

## Synthese und Charakterisierung neuer Acetylenkomplexe des Mangans und Rheniums

Helmut G. Alt\* und Heidi E. Engelhardt

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 31. August 1987)

### Abstract

The reaction of the photochemically-generated tetrahydrofuran complexes  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{M}(\text{thf})$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) with various alkynes  $\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) yields the acetylene complexes  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$ . These compounds were identified from their IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and mass spectra.

### Zusammenfassung

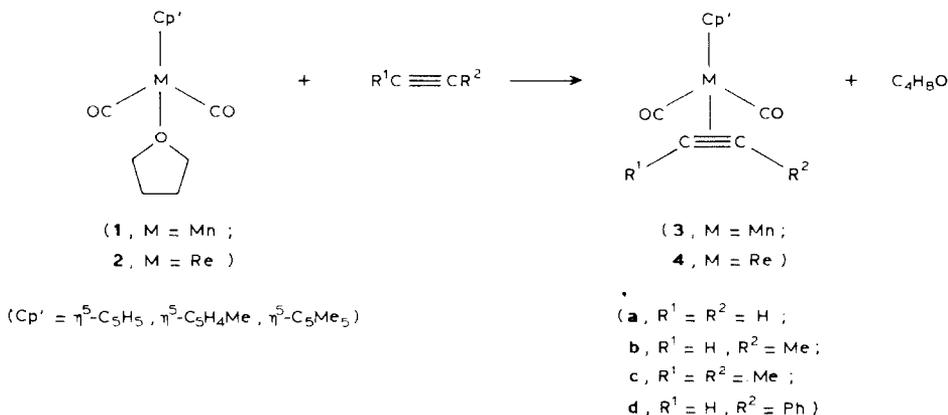
Die Umsetzung der photochemisch erzeugten Tetrahydrofurankomplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{M}(\text{thf})$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit verschiedenen Alkinen  $\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) ergibt die Acetylenkomplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$ . Diese Verbindungen werden IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

### Einleitung

Obwohl Strohmeier den Alkinkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{Ph}_2$  [1,2] bereits im Jahr 1961 vorgestellt hat, gab es in der Folgezeit nur vereinzelte Hinweise [3–7] auf weitere Acetylenkomplexe, die das Komplexfragment  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$  enthalten. Als Grund hierfür wurde stets angenommen, dass sich Acetylenkomplexe des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$  sehr leicht in die Vinylidenkomplexe  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCCR}^1\text{R}^2$  umlagern, insbesondere dann, wenn einer oder beide Alkylsubstituenten Wasserstoff sind (vgl. [8–14]). Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese und Charakterisierung neuer  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$ -Komplexe, wobei das Metall M Mangan oder Rhenium und die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  auch Wasserstoff sein können.

**Synthese der Komplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$**  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ )

Die Umsetzung der photochemisch erzeugten Tetrahydrofuran Komplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{M}(\text{thf})$  mit Alkinen  $\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$  liefert in einer Substitutionsreaktion die Alkin Komplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$ :



Die direkte photoinduzierte Umsetzung der Ausgangsverbindungen **1** und **2** mit den Acetylenen **a–d** in Pentanlösung führt nicht zu den gewünschten Produkten **3** und **4**, sondern zu braunen, in Pentan unlöslichen Niederschlägen.

**Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$  (3, 4)**

Die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und massenspektroskopische Charakterisierung (vgl. Tab. 1 und 2) erlaubt eine eindeutige Identifizierung der neuen Acetylenkomplexe. Im IR-Spektrum zeigen alle Verbindungen des Typs **3** und **4** im Carbonylbereich zwei etwa gleich intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden (vgl. Tab. 1), wobei die kürzerwellige Absorption der symmetrischen Valenzschwingung (Rasse  $\text{A}_1$ ) und die längerwellige der asymmetrischen Schwingung (Rasse  $\text{B}_2$ ) zuzuordnen ist. Aus der Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden lassen sich die Donor–Akzeptor-Eigenschaften der Alkine und die der unterschiedlich methylierten Cyclopentadienylringe untereinander vergleichen. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Anzahl von Methylsubstituenten am  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Alkingerüst die Donorfähigkeit der Alkinliganden zunimmt. Phenylacetylen weist nach diesem Kriterium in etwa die selben Donor–Akzeptor-Eigenschaften auf wie das unsubstituierte Acetylen. Analoge Beobachtungen wurden bereits früher an den isoelektronischen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{Cr}(\text{alkin})$ -Komplexen gemacht [15]. Die Methylierung des Cyclopentadienylliganden führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metall und somit zu einer verstärkten Rückbindung  $\text{M} \rightarrow \text{Alkin}$  und  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ , die sich in einer Absenkung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden äußert.

Die Komplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$  zeigen sowohl im Lösungs- als auch im Festkörperspektrum neben den beiden Carbonylbanden noch eine schwache Absorption um  $1730 \text{ cm}^{-1}$  (in Pentan), die nicht zweifelsfrei zuzuordnen ist. Im isoelektronischen, aber chiralen Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{CrC}_2\text{H}_2$  war eine ähnlich

Tabelle 1

IR,  $^1\text{H-NMR}$ - und andere Daten der Komplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$  (d = Dublett, q = Quadruplett, m = Multiplett, n.b. = nicht bestimmt)

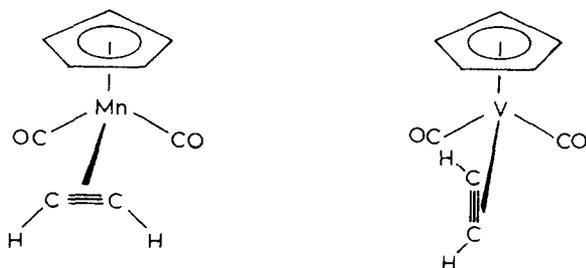
Komplex	IR <sup>a</sup> $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$^1\text{H-NMR}$ <sup>b</sup>		$m/e$ <sup>c</sup> [M <sup>+</sup> ]	Aus- beute (Zers.) (%)	Fp. (Zers.) (°C)
		$\delta(\text{Cp}')$	$\delta(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$ [J(H,H) (Hz)]			
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$	1981, 1919	4.58	4.90	202	57	48
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnMeC}_2\text{H}$	1975, 1910	4.50	H 3.85 Me 2.49	216	64	39
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{Me}_2$	1963, 1904	4.52	2.34	228	69	46
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$	1978, 1915	4.57/4.40	4.97	216	44	30
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnMeC}_2\text{H}$	1971, 1907	4.48/4.37	H 4.00 Me 2.51	270	70	ölig
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{Me}_2$	1961, 1900	4.45/4.37	2.35	244	68	28
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnPhC}_2\text{H}$	1977, 1912	4.17/4.02	H 5.08 Ph 7.83(m) 7.19(m)	292	30	ölig
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$	1962, 1902	1.68	4.74	272	88	119
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnMeC}_2\text{H}$	1957, 1892	1.73	H 3.99 Me 2.44	286	50	92
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{Me}_2$	1946, 1885	1.72	2.29	300	95	77
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnPhC}_2\text{H}$	1963, 1901	1.75	H 5.47 Ph 7.81(m) 7.38(m)	348	75	ölig
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}_2\text{H}_2$	1982, 1908	5.32	5.61	334	30	119
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReMeC}_2\text{H}$	1977, 1899	5.30	H 4.84(q) Me 2.58(d) [2.4]	348	35	92
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}_2\text{Me}_2$	1973, 1892	5.28	2.40	362	30	77
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{ReC}_2\text{H}_2$	1964, 1887	1.92	5.40	404	38	77
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{ReMeC}_2\text{H}$	1961, 1883	1.93	H 4.72(q) Me 2.51(d) [2.2]	418	30	n.b.
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{ReC}_2\text{Me}_2$	1958, 1877	1.95	2.35	432	30	168
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RePhC}_2\text{H}$	1966, 1887	1.95	H 5.92 Ph 6.63(m) 7.33(m)	480	31	123

<sup>a</sup> In Pentan. <sup>b</sup> In  $\text{CDCl}_3$ , bei  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ (ppm), bez. auf  $\text{CHCl}_3$  (7.24). <sup>c</sup> Bez. auf  $^{55}\text{Mn}$  bzw.  $^{187}\text{Re}$ . <sup>d</sup> In Toluol- $d_8$ , bei  $-20^\circ\text{C}$  (Zersetzung und Signalverbreiterung in  $\text{CDCl}_3$ ).

schwach ausgeprägte Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung zugeschrieben worden [16].

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man den Cyclopentadienyl- und den Alkinliganden am jeweiligen Aufspaltungsmuster (vgl. Tab. 1). Die Methylcyclopentadienylliganden zeigen für die vier Ringprotonen ein AA'BB'-System, das meist als schwach aufgelöstes Multiplett zu erkennen ist. Die  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden liefern jeweils nur ein Singulettsignal. Die Erhöhung der Elektronendichte im  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring mit zunehmender Donorfähigkeit des Alkinliganden wird vor allem bei den Methylacetylen- und Dimethylacetylen-Rheniumkomplexen **4b** und **4c** deutlich. Phenylacetylen als Ligand hingegen verursacht im Vergleich zu den entsprechenden

$C_2H_2$ -Komplexen eine deutliche Entschirmung der  $Cp'$ -Resonanzsignale. Beim Abkühlen einer Probe von **3a** auf  $-85^\circ C$  konnte keine Signalverbreiterung des  $C_2H_2$ -Singulettsignals beobachtet werden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Alkinligand nach wie vor um die Metall-Alkin-Bindungsachse rotiert oder aber bei tiefer Temperatur so "eingefroren" ist, dass die  $C\equiv C$ -Achse mit der Symmetrieebene des  $C_5H_5(CO)_2Mn$ -Fragments einen rechten Winkel bildet, so dass die beiden  $C_2H_2$ -Wasserstoffatome homotop sind.



Diese Befunde stehen mit der Festkörperstruktur von  $C_5H_5Re(CO)_2C_2Ph_2$  [17] in Einklang, die eine derartige Orientierung der  $C\equiv C$ -Achse im Komplexmolekül

Tabelle 2

 $^{13}C$ -NMR-Daten der Komplexe  $Cp'(CO)_2M R^1C_2R^2$ 

Komplex	$\delta(Cp')$ [ $^1J(C,H)$ (Hz)]	$\delta(-C\equiv C-)$ [ $J(C,H)$ (Hz)]	$\delta(R^1,R^2)$	$\delta(CO)$
$C_5H_5(CO)_2MnC_2H_2$	85.0 [177.7]	60.1 [242.2/32.2]	–	233.1
$C_5H_5(CO)_2MnMeC_2H$	84.7	67.7/46.0	13.6	233.7
$C_5H_5(CO)_2MnC_2Me_2$	84.5	53.8	13.2	234.3
$C_5H_4Me(CO)_2MnC_2H_2$	103.1/85.4 [172.9]/ 81.9 [170.9]/12.6 [128.9]	62.7 [241.2/32.2]	–	233.4
$C_5H_4Me(CO)_2MnMeC_2H$	103.4/84.5/82.2/12.7	69.9/49.3	13.5	234.8
$C_5H_4Me(CO)_2MnC_2Me_2$	104.0/83.5/82.4/12.6	56.7	13.1	234.4
$C_5H_4Me(CO)_2MnPhC_2H$	103.8/85.5/82.6/12.6	79.0/66.6	132.4/130.1/ 128.2/127.7	233.2
$C_5Me_5(CO)_2MnC_2H_2$	95.3/9.7	67.7	–	235.0
$C_5Me_5(CO)_2MnMeC_2H$	95.0/9.7	74.2/55.6	11.3	235.0
$C_5Me_5(CO)_2MnC_2Me_2$	94.9/9.8	62.5	10.7	235.1
$C_5Me_5(CO)_2MnPhC_2H$	96.1/9.9	84.6/73.1	132.2/129.5/ 128.1/127.2	235.0
$C_5H_5(CO)_2ReC_2H_2$	87.9 [180.7]	64.5 [237.2/27.3]	–	204.3
$C_5H_5(CO)_2ReMeC_2H$	87.7	74.9/51.1	14.6	205.2
$C_5H_5(CO)_2ReC_2Me_2$	87.4	61.6	14.2	205.9
$C_5Me_5(CO)_2ReC_2H_2$	95.3/10.4	71.9	–	208.8
$C_5Me_5(CO)_2ReMeC_2H$	99.1/10.3	81.9/59.4	11.6	209.1
$C_5Me_5(CO)_2ReC_2Me_2$	99.2/10.4	69.6	11.3	209.7
$C_5Me_5(CO)_2RePhC_2H$	99.9/10.6	89.5/73.6	132.1/128.4/ 128.3/127.4	207.8

<sup>a</sup> In  $CDCl_3$ , bei  $-20^\circ C$ ,  $\delta$ (ppm), rel. Solvenzsignal (77.0).

zeigt [18]. Eine abweichende Orientierung der  $C\equiv C$ -Achse bei tiefen Temperaturen hatten wir bei den Acetylenkomplexen  $C_5H_5V(CO)_2R^1C_2R^2$  [19] und  $C_9H_7V(CO)_2R^1C_2R^2$  [20]  $^1H$ -NMR-spektroskopisch bzw. röntgenographisch nachgewiesen. In den Vanadinkomplexen fungiert das Alkin allerdings als Vierelektronenligand.

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigen die Alkinkohlenstoffatome Signale zwischen 50 und 70 ppm. Dies ist ein Bereich, der für alkinische Zweielektronenliganden typisch ist. Symmetrische Acetylene liefern jeweils nur ein  $C\equiv C$ -Signal bei Raumtemperatur oder bei  $-80^\circ C$ ; monosubstituierte Alkine ergeben zwei Signale, wobei das C-Atom, das den Substituenten trägt, bei niedrigerem Feld erscheint. Die  $^1J(C,H)$ -Kopplungen der Alkinliganden in den  $C_2H_2$ -Komplexen **3** und **4** liegen bei 240 Hz, die  $^2J(C,H)$ -Kopplungen um 30 Hz. Diese Werte sind charakteristisch für alkinische Zweielektronenliganden mit starkem  $\pi$ -Bindungscharakter (vgl. [21]). Die beiden terminalen Carbonylliganden erscheinen in allen Fällen – auch bei den Komplexen, die asymmetrische Alkinliganden enthalten – bei  $-20^\circ C$  nur in Form eines einzigen verbreiterten Signals. Eine Probe von  $C_5H_5(CO)_2MnC_2H_2$  zeigte auch bei  $-80^\circ C$  nur ein einziges CO-Signal. Dies beweist, dass  $C_2H_2$  in dieser Verbindung eine intramolekulare Rotation um die Metall–Alkin-Bindungsachse ausführt, deren Freie Aktivierungsenthalpie relativ niedrig liegt, oder aber der  $C_2H_2$ -Ligand orientiert sich im "eingefrorenen" Zustand symmetrisch zur Spiegelebene (vgl.  $^1H$ -NMR-Befunde).

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden routinemässig unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $C_5H_5(CO)_3Mn$  [22–24],  $C_5Me_5(CO)_3Mn$  [25–27],  $C_5H_5(CO)_3Re$  [28,29] und  $C_5Me_5(CO)_3Re$  [26,30] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt,  $C_5H_4Me(CO)_3Mn$  käuflich erworben. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian Mat CH7.

#### *Darstellung der Komplexe $Cp'(CO)_2MnR^1C_2R^2$*

*Allgemeine Vorschrift:* 1 mmol des jeweiligen  $Cp'(CO)_3Mn$ -Komplexes wird in etwa 200 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Reaktionslösung 45 min mit einem Quecksilbermitteldruckbrenner Hanovia L 450 W bestrahlt. Nach dieser Bestrahlungsdauer liegt nahezu quantitativ der Etherkomplex  $Cp'(CO)_2Mn(thf)$  vor, der nun mit dem gewünschten Acetylen  $R^1C_2R^2$  umgesetzt wird. Dazu werden die Alkine in etwa 2–3-fachem Überschuss direkt zur Tetrahydrofuranlösung gegeben. Im Verlauf von etwa 2 h hellt sich die anfangs dunkelrote Lösung auf und verfärbt sich nach gelbbraun. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung bietet eine gute Kontrollmöglichkeit zum Ablauf der Reaktion. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Pentan aufgenommen, die gelbe Lösung über Filterflocken filtriert und das eingeeengte Filtrat zum Kristallisieren auf Trockeneis gestellt. Die auskristallisierten Produkte werden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten und die massenspektroskopisch bestimmten Molmassen sind zusammen mit den Schmelzpunkten der einzelnen Produkte in Tab. 1 angegeben. Stellvertretend für den Komplextyp **3** wurden von  $C_5H_5(CO)_2MnC_2H_2$  und  $C_5Me_5(CO)_2MnMeC_2H$  Elementaranalysen durchgeführt: Gef.: C, 52.89; H, 3.61.  $C_9H_7O_2Mn$  (202.09) ber.:

C, 53.49; H, 3.49%. Gef.: C, 62.43; H, 6.84.  $C_{15}H_{19}O_2Mn$  (286.25) ber.: C, 62.94; H, 6.69%.

*Darstellung der Komplexe  $C_5H_5(CO)_2ReR^1C_2R^2$  und  $C_5Me_5(CO)_2ReR^1C_2R^2$*

*Allgemeine Vorschrift:* Die Darstellung der Re-Komplexe **4** erfolgt in analoger Weise wie die der Mn-Verbindungen **3**. Als präparative Erschwernis erweist sich allerdings die photochemische Darstellung der Etherkomplexe  $C_5H_5(CO)_2Re(thf)$  und  $C_5Me_5(CO)_2Re(thf)$ . Es ist vorteilhaft, die Photoreaktion in einer Quarzapparatur durchzuführen und während der Bestrahlung Stickstoff in schwachem Strom durch die Lösung zu leiten. Die Umsetzung der Tetrahydrofurankomplexe mit den jeweiligen Alkinen erfolgt dann in der Weise, wie es für die Mangankomplexe beschrieben wurde; jedoch kann die Reaktionsdauer bis zu 48 h dauern. Eine Reinigung des Produktes gelingt durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Pentan) und anschließende Kristallisation aus Pentan. Ausbeuten, Schmelzpunkte und massenspektroskopisch bestimmte Molmassen sind in Tab. 1 angegeben.

Von  $C_5Me_5(CO)_2ReC_2H_2$  wurde eine Elementaranalyse durchgeführt: Gef.: C, 42.20; H, 4.32.  $C_{14}H_{17}O_2Re$  (403.50) ber.: C, 41.67; H, 4.25%.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- 1 W. Strohmeier und D. v. Hobe, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 402.
- 2 W. Strohmeier, H. Laporte und D. v. Hobe, Chem. Ber., 95 (1962) 455.
- 3 W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber., 98 (1965) 1598.
- 4 A.N. Nesmeyanov, A.B. Antonova, N.E. Kolobova und K.N. Anisimov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., S. 2873 (1974) und Dokl. Akad. Nauk SSSR, 220 (1975) 105.
- 5 N.E. Kolobova, O.S. Zhvanko, L.L. Ivanov, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, J. Organomet. Chem., 302 (1986) 235.
- 6 H. Berke, Angew. Chem., 88 (1976) 684; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 624.
- 7 H. Berke, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 86.
- 8 A.N. Nesmeyanov, N.E. Kolobova, A.B. Antonova und K.N. Anisimov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 220 (1975) 105.
- 9 A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, J. Organomet. Chem., 110 (1976) C36.
- 10 A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Loxsin und N.S. Obezyuk, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 55.
- 11 N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, V.F. Sizoi und Y.S. Nekrasov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1979) 2393.
- 12 H. Berke, Chem. Ber., 113 (1980) 1370.
- 13 H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem., 218 (1981) 193.
- 14 K. Folting, J.C. Huffman, L.N. Lewis und K.G. Caulton, Inorg. Chem., 18 (1979) 3483.
- 15 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, Liebigs Ann. Chem., (1976) 300.
- 16 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 42 (1972) 413.
- 17 A.N. Nesmeyanov, N.E. Kolobova, Y.V. Makarov, B.V. Lokshin und E.B. Rusach, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1976) 629; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.), 3 (1976) 612.
- 18 F.W.B. Einstein, K.G. Tyers und D. Sutton, Organometallics, 4 (1985) 489.
- 19 H.G. Alt und H.E. Engelhardt, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1134.
- 20 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch, A. Razavi und R.D. Rogers, Z. Naturforsch., im Druck.

- 21 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 149.
- 22 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch. B*, 9 (1954) 618.
- 23 E.O. Fischer und K. Pleske, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2719.
- 24 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1866.
- 25 R.B. King und A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3773.
- 26 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53.
- 27 I. Bernal, J.D. Korp, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 28 M.L.H. Green und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London)*, (1958) 4314.
- 29 E.O. Fischer und W. Fellmann, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 191.
- 30 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.