

## ÜBERGANGSMETALL-CARBIN-KOMPLEXE

### LXXXI \*. *trans*-Ph<sub>2</sub>As(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> (2,2'-bipy = 2,2'-BIPYRIDYL), DER ERSTE, NEUTRALE DIPHENYLARSANO-CARBINKOMPLEX EINES ÜBERGANGSMETALLS \*\*

ALEXANDER CONSTANTIN FILIPPOU, ERNST OTTO FISCHER\*, KARL ÖFELE,

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
D-8046 Garching (B.R.D.)*

und HELMUT GUIDO ALT

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,  
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Dezember 1985)

#### Summary

*trans*-Br(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> reacts with NaAsPh<sub>2</sub> undergoing substitution of the halogen ligand to yield *trans*-Ph<sub>2</sub>As(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub>, the first neutral transition metal carbyne complex which contains a heavier element of the Main Group V coordinated in the *trans* position relative to the carbyne ligand on the metal.

Despite coordination the high reactivity of the AsPh<sub>2</sub> group is preserved in *trans*-Ph<sub>2</sub>As(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> because of the one free electron pair still left on arsenic. Thus at room temperature we observe a nucleophilic attack of *trans*-Ph<sub>2</sub>As(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> on CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> which upon elimination of the AsPh<sub>2</sub> ligand yields *trans*-Cl(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub>.

#### Zusammenfassung

*trans*-Br(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> reagiert mit NaAsPh<sub>2</sub> unter Substitution des Halogen-Liganden und Bildung von *trans*-Ph<sub>2</sub>As(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub>, dem ersten neutralen Übergangsmetall-Carbinkomplex, bei dem ein schweres Element der V. Hauptgruppe *trans*-ständig zum Carbin-Liganden am Metall koordiniert ist. Die hohe Reaktivität der AsPh<sub>2</sub>-Gruppe bleibt trotz Koordination in *trans*-

\* LXXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. Erwin Weiss zum 60. Geburtstag am 9. Juli 1986 gewidmet.

$\text{Ph}_2\text{As}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$  aufgrund des einen noch vorhandenen Elektronenpaares am Arsen erhalten. So beobachtet man bei RT einen nucleophilen Angriff von *trans*- $\text{Ph}_2\text{As}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$  auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , der unter Abspaltung des  $\text{AsPh}_2$ -Liganden zur Bildung von *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$  führt.

## Einleitung

Neutrale Übergangsmetall–Carbin-Komplexe, bei denen ein Element der VI. Hauptgruppe *trans*-ständig zum Carbin-Liganden am Metall koordiniert ist, sind auf verschiedenen Reaktionswegen zugänglich [2–6]. Dagegen haben bisher Versuche zur Darstellung ähnlich aufgebauter Übergangsmetall–Carbin-Komplexe mit Elementen der V. Hauptgruppe fehlgeschlagen.

So reagiert der kationische Carbin-Chromkomplex  $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$  mit  $\text{KAsPh}_2$  zum Arsen-substituierten Carben-Komplex  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{AsPh}_2)\text{NEt}_2]$  [7], der jedoch im Gegensatz zu Selen- und Tellur-substituierten Diethylaminocarben-Chromkomplexen nicht zu *trans*- $(\text{Ph}_2\text{As})(\text{CO})_4\text{CrCNEt}_2$  umlagert [2,5,6]. Auch für den aus  $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2]\text{BF}_4$  und  $\text{KAsPh}_2$  dargestellten Carben-Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{AsPh}_2)\text{NEt}_2]$  gibt es keinerlei Anhaltspunkte für eine Umlagerung zu *trans*- $(\text{Ph}_2\text{As})(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  [4,6].

Während sich in *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  der Halogen-Ligand durch  $\text{EPh}^-$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) unter Bildung von *trans*- $\text{PhE}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  nucleophil substituierten lässt [5], konnte aus der Umsetzung von *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  mit  $\text{LiAsPh}_2$  kein *trans*- $(\text{Ph}_2\text{As})(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  isoliert werden. Man erhält stattdessen ionische Produkte, die einen Angriff des starken Nucleophils  $\text{AsPh}_2^-$  auf das positiv polarisierte C-Atom eines CO-Liganden vermuten lassen [8].

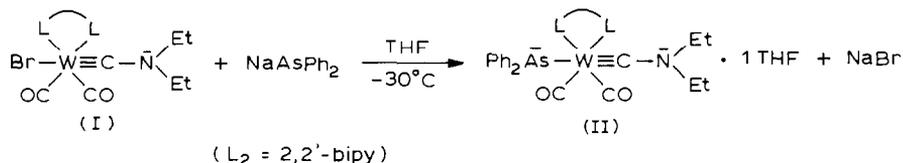
Das mit steigendem Atomgewicht von E ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) zunehmende Reduktionspotential der Organylanionen  $\text{ER}_2^-$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$ ) stellt ein weiteres Hindernis auf dem Weg zu *trans*- $(\text{R}_2\text{E})(\text{CO})_4\text{MCNEt}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) dar. So beobachtet man bei der Umsetzung von  $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2]\text{BF}_4$  mit  $\text{KEPh}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) eine reduktive  $\alpha$ -C-Verknüpfung zweier  $(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2$ -Fragmente unter Bildung von  $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2]_2$  [9] bzw. bei der Umsetzung von  $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$  mit  $\text{LiAsMe}_2$  die Bildung von  $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]_2$  [10].

Wie bereits früher gezeigt werden konnte, hängt das Reaktionsverhalten neutraler, substituierter Carbin-Carbonyl-Komplexe von Typ *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCR}$  ( $\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy}, \text{ophen}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{NEt}_2$ ) [11–13] gegenüber Nucleophilen stark vom Rest R des Carbin-Liganden ab [14,15,16]. So lässt sich der Halogen-Ligand in *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$  ( $\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy}, \text{ophen}$ ) leicht gegen Cyanid austauschen. In den erhaltenen Substitutionsprodukten  $\text{NC}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$  ( $\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy}, \text{ophen}$ ) besetzt die Cyano-Gruppe eine Koordinationstelle *cis* zum Carbin-Liganden [16]. In diesem Zusammenhang blieb die Frage offen, ob diese Reaktion auf Organylanionen der V. Hauptgruppe übertragen werden kann und welche Stereoisomerie bei den Substitutionsprodukten resultiert.

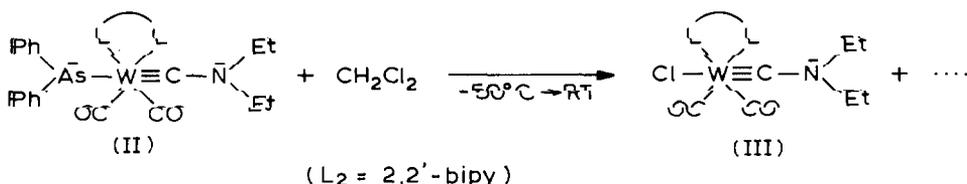
## Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine Suspension von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$  (I) in THF bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer orangen Lösung von  $\text{NaAsPh}_2$  in THF (Molverhältnis 1/1) so

wandelt sich die violette Suspension augenblicklich in eine dunkelgrüne Lösung um. Daraus lässt sich nach Ausfällen mit Pentan und anschließender Kristallisation aus THF bei tiefer Temperatur der erste, neutrale *trans*-Diphenylarsano-Carbinkomplex eines Übergangsmetalls isolieren (II):



Die Verbindung II fällt in Form schwarzer, sehr luftempfindlicher Kristalle mit 1 Molekül Kristall-THF an, die in DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und THF sehr gut, in Et<sub>2</sub>O und gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen vollkommen unlöslich sind. Wie alle Bipyridyl-substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexe [12,13,16] ist Verbindung II bei RT sowohl im festen Zustand wie auch in Lösung thermisch beständig. Die hohe Reaktivität von II zeigt sich in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. So löst sich II in THF und DMF mit grüner Farbe ohne dass eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel beobachtet wird. Bringt man jedoch eine bei -50°C beständige, grüne CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von II auf RT, dann beobachtet man eine irreversible Farbänderung von grün nach rotviolett. Wie elementaranalytische und spektroskopische Daten der aus der Reaktionslösung isolierten lilafarbenen, thermisch beständigen Kristalle zeigen, handelt es sich dabei um den nach folgender Reaktion entstandenen Komplex (III):

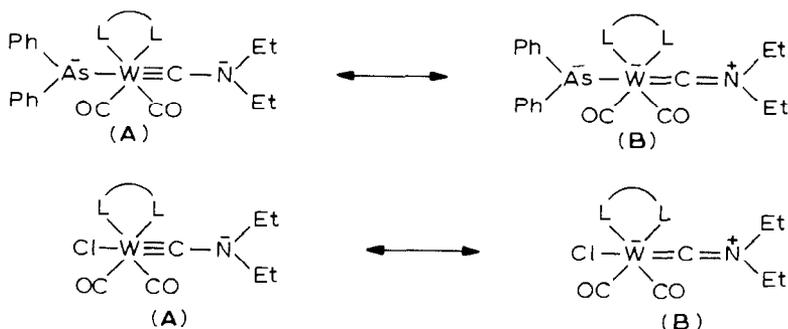


### Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektren

Das IR-Spektrum des Komplexes II in THF zeigt im Carbonylbereich (2200–1800 cm<sup>-1</sup>) zwei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A<sub>1</sub>-Schwingung bei 1932 cm<sup>-1</sup> und der längerwelligen, asymmetrischen B<sub>1</sub>-Schwingung bei 1847 cm<sup>-1</sup>, die von den *cis*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden in II stammen [17]. Das stärkere σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis des Diphenylarsano-Liganden im Vergleich zum Bromo-Liganden ruft in II eine Verschiebung der A<sub>1</sub>-Bande um ca. 20 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu *trans*-Br(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> (I) [ν(CO): A<sub>1</sub> 1948, B<sub>1</sub> 1851 cm<sup>-1</sup>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung] [16] hervor. Die beim Erwärmen einer bei -50°C beständigen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von II beobachtete chemische Umwandlung von II in III mit der damit verbundenen Farbänderung von grün nach rotviolett läuft im IR-Strahlengang so schnell ab, dass es nicht gelingt das IR-Spektrum von II in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufzunehmen. Stattdessen beobachtet man die von der *cis*-Dicarbonyl-Anordnung in III stammenden Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität bei 1948 und 1850 cm<sup>-1</sup>. Die starke π-Wechselwirkung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem

freien Elektronenpaar des Stickstoffs von der Diethylaminogruppe wird in den IR-Spektren (KBr-Presslinge) der Komplexe II und III durch eine starke Absorptionsbande bei 1540 (II) bzw. 1560  $\text{cm}^{-1}$  (III) sichtbar, die einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Strettschwingung zugeordnet werden kann. Sie spricht für die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid:



### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe II und III beobachtet man neben dem

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER VERBINDUNGEN II UND III (in  $\text{DMF-}d_7$ ; chem. Verschiebungen in  $\delta$  rel.  $\text{DMF-}d_7$  ( $\delta$  2.74; 2.90; 8.04 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in ( ); Kopplungskonstanten in Hz)

Komplex	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$\beta\text{-H(THF)}^a$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$\alpha\text{-H(THF)}^a$	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,2'-bipy	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
II	1.19(6, t) $^3J(\text{HH})$ 7.1	1.77(4, m)	3.28(4, q) $^3J(\text{HH})$ 7.1	3.62(4, m)	6.82–7.13 (10, m)	7.43(2, t); 8.03(2, t); 8.49(2, d) $^3J_{45}$ 7.8; <sup>b</sup> 8.83(2, d) $^3J_{23}$ 5.4 <sup>b</sup>	0
III	1.17(6, t) $^3J(\text{HH})$ 7.1	–	3.24(4, q) $^3J(\text{HH})$ 7.1	–	–	7.81(2, t); 8.40(2, t); 8.95(2, d) $^3J_{45}$ 8.2; <sup>b</sup> 9.12(2, d) $^3J_{23}$ 5.1 <sup>b</sup>	–50

<sup>a</sup> Unter der Bezeichnung  $\alpha\text{-H(THF)}$  bzw.  $\beta\text{-H(THF)}$  versteht man die am  $\alpha\text{-C-Atom}$  bzw.  $\beta\text{-C-Atom}$  in THF gebundenen Protonen. <sup>b</sup> Als  $^3J_{23}$  bzw.  $^3J_{45}$  wird die Kopplung der Protonen in den Positionen 2 und 3 bzw. 4 und 5 untereinander bezeichnet.

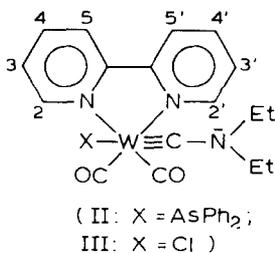


TABELLE 2

$^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN II UND III (in DMF- $d_7$  bei  $-50^\circ\text{C}$ ; chem. Verschiebungen in  $\delta$  rel. DMF- $d_7$  ( $\delta$  30.1, 35.3, 162.7 ppm)

Komplex	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\beta$ -C(THF)	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\alpha$ -C(THF)	C <sub>2,2'</sub> -bipy' C <sub>As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></sub>	CO	C <sub>Carbin</sub>
II	15.3	26.2	45.8	68.1	124.3; 124.8; 126.8; 128.0; 134.6; 137.7; 147.8; 153.0; 154.3	230.6	248.7
III	15.3	–	45.4	–	124.8; 127.8; 140.5; 153.8; 156.4	228.3	241.0

Triplet und Quartett der Protonen der Diethylaminogruppe eine komplexe Hyperfeinstruktur der Spektrallinien, die von den Protonen des Bipyridyl-Liganden stammen. Sie spricht eindeutig für die chemische Äquivalenz der Protonen H(2)/H(2'), H(3)/H(3'), H(4)/H(4') und H(5)/H(5') untereinander [16].

In Analogie zu I werden in den Komplexen II und III das entschirmtere Dublett dem Proton H(2)(H(2')), das abgeschirmtere dem Proton H(5) (H(5')) aufgrund der Grössen der beobachteten Kopplungskonstanten zugeordnet [16,18]. Ebenso wird das entschirmtere Triplet dem Proton H(4) (H(4')), das abgeschirmtere dem Proton H(3) (H(3')) zugeordnet [16]. Darüber hinaus beobachtet man in II ein Multiplett für die Phenyl-Protonen des Diphenylarsano-Liganden und zwei Multipletts für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Kristall-THF. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse geht aus der relativen Intensität der Signale hervor, dass der Komplex II ein Mol Kristall-THF enthält.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-spektren

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von II und III beobachtet man neben den Signalen des Carbin-Liganden ein Signal für die CO-Liganden, die somit untereinander chemisch äquivalent sind.

Das grössere  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis des Diphenylarsano-Liganden gegenüber dem Bromo-Liganden verursacht in II eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall, die zu einer stärkeren Rückbindung vom Metall zu den CO-Liganden führt. So erscheint das CO-Signal in II entschirmt als das CO-Signal in I [16] im Einklang mit früheren Befunden, wonach eine Verstärkung der Metall-CO-Rückbindung mit der Tieffeldverschiebung der CO-Signale parallel läuft [19].

### Diskussion

Die beobachtete Reaktion zwischen *trans*-Br(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> und NaAsPh<sub>2</sub> bestätigt die bereits früher festgestellte leichte Substituierbarkeit des Bromo-Liganden in *trans*-Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) [16].

Wie elementaranalytische und spektroskopische Daten vom Substitutionsprodukt eindeutig beweisen, handelt es sich dabei um den ersten, neutralen Diphenylarsano-Carbinkomplex eines Übergangsmetalls. Im Gegensatz zur Umsetzung von *trans*-

$\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$  ( $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy; ophen) mit Cyanid [16] wird bei der Reaktion mit Diphenylarsenid die *trans*-Stellung zum Carbin-Liganden von Nucleophil besetzt.

Die hohe Nucleophilie des  $\text{AsPh}_2$ -Restes bleibt trotz Koordination am Metall bestehen, wie die Reaktion von II mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bestätigt. Sie ist auf das Vorliegen eines freien Elektronenpaares am Arsen zurückzuführen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modell 283 B ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich); Perkin-Elmer-Modell 577 (KBr);  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer FX-90Q. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF über Na;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und Na/Pb; Pentan über  $\text{CaH}_2$ ) und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindung I wurde nach der Literaturangabe [16],  $\text{NaAsPh}_2$  nach [20] dargestellt.

### *trans*-Diphenylarsano(diethylaminocarbin)(*cis*-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram · 1 THF (II)

Zur Suspension von 510 mg (0.91 mmol) I in 20 ml THF tropft man bei  $-30^\circ\text{C}$  eine orange Lösung von 259 mg (1.03 mmol)  $\text{NaAsPh}_2$  zu, wobei sich die violette Suspension in eine grüne Lösung umwandelt. Man rührt eine Stunde bei  $-30^\circ\text{C}$ , fällt anschliessend bei  $-60^\circ\text{C}$  mit Pentan aus, trocknet den Niederschlag kurz im HV, nimmt in vorgekühltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) auf und filtriert bei  $-78^\circ\text{C}$  ab. Man engt das grüne  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Filtrat bei  $-78^\circ\text{C}$  ein, fällt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aus, wäscht den Niederschlag zweimal mit 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und trocknet kurz in HV. Der schwarze Rückstand wird in 20 ml THF bei RT aufgenommen, die grüne Lösung mit 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, von geringen Mengen III abfiltriert und langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die Verbindung II fällt in Form schwarzer Kristalle aus, die im HV bei  $-30^\circ\text{C}$  5 h getrocknet werden. Ausbeute: 500 mg (70% bezogen auf I).

Gef.: C, 50.20; H, 4.55; As, 9.25; N, 5.53; O, 6.10; W, 23.79.  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{AsN}_3\text{O}_3\text{W}$  (781.41) ber.: C, 50.72; H, 4.64; As, 9.59; N, 5.38; O, 6.14; W, 23.53%.

### *trans*-Chloro(diethylaminocarbin)(*cis*-dicarbonyl-2,2'-dipyridyl)wolfram (III)

300 mg (0.38 mmol) II werden in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  gelöst, die grüne Lösung wird auf RT gebracht und dort 30 Min gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von grün nach rotviolett ändert. Anschliessend engt man die Lösung ein, fällt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aus, wäscht den Niederschlag zweimal mit 75 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und trocknet im HV bei RT 7 h. Lilafarbenes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 165 mg (84% bezogen auf II).

Gef.: C, 39.49; H, 3.48; Cl, 6.97; N, 8.12; O, 6.27; W, 35.52.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{W}$  (515.63) ber.: C, 39.60; H, 3.52; Cl, 6.88; N, 8.15; O, 6.20; W, 35.66%.

## Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn M. Barth für die Durchführung der Mikroanalysen.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und J.R. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C29.
- 2 H. Fischer, E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3220.
- 3 E.O. Fischer, D. Himmelreich und R. Cai, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 84.
- 4 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3141.
- 5 D. Himmelreich, Dissertation, Techn. Univ. München 1982.
- 6 D. Wittmann, Dissertation, Techn. Univ. München 1982.
- 7 U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 643.
- 8 D. Himmelreich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 E.O. Fischer und R. Reitmeier, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 582.
- 10 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 444; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1036.
- 11 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 12 A. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 13 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 14 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C21.
- 15 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 16 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 17 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.
- 18 S. Castellano, H. Günther und S. Ebersole, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 4166.
- 19 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 20 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, XIII/8 (1978) 130.