

Derivate des Borols

XII *. Komplexe von Nickel, Palladium und Platin. (η^5 -Borol)-(η^4 -1,5-cyclooctadien)metalle und Bis(η^5 -borol)metalle

G.E. Herberich * und M. Negele

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1,
D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Februar 1988)

Abstract

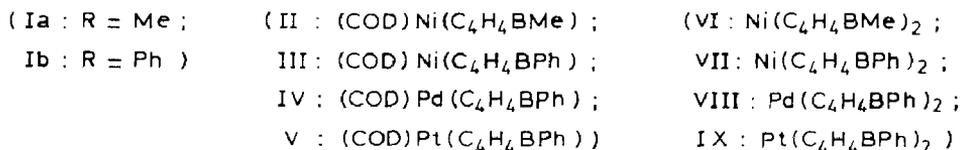
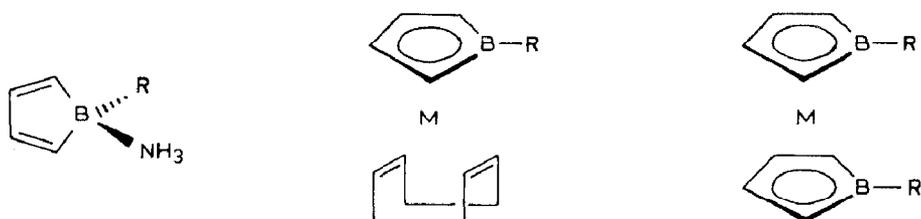
The 1*H*-borole ammonia adducts $C_4H_4BR \cdot NH_3$ ($R = Me, Ph$) (Ia,b) react with $M(COD)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) to give the mixed-ligand complexes $(COD)M(C_4H_4BR)$ ($R = Me$ for Ni; $R = Ph$ for Ni, Pd, Pt). Thermolysis of these complexes affords bis(ligand)metal compounds $M(C_4H_4BR)_2$, free COD, and elemental metal. Rotational barriers for the ligand–ligand motion were estimated from the NMR spectra for the mixed-ligand complexes and for the bis(ligand) compounds of Ni and Pd.

Zusammenfassung

Die 1*H*-Borol-Ammoniak-Addukte $C_4H_4BR \cdot NH_3$ ($R = Me, Ph$) (Ia,b) reagieren mit $M(COD)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) zu gemischten Komplexen $(COD)M(C_4H_4BR)$ ($R = Me$ für Ni; $R = Ph$ für Ni, Pd, Pt). Diese Komplexe ergeben beim Erhitzen Bis(ligand)metall-Verbindungen $M(C_4H_4BR)_2$, freies COD und elementares Metall. Rotationsbarrieren für die Ligand–Ligand-Bewegung wurden aus NMR-Spektren für die gemischten Komplexe und für die Bis(ligand)-Verbindungen von Ni und Pd abgeschätzt.

Die dehydrierende Komplexierung von Borolenen ist das einfachste Verfahren zur Darstellung von *C*-unsubstituierten η^5 -Borol-Komplexen [2–4]. Alternativen sind notwendig, wenn die dehydrierende Komplexierung versagt. In einer früheren Arbeit dieser Reihe haben wir bereits gezeigt, dass die Borol-Ammoniak-Addukte

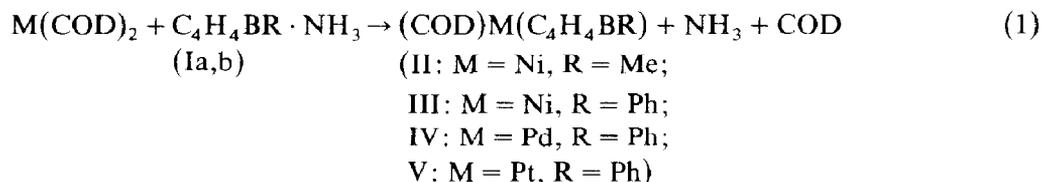
* Für XI. Mitteilung siehe Lit. 1.



Ia,b zur Darstellung von C-unsubstituierten (η^5 -Borol)tetracarbonylmetall-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram eingesetzt werden können [5]. Nach dem gleichen Synthesepinzip sind auch η^5 -Borol-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin zugänglich. Wir beschreiben hier die (η^5 -Borol)(η^4 -1,5-cyclooctadien)metalle II–V und die Bis(η^5 -borol)metalle VI–IX.

Präparative Ergebnisse

Die Bis(η -1,5-cyclooctadien)metalle M(COD)₂ von Ni [6], Pd [7] und Pt [7–9] sind thermisch empfindlich und gehen leicht Ligandensubstitutionsreaktionen ein. Umsetzung mit den Borol-Ammoniak-Addukten Ia,b liefert gemäss Gl. 1 die gemischten Komplexe II–V. Dabei haben wir Ni(COD)₂ und Pt(COD)₂ in Substanz eingesetzt, während Pd(COD)₂ in Anlehnung an eine bekannte Synthesevariante für Pt(COD)₂ in situ erzeugt wurde [9].



Die Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt. Sie sind thermisch beständiger und weniger luftempfindlich als die entsprechenden Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)metalle. Darin zeigt sich das im Vergleich zu einfachen Olefinen grössere Rückbindungsvermögen des Borol-Liganden.

Die thermische Zersetzung der gemischten Komplexe II–V liefert nach Gl. 2 unter Metallabscheidung die entsprechenden Bis(ligand)-Komplexe. Diese Zersetzung erfolgt bei der Palladium-Verbindung IV so leicht, dass bei der Messung ihres ¹³C-NMR-Spektrums bei 30 °C die Bildung von VIII bequem verfolgt werden kann. Die erhaltenen Bis(ligand)metalle sind mit Ausnahme der Platin-Verbindung IX nochmals beständiger als die gemischten Komplexe. Ihre thermolytische Darstellung

Tabelle 1

Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex	Molmasse (g/mol)	MS ^a	Analysen (Gef.(ber.) (%))		Farbe	Schmp./Zers. (°C)	
			C	H			
II	C ₁₃ H ₁₉ BNi	244.8	244 ^b	63.95 (63.78)	7.82 (7.82)	dunkelrot	74/150
III	C ₁₈ H ₂₁ BNi	306.9	306	70.22 (70.45)	6.82 (6.90)	bordeauxrot	137/ ^c
IV	C ₁₈ H ₂₁ BPd	354.6	354 ^b	60.95 (60.97)	5.95 (5.97)	orangerot	106/ ^c
V	C ₁₈ H ₂₁ BPt	443.3	443	48.59 (48.77)	4.70 (4.78)	zartgelb	172/240
VI ^d	C ₁₀ H ₁₄ B ₂ Ni	214.6	214	56.03 (55.98)	6.64 (6.58)	hellrot	38/ > 200
VII	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ Ni	338.7	338 ^b	70.85 (70.93)	5.48 (5.36)	dunkelrot	91/ > 280
VIII	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ Pd	386.4	385	61.99 (62.17)	4.60 (4.70)	hellrot	119/250
IX	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ Pt	475.1	475	50.33 (50.56)	3.99 (3.82)	ockergelb	108/180

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions. ^b Molekül-Ion ist nicht Basispeak; siehe Experimentelles. ^c Schmilzt unter Zersetzung. ^d Daten von Lit. 12.

Tabelle 2

¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren

Komplex	¹ H-NMR ^a		sonstige Gruppen	¹¹ B-NMR ^b	Solvens
	Borol-Ring				
	H(2)/H(5)	H(3)/H(4)			
II	4.62m(2H)	4.75m(2H)	0.04s(Me), COD: 4.25m(br)(4H), 1.7–2.15m(br)(8H) ^c	26.3	CD ₃ C ₆ D ₅
III	4.88m(2H)	5.13m(2H)	7.72m(2H _o), 7.17(2H _m ,H _p), COD: 4.13m(br)(4H), 1.6–2.1m(br)(8H) ^c	23.9	CD ₃ C ₆ D ₅
IV	5.32m(2H)	5.53m(2H)	7.81m(2H _o), 7.26m(2H _m ,H _p), COD: 5.04 und 4.37m(br)(4H), 1.94m(br)(8H) ^c	25.2	CD ₃ C ₆ D ₅
V	4.99m(2H) ^d	5.02m(2H) ^d	7.62m(2H _o), 7.17m(2H _m ,H _p), COD: 4.24m(br)(4H) ^e , 1.5–2.3m(br)(8H) ^c	18.2	CD ₃ C ₆ D ₅
VI	4.41m(4H)	5.68m(4H)	0.36s(2Me)	28.5	CD ₂ Cl ₂
VII	4.64m(4H)	5.84m(4H)	7.68m(4H _o), 7.36m(4H _m /2H _p)	24.9	CD ₂ Cl ₂
VIII	5.02m(4H)	6.09m(4H)	7.68m(4H _o), 7.35m(4H _m /2H _p)	26.9	CD ₂ Cl ₂
IX	4.63m(4H) ^f	5.59m(4H) ^g	7.44m(4H _o), 7.19m(4H _m /2H _p)	20.8	CD ₂ Cl ₂

^a δ-Werte (ppm) gegen int. TMS. ^b δ-Werte in ppm gegen ext. BF₃·OEt₂. ^c Teilweise vom Solvens überlagert. ^d Nicht getrennt, ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 20 Hz. ^e ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 73.5 Hz. ^f ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 22.2 Hz. ^g ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 30.5 Hz.

Tabelle 3

 ^{13}C -NMR-Spektren ^a

Komplex	Borol-Ring		sonstige Gruppen	Solvens
	C(2)/C(5)	C(3)/C(4)		
II	91.6d ^b (154)	102.5dm (166.5)	-0.8q(Me) ^b , COD: 84.7d ^c , 31.2t ^c (117) (156) (129)	CD ₃ C ₆ D ₅
III	90.1d ^b (159)	103.4ddd (165.5/11/7)	135.6dm(C _c) ^d , COD: 85.8d, 31.0t (158.5/6/5) (158.5)(128.5)	CD ₃ C ₆ D ₅
IV	95.1d ^b (154)	106.4ddd (164.0/11.5/6)	135.3dm(C _c) ^d , COD: 91.6d, 88.9d ^e , (156.0/7.5) (158.0) 31.4t, 30.9t ^e (128.0)	CD ₃ C ₆ D ₅
V	85.3d ^{b,f} (154)	96.7ddd ^g (164.5/10.5/8.5)	135.0dm(C _o) ^d , COD: 69.5d ^h , 32.9t (155.5) (158.0) (128.0)	CD ₃ C ₆ D ₅
VI	90.9d ^b (156)	99.5dm (169.5)	-1.8q(2Me) ^b (≈ 115)	
VII	90.0d ^b (153.5)	101.0ddd (170.5/11/7)	137.9s(2C _i) ^b , 135.4dm(4C _c), 129.2dm(2C _p) (154.5/7/6) (158.0/7) 128.0dm(4C _m) (159.0/3.5)	CD ₂ Cl ₂
VIII	94.1d ^b (157.5)	104.7ddd (168.0/9.5/8)	137.2s(2C _i) ^b , 135.3dm(4C _c), 129.2dm(2C _p) (155.5/8.5/6) (158.5/7) 127.9dm(4C _m) (158.0/4)	CD ₂ Cl ₂
IX	83.8d ^{b,i} (154)	92.9dm ^j (171.5)	135.9s(2C _i) ^b , 135.1dm(4C _c), 128.5dm(2C _p) (156.5) (158.5/7.5) 127.7dm(4C _m) (158.5/6)	CD ₂ Cl ₂

^a δ -Werte (ppm) gg. int. TMS; $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz) in Klammern. ^b Im Raumtemperaturspektrum stark verbreitert, bei 203 K scharf. ^c Hochtemperaturgrenzfall (343 K). ^d Die übrigen Signale der Phenyl-Gruppe sind vom Solvens überlagert. ^e Hochtemperaturgrenzfall wird bis 343 K nicht erreicht. ^f $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) \approx 35$ Hz. ^g $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 47.5 Hz. ^h $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 203 Hz. ⁱ $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 76 Hz. ^j $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 91.5 Hz.

Tabelle 4

Barrieren der internen Rotation ΔG^*

Komplex	^1H -NMR-Spektrum	^{13}C -NMR-Spektrum
	ΔG^* (kJ/mol) (T_c (K))	ΔG^* (kJ/mol) (T_c (K))
II (COD)Ni(C ₄ H ₄ BMe)	- ^a	62.5 ± 2 (315)
III (COD)Ni(C ₄ H ₄ BPh)	61 ± 2 (248)	61 ± 2 (292)
IV (COD)Pd(C ₄ H ₄ BPh)	70 ± 4 (341)	68 ± 4 (332)
V (COD)Pt(C ₄ H ₄ BPh)	38 ± 4 (191)	38 ± 4 (193)
VII Ni(C ₄ H ₄ BPh) ₂	32 ± 4 (170)	- ^b
VIII Pd(C ₄ H ₄ BPh) ₂	33 ± 4 (176)	- ^b

^a Signale zufällig isochron. ^b Noch keine Signalverbreiterung bei 153 K.

Die $^2J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Platin-Komplexe sind aufschlussreich. Für (Cyclopentadienyl)platin-Verbindungen sind Werte von 10–20 Hz typisch [20–22], während für die olefinischen COD-Protonen z.B. in $[\text{CpPt}(\text{COD})]^+$ oder $\text{Pt}(\text{COD})_2$ grössere Werte von 83 [19] bzw. 55 Hz [8] gefunden werden. Auf diesem Hintergrund dürfen die Werte von 20–30 Hz für die Borol-Protonen in V und IX als Hinweis auf die cyclische Konjugation und Delokalisierung im Borol-Ring gesehen werden.

Die interne Rotation hat den Charakter einer Tetraeder-Quadrat-Umlagerung, wobei die Quadrat-Anordnung der Doppelbindungen das Energiemaximum darstellt. Die erhaltenen Barrieren sind bemerkenswert niedrig, was wieder auf die cyclische Konjugation im Borol-Ring zurückzuführen ist. Dagegen ist für Bis $[\eta^5$ -(1,1-dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien)]platin, wo die cyclische Konjugation unterbrochen ist, die höhere Barriere ΔG^\ddagger (295 K) 59 kJ/mol ermittelt worden [17]. Auch zeigt die Nickel-Verbindung des gleichen Liganden noch bei 90 °C keine Signalverbreiterung [17].

Im übrigen haben EHMO-Rechnungen für $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{BH})$ die sehr niedrige Barriere von 4.8 kcal/mol ergeben [23]. Die Konformation der für $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{-BPh})$ röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur ist die vorhergesagte Grundzustandskonformation; spektroskopische Hinweise auf behinderte Rotation liegen in diesem Fall bisher nicht vor [2].

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff; die Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften sauerstofffrei gemacht. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm N, Aktivität I) wurde im Vakuum bei 300 °C ausgeheizt und mit 7% desoxygeniertem Wasser deaktiviert.

Ammoniak-Abbau von (η^5 -Borol)dicarbonyliodocobalt-Komplexen [5]

Zu 1.60 g (5.0 mmol) $\text{CoI}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})$ (Xa) [24] in 40 ml THF oder Et_2O fügt man bei -80°C ca. 2 ml (ca. 80 mmol) trockenes flüssiges Ammoniak, lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert nach Ende der Gasentwicklung (CO , NH_3) den rosafarbenen Feststoff von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ab und wäscht nach. Das Filtrat enthält u.a. Ia (ca. 2.5 mmol, 50%). Bei den folgenden Präparationen entsteht aus den im Filtrat ebenfalls enthaltenen (1-Methylborol)cobalt-Spezies $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})_2$ (XIa) [5,24]. Ib wird analog aus $\text{CoI}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ (Xb) erhalten.

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[η^5 -(1-methylborol)]nickel (II)

Zu 1.65 g (6.00 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [6] in 10 ml THF gibt man unter Rühren bei -30°C Ia in THF, wie oben beschrieben dargestellt aus 1.07 g (3.35 mmol) $\text{CoI}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})$ (Xa) [24], und rührt dann 6 h bei 45 – 50°C . Abziehen des Solvens im Vakuum, Extraktion mit insgesamt 100 ml Pentan, Einengen auf 30 ml und Chromatographie an Al_2O_3 (Säule: 15 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan liefert einen gelben Vorlauf mit unumgesetztem $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Zweikernkomplex XIa und COD. Aus der breiten, hellroten Produktzone erhält man durch Einengen und Kristallisation 155 mg (0.63 mmol; 19%, bezogen auf Xa) dunkelrote

Plättchen von II; gut löslich in Pentan, Et₂O und Aceton, in Lösung luftempfindlich, in CH₂Cl₂ rasche Zersetzung. MS: *m/z* (*I*_{rel}) 244 (80; *M*⁺), 166 (100; Ni(COD)⁺), 164 (73; 166 – H₂), 136 (31; Ni(C₄H₄BMe)⁺), 112 (77; Ni(C₄H₆)⁺).

(η⁴-1,5-Cyclooctadien)[η⁵-(1-phenylborol)]nickel (III)

Zu 2.20 g (8.00 mmol) Ni(COD)₂ [6] in 10 ml THF gibt man unter Rühren bei –30 °C Ib in THF, dargestellt aus 1.72 g (4.50 mmol) CoI(CO)₂(C₄H₄BPh) (Xb) [24], und rührt dann 16 h bei 45–50 °C. Abziehen des Solvens im Vakuum, Extraktion mit insgesamt 150 ml Pentan/Et₂O (4/1), Einengen auf 35 ml und Chromatographie an Al₂O₃ (Säule: 10 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan/Et₂O (4/1) liefert nach wenig gelblichem Vorlauf eine breite, braunrote Produktzone; XIb und elementares Nickel bleiben am Säulenkopf. Durch Einengen und Kristallisation erhält man 640 mg (2.09 mmol; 46%, bezogen auf Xb) dunkelrote Nadeln von III; selbst in Pentan gut löslich, in Lösung luftempfindlich, in CH₂Cl₂ rasche Zersetzung.

(η⁴-1,5-Cyclooctadien)[η⁵-(1-phenylborol)]palladium (IV)

Zu 4.28 g (15.0 mmol) PdCl₂(COD) fügt man bei –78 °C 5 ml COD, 25 ml CH₂Cl₂ und 4.90 g (25.9 mmol, Unterschuss!) CoCp₂, erwärmt unter Rühren auf –30 °C, hält 1 h bei –30 °C, tropft dann Ib in 50 ml Et₂O, dargestellt aus 2.87 g (7.52 mmol) Xb, zu und rührt noch 3 h bei Raumtemperatur. Man filtriert durch Seesand, wäscht mit Et₂O nach und engt im Vakuum auf 5 ml ein. Verdünnen mit 20 ml Pentan/Et₂O (4/1) und Kristallisation bei –30 bis zuletzt bei –60 °C liefert 230 mg (0.65 mmol; 9%, bezogen auf XIb) orangerote Nadeln von IV; selbst in Pentan löslich, in Lösung luftempfindlich und bei Raumtemperatur langsame, in CH₂Cl₂ sofortige Zersetzung. MS: *m/z* (*I*_{rel}, ¹⁰⁵Pd) 353 (95; *M*⁺), 245 (100; Pd(C₄H₄PBh)⁺), 213 (64; Pd(COD)⁺), 193 (39; 245 – 2C₂H₂), 159 (41; Pd(C₄H₆)⁺), 105 (61; Pd⁺).

(η⁴-1,5-Cyclooctadien)[η⁵-(1-phenylborol)]platin (V)

Darstellung wie bei III aus 1.65 g (4.01 mmol) Pt(COD)₂ und 1.39 g (3.64 mmol) Xb; Umsetzung 3 h bei 45–50 °C; Aufarbeitung wie bei III und Kristallisation aus Pentan oder Aceton liefert 160 mg (0.36 mmol; 10%, bezogen auf Xb) zartgelbe Nadeln von V; mässig löslich in Pentan, löslich in Et₂O, Toluol oder Aceton, in Lösung luftempfindlich, in CH₂Cl₂ zersetzlich.

Bis[η⁵-(1-methylborol)]nickel (VI)

120 mg (0.49 mmol) II werden in 10 ml Toluol 60 h auf 120 °C erhitzt, wobei sich ein Nickelspiegel bildet. Abziehen des Solvens (20 °C/10^{–4} bar), Chromatographie an Al₂O₃ (Säule: 10 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan und Sublimation (10^{–4} bar) gegen einen kalten Finger (–78 °C) liefert 35 mg (0.16 mmol; 67%, bezogen auf Xb) rotes, öliges, langsam kristallisierendes VI; in Pentan und anderen organischen Lösungsmitteln extrem gut löslich, luftempfindlich.

Bis[η⁵-(1-phenylborol)]nickel (VII)

460 mg (1.50 mmol) III werden in 35 ml Toluol 50 h auf 120 °C erhitzt, wobei sich ein Nickelspiegel bildet. Abziehen des Solvens (20 °C/10^{–4} bar), Extraktion

des Rückstands mit insgesamt 100 ml Pentan und Chromatographie an Al_2O_3 (Säule: 15 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan liefert eine blasse, rötlich braune Vorzone mit wenig III und COD. Die rote Produktzone wird mit Pentan/ Et_2O (4/1) eluiert und liefert nach Einengen und Kristallisation aus Pentan bei -30 bis zuletzt bei -60°C 175 mg (0.52 mmol; 69%) derbe, rote Kristalle von VII; löslich auch in Pentan, auch in Lösung kaum luftempfindlich. MS: m/z (I_{rel}) 338 (6; M^+), 261 (100; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 205 (43; $261 - 2\text{H}_2$, $-2\text{C}_2\text{H}_2$), 184; $261 - \text{C}_6\text{H}_5$).

Bis[η^5 -(1-phenylborol)]palladium (VIII)

220 mg (0.62 mmol) IV werden in 10 ml Toluol 8 h auf 110°C erhitzt. Aufarbeitung wie bei VII liefert 95 mg (0.25 mmol; 80%) leuchtend rote, würfelige Kristalle von VIII; löslich auch in Pentan, auch in Lösung kaum luftempfindlich.

Bis[η^5 -(1-phenylborol)]platin (IX)

130 mg (0.29 mmol) V werden in 5 ml Mesitylen 3 d auf 150°C erhitzt. Abziehen des Solvens ($40^\circ\text{C}/10^{-4}$ bar), Extraktion des Rückstands mit insgesamt 50 ml Pentan/ Et_2O (4/1), Filtration durch Al_2O_3 (G3-Fritte, 2 cm weit; Schicht: 5 cm hoch) mit Pentan/ Et_2O (4/1) und Einengen auf 30 ml liefert bei -30°C 35 mg unumgesetztes V. Weitgehendes Einengen und Kristallisation bei -30°C ergibt 25 mg (0.053 mmol; 49%, bezogen auf umgesetztes V) derbe, bräunlich ockergelbe Kristalle von IX; löslich auch in Pentan, auch in Lösung kaum luftempfindlich.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.E. Herberich, B. Hessner und H. Ohst, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 305.
- 2 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 153.
- 3 G.E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner und H. Lütke, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 13.
- 4 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer und M. Negele, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 311.
- 5 G.E. Herberich, B. Hessner, M. Negele und J.A.K. Howard, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 29.
- 6 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 7 M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 271.
- 8 J. Müller und P. Göser, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 364.
- 9 G.E. Herberich und B. Hessner, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 638.
- 10 I. Hausmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1987.
- 11 G.E. Herberich und H. Ohst, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4303.
- 12 G.E. Herberich und M. Hostalek, unveröffentlicht.
- 13 G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 411.
- 14 J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1982, S. 79.
- 15 H. Dierks und H. Dietrichs, *Z. Kristallogr.*, 122 (1965) 1.
- 16 P.S. Maddren, A. Modinos, P.L. Timms und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1272.
- 17 G.E. Herberich, M. Thönnessen und D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 27.
- 18 A. Salzer, T.L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 325.
- 19 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.A. White, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1738.

- 20 H.C. Clark und A. Shaver, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 2068.
- 21 H. Wadepohl und W. Siebert, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 50.
- 22 N.M. Boag, R.J. Goodfellow, M. Green, B. Hessner, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2585.
- 23 T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 24 G.E. Herberich, B. Hessner und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 9.