol gelöst und mit Wasser versetzt bis VIIIId als gelber, flockiger Niederschlag ausfällt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und sorgfältigem Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Ausbeute 253 mg (0.29 mmol, 49%) feine gelbe Kristalle, löslich in Aceton und Methanol. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ 3.55 (m, br, 12H, PCH<sub>2</sub>), 5.17 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.4 (s, br, 3H, H<sub>3</sub>O), 7.2 (m, br, 30H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*(Cyclopentadienyl)(diethylphosphinit)(diethylphosphinito)nickel(II)* (IXb)

200 mg (1.06 mmol) Nickelocen und 340 mg (3.20 mmol) Diethylphosphinoxid werden unter Rühren ohne Lösungsmittel auf 80–100°C erhitzt, bis die anfänglich dunkelgrüne klare Lösung zu einem roten Kristallbrei geworden ist. Das überschüssige Phosphinoxid wird im Hochvakuum bei 30–40°C abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Beim Einengen der Lösung bleibt ein rotes Öl zurück, aus dem sich beim Trocknen im Hochvakuum nach einigen Tagen rote Kristalle abscheiden. Ausbeute 120 mg (0.36 mmol, 34%). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.9–2.0 (m, 30H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 4.95 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

*Bis-μ-dimethylthiophosphinito-S,P-bis(cyclopentadienyl)nickel* (Xa)

Aus Nickelocen und Dimethylphosphinsulfid wie für Xg beschrieben. Das Rohprodukt wird mehrmals sorgfältig mit Pentan und Ether gewaschen, bis das anfänglich braune Filtrat violett geworden ist. Anschliessende Reinigung durch Soxhlet-Extraktion mit Ether. Ausbeute ausgehend von 1.00 g (5.3 mmol) Nickelocen und 0.62 g (6.6 mmol) HP(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.83 g (1.9 mmol, 72%) Xa als feinkristallines schwarzes Pulver. (Gef.: C, 38.54; H, 5.05; Ni, 26.82; P, 14.13; S, 14.61. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ber.: C, 38.76; H, 5.11; Ni, 27.07; P, 14.28; S, 14.78%). Molmasse gef. (osm. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 439 (5.840 mg/ml), 442 (8.400 mg/ml), 445 (11.050 mg/ml); ber.: 433.8. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.7 (virt. t, <sup>2</sup>J(PCH) 9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 5.2 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

*Bis-μ-dicyclohexylthiophosphinito-S,P-bis(cyclopentadienylnickel) (Xc)*

Aus Nickelocen und Dicyclohexylphosphinsulfid wie für Xg beschrieben, aber in wenig Toluol als Lösungsmittel. Aufarbeitung: Rohprodukt mehrfach mit Methanol und Pentan waschen. Soxhlet-Extraktion mit Ether gibt schwarzrote Kristalle, sehr wenig löslich in Methanol, wenig in Pentan, gut löslich in Toluol und Methylenchlorid (Gef.: C, 57.71; H, 7.79; Ni, 16.35; P, 8.82; S, 9.24.  $C_{34}H_{54}Ni_2P_2S_2$  ber.: C, 57.82; H, 7.71; Ni, 16.62; P, 8.77; S, 9.08%).  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.7–3.0 (m, br, 44H,  $C_6H_{11}$ ), 5.3 (s, 10H,  $C_5H_5$ ).

*Bis-μ-diphenylthiophosphinito-S,P-bis(cyclopentadienylnickel) (Xe)*

Aus Nickelocen und Diphenylphosphinsulfid wie für Xg beschrieben, aber in wenig Toluol als Lösungsmittel und 3 h erhitzen auf 80°C. Rohprodukt mit Pentan und Methanol auswaschen, dann in einer Soxhlet-Apparatur aus Methylenchlorid umkristallisieren. Ausbeute 70–75%; violett glänzende Kristalle, sehr schwer löslich in Aceton, Nitromethan, Methanol und Ether, etwas besser löslich in Toluol, Schwefelkohlenstoff und Methylenchlorid. (Gef.: C, 59.80; H, 4.50; Ni, 17.12; P, 9.06; S, 9.31.  $C_{34}H_{30}Ni_2P_2S_2$  ber.: C, 59.87; H, 4.43; Ni, 17.21; P, 9.08; S, 9.40%).  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  4.8 (s, 10H,  $C_5H_5$ ), 7.2–8.0 (m, br, 20H,  $C_6H_5$ ).

*Bis-μ-O,O'-dimethylthiophosphito-S,P-bis(cyclopentadienylnickel) (Xg)*

7.30 g (38.6 mmol) Nickelocen und 6.07 g (48.0 mmol) Dimethylthiophosphit,  $HP(S)(OCH_3)_2$ , werden 28 h auf 50–55°C erwärmt. Das grüne Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei schwarzrot und wird fest. Flüchtige Nebenprodukte und das überschüssige Thiophosphit werden bei 40–50°C im Hochvakuum abdestilliert. Den Nickelkomplex Xg gewinnt man aus dem Rückstand durch Soxhlet-Extraktion mit Pentan. Aus der eingengten Pentanlösung fällt das Produkt beim Abkühlen auf –20°C in derben, tiefroten Prismen aus. Ausbeute 8.62 g (17.3 mmol, 90%). (Gef.: C, 33.65; H, 4.37; Ni, 23.40; P, 12.56; S, 12.99.  $C_{14}H_{22}Ni_2O_4P_2S_2$  ber.: C, 33.78; H, 4.45; Ni, 23.59; P, 12.44; S, 12.88%).  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.6 (virt. t,  $^3J(POCH)$  13 Hz, 12H,  $CH_3$ ), 5.3 (virt. t,  $^3J(PNiCH)$  1.7 Hz, 10H,  $C_5H_5$ ).

*Bis[(cyclopentadienyl)bis(O,O'-dimethylthiophosphito-P)nickel-S,S']zink(II) (XIg)*

8.42 g (16.91 mmol) Xg und 4.70 g (21.41 mmol) fein pulverisiertes Zinkacetat-dihydrat werden in 10 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 5.33 g (42.27 mmol) Dimethylthiophosphit wird unter Rühren 5 h auf 50°C erwärmt. Anschliessend wird die Lösung filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Hochvakuum eingengt, der feste Rückstand wieder in Methylenchlorid gelöst und die Lösung filtriert. Nach Überschichten mit Ether scheidet sich XIg in grossen, dunkelgrünen Kristallen ab. Ausbeute 10.45 g (12.85 mmol, 76%). (Gef.: Ni, 14.29; P, 15.33; S, 15.74; Zn, 8.18.  $C_{18}H_{34}Ni_2O_8P_4S_4Zn$  ber.: Ni, 14.44; P, 15.23; S, 15.77; Zn, 8.04%).  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.6 (virt. t,  $^3J(POCH)$  13 Hz, 24H,  $CH_3$ ), 5.4 (t,  $^3J(PNiCH)$  1.7 Hz, 10H,  $C_5H_5$ ).

*Natrium-(cyclopentadienyl)bis(O,O'-dimethylthiophosphito-P)nickelat(1-) (XIIg)*

2.20 g (2.74 mmol) XIg und 1.07 g (4.46 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat werden in 10 ml trockenem Methanol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Zinksulfid-Niederschlag wird abzentrifugiert und die Lösung filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wasserfreiem Methylenchlorid gelöst,

die Lösung durch ein 0.45  $\mu\text{m}$  Zellulose-Membran filtriert, eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Das olivgrüne Produkt ist etwas hygroskopisch. Ausbeute 870 mg (2.19 mmol, 80%). (Gef.: Na, 5.94; Ni, 13.85.  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NaNiO}_4\text{P}_2\text{S}_2$  ber.: Na, 5.79; Ni, 14.79%).  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.6 (virt. t,  $^3J(\text{POCH})$  13 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 5.3 (t,  $^3J(\text{PNiCH})$  1.7 Hz, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

## Dank

Für geschickte experimentelle Mitarbeit sind wir Frl. A. Günther, Frl. Ch. Wandelt, Herrn R. Baumann und Frl. A. Bockmann zu Dank verpflichtet. Der Firma Bayer AG danken wir für Chemikalienspenden, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 2283.
- 2 H. Werner und Tri Ngo-Khac, Z. Anorg. Allg. Chem., 475 (1981) 241.
- 3 W. Kläui, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1403.
- 4 W. Kläui und K. Dehnicke, Chem. Ber., 111 (1978) 451.
- 5 W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach und E. Buchholz, Chem. Ber., 115 (1982) 1922.
- 6 W. Kläui, J. Organomet. Chem., 184 (1980) 49.
- 7 H. Werner, Tri Ngo-Khac, C. Friebel, P. Köhler und D. Reinen, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 322.
- 8 R.T. Paine, E.N. Duesler und D.C. Moody, Organometallics, 1 (1982) 1097.
- 9 Die beiden äusseren Cobalt-Ionen (formal  $\text{Co}^{\text{III}-d^6}$ ) sind diamagnetisch. Zur Diskussion von Magnetismus und Ligandfeldspektren von Verbindungen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}_3]_2\text{M}$  siehe Ref. 5.
- 10 H.D. Lutz, unveröffentlicht.
- 11 G. Anderegg und W. Kläui, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 949.
- 12 W. Eberspach, N. El Murr und W. Kläui, Angew. Chem., 94 (1982) 919; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 915.
- 13 D.T. Hobbs und C.M. Lukehart, Inorg. Chem., 18 (1979) 1297.
- 14 I.W. Robertson und T.A. Stephenson, Inorg. Chim. Acta, 45 (1980) L215, und dort zit. Lit.
- 15 D.M. Roundhill, R.P. Sperline, W.B. Beaulieu, Coord. Chem. Rev., 26 (1978) 263.
- 16 J.A.S. Duncan, D. Hedden, D.M. Roundhill, T.A. Stephenson und M.D. Wilkinshaw, Angew. Chem., 94 (1982) 463 und dort zit. Lit.
- 17 E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne und A. Rau, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1487, und dort zit. Lit.
- 18 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 237.
- 19 E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, J. Organomet. Chem., 210 (1981) C37.
- 20 R. Beckett und B.F. Hoskins, Chem. Commun., (1967) 909.
- 21 M.R. Churchill und J. Wormald, Inorg. Chem., 10 (1971) 1778, und dort zit. Lit.
- 22 H.R. Hays, J. Org. Chem., 33 (1968) 3690.
- 23 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hrsg. E. Müller, Band XII/1, Thieme 1964.
- 24 R. Schliebs, DBP 1768503.