

Journal of Organometallic Chemistry, 371 (1989) 113–120
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09872

Photochemische Untersuchungen an substituierten $[\eta^2\text{-Bis(diphenylstibino)methan}]\text{bis(phenyl)platin(II)}$ - Verbindungen

Hans-Albert Brune ^{*a}, Rainer Klotzbücher ^a und Günther Schmidtberg ^b

*Lehrstuhl für Organische Chemie I ^a und Sektion Massenspektrometrie ^b der Universität Ulm,
 Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Februar 1989)

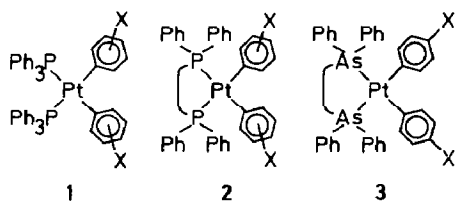
Abstract

The photochemical reactivity of the complexes $[\eta^2\text{-bis(diphenylstibino)methane}]\text{bis(phenyl)platinum(II)}$ (**4a–f**) complexes having the substituents CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Br, F, CF_3 in the *para*-positions of the platinum-bonded phenyl rings has been examined in the 400–240-nm region by means of varying the wavelength of the radiation. Excitation into the longest wavelength absorption band results in the reductive elimination of the two platinum-bonded phenyl rings which stereospecifically gives the biphenyl system by an exclusively concerted intramolecular reaction. In contrast to this elimination, **4a–f** remain photostable on irradiation into shorter wavelength absorption bands.

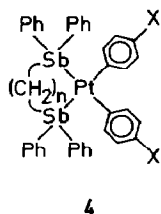
Zusammenfassung

Das photochemische Verhalten der Verbindungen $[\eta^2\text{-Bis(diphenylstibino)methan}]\text{bis(phenyl)platin(II)}$ (**4a–f**) mit den Substituenten CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Br, F, CF_3 in den *para*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe wurde im Wellenlängenbereich 400–240 nm in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung untersucht. Bei Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (um 330 nm) trat eine intramolekulare konzertierte reduktive Eliminierung der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe als disubstituiertes Biphenyl ein. Gegenüber Anregung in die kürzerwelligen Absorptionsbanden verhielten sich **4a–f** dagegen photostabil.

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (Typ **1**) eliminieren thermisch [1] und photochemisch [2] in einer stereospezifischen pericyclischen Reaktion das Biphenyl-System.



Verbindet man die beiden einzähligen Phosphan-Liganden durch eine passende Brücke zum zweizähligen Diphosphan-Chelat (Typ 2), so unterbleibt die produkt-spezifische thermische Eliminierung [3]; dagegen tritt die Photoeliminierung unverändert ein [4]. Die Untersuchung der Wellenlängen-Abhängigkeit der Photoeliminierung ergab, daß diese nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (um 310 nm) induziert werden kann, die einem Phenyl \rightarrow Platin-Charge-Transfer-Übergang zugeordnet wird [5]. Dagegen sind die Verbindungen des Typs 2 gegenüber Anregung in die kürzerwelligen Absorptionsbanden – trotz der höheren Energien der anregenden Photonen – photostabil; bei Typ 1 tritt *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung [6], aber ebenfalls keine Eliminierung mit kürzerwelliger Strahlung ein. Wir haben uns anschließend die Frage gestellt, ob diese Photoeliminierung eine generelle Reaktionsweise dieses Typs *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen ist. In diesem Zusammenhang wiesen wir kürzlich nach, daß auch die (η^2 -Diarsan)bis(phenyl)platin(II)-Komplexe (Typ 3) nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande in einer intramolekularen konzertierten Reaktion stereospezifisch das Biphenyl-System eliminieren; auch diese Verbindungen verhielten sich gegenüber energiereicherer UV-Strahlung (290–240 nm) photostabil. Wir haben diese systematischen photochemischen Untersuchungen nun auf die (η^2 -Distiban)bis(phenyl)platin(II)-Komplexe vom Typ 4 mit Substituenten unterschiedlichen elektronischen

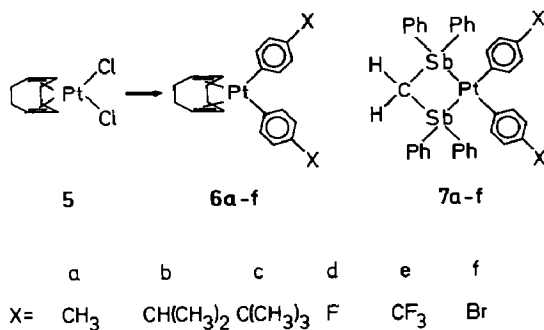


Charakters in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen ausgedehnt und berichten hier über Synthese und Photoreaktivität dieser Verbindungen. Dabei stand allerdings als Distiban-Ligand nur das Bis(diphenylstibino)methan [8] ($n = 1$) zur Verfügung, weil bei der Reaktion der 1, ω -Dichlor-(bzw. Dibrom-)alkane Hal-(CH₂)_{*n*}-Hal (mit $n > 1$) mit Diphenylstibylnatrium (statt der für $n = 1$ beobachteten Substitution) Eliminierungsreaktionen eintreten [9–13].

Synthesen

Aus Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (5) [14] wurden über die in Lit. [7] beschriebenen Reaktionen die in den Phenyl-Ringen substituierten Verbindungen (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(phenyl)platin(II) (6a–f) dargestellt, aus denen durch Ligandenaustausch mit Bis(diphenylstibino)methan [8] die ent-

sprechend substituierten Verbindungen [η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis(phenyl)-platin(II) (7a-f) erhalten wurden.



Photochemische Untersuchungen

(a) Anregung der Einzelverbindungen

Die Elektronen-Anregungsspektren der Verbindungen 7a-f zeigen – von 360 nm beginnend – eine zu kürzeren Wellenlängen kontinuierlich bis 240 nm ansteigende Extinktion (bei 240 nm setzt die Eigenabsorption des einzigen wegen seines ausreichenden Lösungsvermögens anwendbaren Lösungsmittels Dichlormethan ein und verhindert eine Registrierung im kürzerwelligen Bereich). Ausgeprägte Absorptionsmaxima treten – offenbar als Folge der Überlagerung eines komplexen Systems breiter Banden – nicht auf; nur gelegentlich sind Schultern in den Absorptionskurven zu erkennen, aus denen jedoch keine systematischen Zusammenhänge mit Substituenten-Eigenschaften abgeleitet werden können. 10^{-3} -molare Lösungen von 7a-e in Dichlormethan (7f war in allen Lösungsmitteln schwerlöslich) wurden bei 16°C mit – durch Interferenzfilter aus der Emission einer Quecksilber-Hochdrucklampe isoliertem – Licht der Wellenlängen $\lambda = 254, 278, 298, 313, 330$ und 348 nm jeweils 5 h lang angeregt. Anschließend wurden die in den Lösungen vorhandenen Komponenten säulenchromatographisch isoliert und durch Vergleich der Molekülpeaks und Fragmentierungsmuster der Massenspektren und der dünn-schicht-chromatographischen R_F -Werte mit denjenigen gesondert synthetisierter authentischer Verbindungen identifiziert. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten (Einzelheiten im experimentellen Teil):

1. Bei Anregung mit $\lambda = 330$ nm (in – als Folge des wesentlich niedrigeren Extinktionskoeffizienten – geringerem Ausmaß auch noch bei Anregung mit $\lambda = 348$ nm) trat eine reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems ein. Auch nach Anregung mit $\lambda = 313$ nm wurde Biphenyl-Eliminierung beobachtet; ihr Ausmaß – auf gleiche Anregungszeiten bezogen – war jedoch nur noch ein Bruchteil der bei Anregung mit $\lambda = 330$ nm erhaltenen Ausbeute. Dagegen verhielten sich alle untersuchten Verbindungen gegenüber Anregung mit kürzerwelliger elektro-magnetischer Strahlung (298, 278 bzw. 254 nm) – trotz der wesentlichen höheren Energien der anregenden Photonen – photochemisch inaktiv. Photoreaktivität tritt mithin nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (um 330 nm) ein. Daß auch bei Anregung mit 313 nm eine – wenn auch vergleichsweise geringe – Photoreaktivität auftrat, erklärt sich offenbar dadurch, daß die längstwellige Absorptionbande wie alle anderen Absorptionen sehr breit ist und ihr kurzwelliger Ausläufer bis 313 nm reicht.

2. Als Eliminierungsprodukte wurden ausschließlich 4,4'-disubstituierte Biphenyle identifiziert; Biphenyle mit den Substituenten in anderen Positionen oder ohne Substituenten in einem oder beiden Phenyl-Ringen konnten – trotz intensiver Nachforschungen – nicht aufgefunden werden. Es wurden also ausschließlich die unmittelbar an das Platin gebundenen substituierten Phenyl-Ringe eliminiert; ihre Verknüpfung zum Biphenyl-System verläuft offensichtlich spezifisch zwischen denjenigen Kohlenstoff-Atomen, die in **7a–f** unmittelbar an das Platin gebunden sind. Außerdem entstand bei der Photoeliminierung aus **7a–f** jeweils Dichloro[η^2 -bis(diphenylstibino)methan]platin(II); es bildete sich aus der Reaktion des als Folge der Eliminierung primär entstandenen koordinativ ungesättigten Platin(0)-Fragments mit dem Lösungsmittel [15].

(b) Kreuzungs-Experimente

Anschließend wurden in "Kreuzungs-Eliminierungen" Mischungen äquimolarer Mengen von jeweils zwei Komponenten der Verbindungen **7a–e** in Dichlormethan mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 330$ nm (Maximum der Quantenausbeute; s.o.) ebenfalls 5 h bei 16 °C belichtet. Die nachfolgende mit den gleichen Methoden durchgeführte Produktanalyse lieferte *ohne* Ausnahme nur symmetrisch 4,4'-disubstituierte Biphenyle; sie konnten also jeweils nur intramolekular aus einer der beiden Komponenten jeder Mischung entstanden sein. Gemischt-substituierte Biphenyle, die nur aus der Rekombination eliminiertes Phenyl-Fragmente zweier unterschiedlich substituierter Edukt-Moleküle entstanden sein konnten, ließen sich trotz intensiver Prüfung nicht nachweisen.

Diskussion

Aus den Ergebnissen der Experimente lassen sich über die photochemische Reaktivität der (η^2 -Distiban)bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen **7a–e** folgende Aussagen ableiten:

1. Der Verbindungstyp **7** eliminiert nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande stereospezifisch das Biphenyl-System; gegenüber Anregung in die kürzerwelligen Absorptionsbanden (energie-reichere Anregungszustände) verhalten sich die Verbindungen dagegen photostabil.
2. Die Photoeliminierung verläuft ausschließlich intramolekular; die Beteiligung freier Phenyl-Radikale (oder freier ionischer Phenyl-Spezies) kann im Rahmen der relativ hohen massenspektrometrischen Nachweisempfindlichkeit ausgeschlossen werden. Damit ist die photochemische Eliminierung des Biphenyl-Systems aus Verbindungen vom Typ **7** ein gesichertes Beispiel für eine konzertierte pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall.

Die Ergebnisse belegen, daß die Photoreaktivität der Bis(phenyl)(distiban)platin(II)-Verbindungen vollständig derjenigen der strukturanalogen Bis(phenyl)(diphosphan)platin(II)- [4] und Bis(phenyl)(diarsan)platin(II)-Verbindungen [7] entspricht.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [4]. Zur Raumersparnis werden im Folgenden nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als

Grundlage für Strukturaussagen verwendet wurden. Vollständige Angaben – gegebenenfalls Spektrenskopien – können für Vergleichszwecke angefordert werden.

[η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis(4-methylphenyl)platin(II) (7a)

Zu einer Lösung von 0.20 g (0.42 mmol) (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(4-methylphenyl)platin(II) (**6a**) [7,16] in 10 ml O₂-freiem Dichlormethan wurde bei Raumtemp. unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von 0.27 g (0.47 mmol) Bis(diphenylstibino)methan [8] in 20 ml Dichloromethan getropft. Dann wurde das Gemisch 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zugabe von 30 ml Ethanol wurde im Rotationsverdampfer soviel Dichlormethan abgezogen, bis die kristalline Substanz auszufallen begann. Das nach 24 h bei -20°C ausgefallene kristalline Produkt wurde isoliert, in dem gerade erforderlichen Volumen Trichlormethan wieder gelöst und in einer 20 cm Säule an Kieselgel in CHCl₃ chromatographiert. Ausb. 0.16 g (40%, bezogen auf eingesetztes **6a**); Schmp. 110°C . IR (Preßling in KBr, Frequenzangaben in cm^{-1}): 2960 ($\nu[\text{CH}_3]$); 795, 790 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [17]); 475 ($\nu[\text{C}-\text{Sb}]$). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): $\delta = 2.10$ (s; CH₃); 2.50 (s; CH₂); 6.2–8.1 (kompl. m von 28 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.2/2.1/28.0 (ber. 6/2/28). Massenspektrum (Felddesorption; die Massenzahlen sind auf ¹²¹Sb bezogen): kein Molekülpeak; 594 {[(CH₃-C₆H₄)(C₆H₅)Sb]₂CH₂}; 580 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)(C₆H₄-CH₃)}; 566 {(C₆H₅)₂SbCH₂}; 380 {(C₆H₅)₂Sb(C₆H₄-CH₃)}; 352 {(C₆H₅)₃Sb}; 182 {CH₃-C₆H₄-C₆H₄-CH₃}; 168 {CH₃-C₆H₄-C₆H₅}; 154 {C₆H₅-C₆H₅}. Analyse: Gef.: C, 49.54; H, 3.80. C₃₉H₃₆Sb₂Pt (943.3) ber.: C, 49.65; H, 3.84%.

[η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis[4-(prop-2-yl)phenyl]platin(II) (7b)

Analog zu **7a** aus 0.20 g (0.37 mmol) (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[4-(prop-2-yl)phenyl]platin(II) (**6b**) [7] und 0.24 g (0.42 mmol) Bis(diphenylstibino)methan [8]; 60 h unter Rückfluß. Ausb. 0.16 g (43%); Schmp. 107°C . IR (KBr): 2950 ($\nu[\text{CH}_3]$); 810, 805 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [17,18]); 480 ($\nu[\text{Sb}-\text{C}]$). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): $\delta = 0.9$ –1.6 (kompl. m von CH(CH₃)₂); 2.52 (s; CH₂); 6.0–8.3 (kompl. m von 28H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 13.6/1.8/28.0 (ber. 14/2/28). MS (FD): kein Molekülpeak; 608 {(C₆H₅)₂SbCH₂Sb(C₆H₅)C₆H₄-CH(CH₃)₂}; 566 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)₂}; 394 {(C₆H₅)₂Sb(C₆H₄-CH(CH₃)₂)}; 352 {(C₆H₅)₃Sb}; 238 {[(CH₃)₂CH-C₆H₄]₂}; 196 {(CH₃)₂CH-C₆H₄-C₆H₅}; 154 {C₆H₅-C₆H₅}. Analyse: Gef.: C, 51.33; H, 4.34. C₄₃H₄₄Sb₂Pt (999.4) ber.: C, 51.67; H, 4.43%.

[η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis[4-(t-butyl)phenyl]platin(II) (7c)

Analog zu **7a** aus 0.20 g (0.35 mmol) Bis[4-(t-butyl)phenyl](1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**6c**) [7,16] und 0.23 g (0.40 mmol) Bis(diphenylstibino)methan [8]; 48 h unter Rückfluß. Ausb. 0.11 g (30%); Schmp. 180°C . IR (KBr): 2950 ($\nu[\text{CH}_3]$); 810, 805 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [17,18]); 480 ($\nu[\text{Sb}-\text{C}]$). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): $\delta = 1.25$ (s; C(CH₃)₃); 2.49 (s; CH₂); 6.0–8.3 (kompl. m von 28H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 16.6/1.8/28.0 (ber. 18/2/28). MS (FD): kein Molekülpeak; 622 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)(C₆H₄-C(CH₃)₃)}; 566 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)₂}; 408 {(C₆H₅)₂Sb(C₆H₄-C(CH₃)₃)}; 352 {(C₆H₅)₃Sb}; 266 {(CH₃)₃C-C₆H₄-C₆H₄-C(CH₃)₃}; 210 {(CH₃)₃C-C₆H₄-C₆H₅}; 154 {C₆H₅-C₆H₅}. Analyse: Gef.: C, 52.19; H, 5.11. C₄₅H₄₈Sb₂Pt (1027.5) ber.: C, 52.60; H, 4.70%.

[η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis(4-fluorphenyl)platin(II) (7d)

Analog zu **7a** aus 0.20 g (0.41 mmol) (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(4-fluorphenyl)platin(II) (**6d**) [7,16] und 0.25 g (0.45 mmol) Bis(diphenylstibino)methan [8]; 48 h unter Rückfluß. Ausb. 0.18 g (46%); Schmp. 110 °C. IR (KBr): 2960 (ν [CH₂]); 1205 (ν [C(*sp*²)-F]); 805, 800 (γ [C-H_{aromat}]; 1,4-Disubstitution [17,18]); 490 (ν [Sb-C]). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): 2.50 (s; CH₂); 6.3–8.1 (kompl. m von 28H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 2.4/28.0 (ber. 2/28). MS (FD): kein Molekülpeak; 602 {(F-C₆H₄)(C₆H₅)Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)(C₆H₄-F)}; 584 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)(C₆H₄-F)}; 566 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)₂}; 370 {(C₆H₅)₂Sb(C₆H₄-F)}; 352 {(C₆H₅)₃Sb}; 190 {F-C₆H₄-C₆H₄-F}; 172 {F-C₆H₄-C₆H₅}; 154 {C₆H₅-C₆H₅}. Analyse: Gef.: C, 46.74; H, 3.25. C₃₇H₃₀F₂Sb₂Pt (951.2) ber.: C, 46.72; H, 3.17%.

[η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (7e)

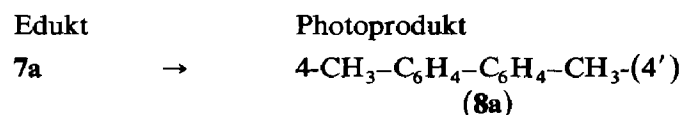
Analog zu **7a** aus 0.20 g (0.34 mmol) (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**6e**) [7,16] und 0.23 g (0.40 mmol) Bis(diphenylstibino)methan [8]; 48 h unter Rückfluß. Ausb. 0.14 g (39%); Schmp. 150 °C (Zers.). IR (KBr): 2970 (ν [CH₂]); 1315 (ν [CF₃]); 815, 810 (γ [C-H_{aromat}]; 1,4-Disubstitution [17,18]); 490 (ν [Sb-C]). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 2.65 (s; CH₂); 6.1–8.3 (kompl. m von 28H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 2.0/28.1 (ber. 2/28). MS (FD): kein Molekülpeak; 566 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-Sb(C₆H₅)₂}; 420 {(C₆H₅)₂Sb(C₆H₄-CF₃)}; 352 {(C₆H₅)₃Sb}; 290 {F₃C-C₆H₄-C₆H₄-CF₃}; 222 {F₃C-C₆H₄-C₆H₄-C₆H₅}; 154 {C₆H₅-C₆H₅}. Analyse: Gef.: C, 44.76; H, 2.85. C₃₉H₃₀F₆Sb₂Pt (1051.2) ber.: C, 44.56; H, 2.87%.

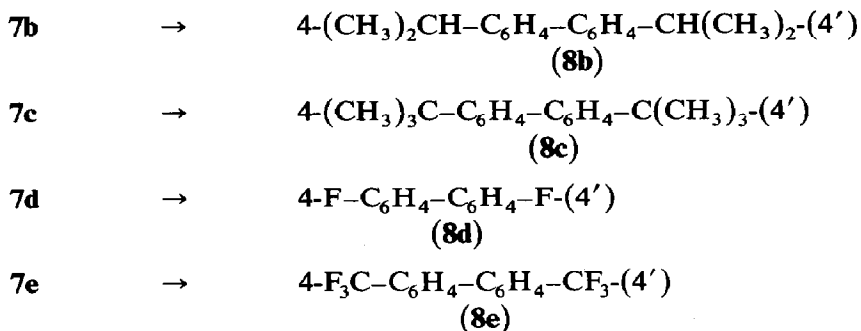
[η^2 -Bis(diphenylstibino)methan]bis(4-bromphenyl)platin(II) (7f)

Analog zu **7a** aus 0.20 g (0.33 mmol) (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(4-bromphenyl)platin(II) (**6f**) [7,16] und 0.23 g (0.40 mmol) Bis(diphenylstibino)methan [8]; 48 h unter Rückfluß; **7f** fällt hierbei infolge Schwerlöslichkeit bereits aus, ist jedoch – wie die Werte der vollständigen Elementaranalyse belegen – chemisch rein. Ausb. 0.21 g (60%); Schmp. 126 °C. Wegen Schwerlöslichkeit kein ¹H-NMR-Spektrum. IR (KBr): 2940 (ν [CH₂]); 1070 (ν [C(*sp*²)-Br]); 805, 795 (γ [C-H_{aromat}]; 1,4-Disubstitution [17,18]); 496 (ν [Sb-C]). MS (FD): kein Molekülpeak; 566 {(C₆H₅)₂Sb-CH₂-CH₂Sb(C₆H₅)₂}; 352 {(C₆H₅)₃Sb}; 312 {Br-C₆H₄-C₆H₄-Br}; 232 {Br-C₆H₄-C₆H₅}; 154 {C₆H₅-C₆H₅}. Analyse: Gef.: C, 41.40; H, 2.82; Br, 14.81; Sb, 22.50; Pt, 18.05. C₃₇H₃₀Br₂PtSb₂ (1073.1) ber.: C, 41.41; H, 2.81; Br, 14.89; Sb, 22.69; Pt, 18.18%.

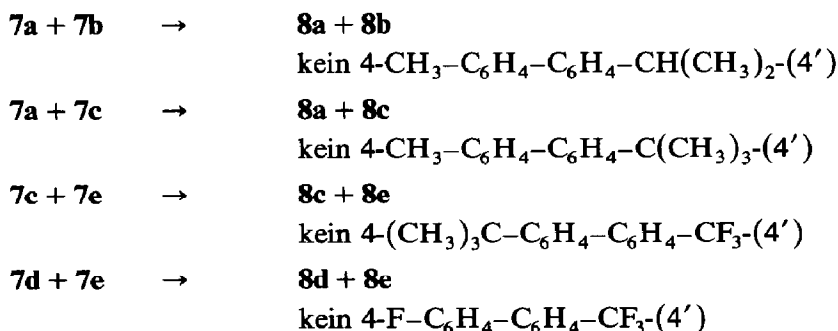
Analyse der Photoprodukte

Nach beendeter Anregung wurden die Reaktionslösungen im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände an Kieselgel in Dichlormethan in die Komponenten aufgetrennt. Diese wurden anschließend massenspektrometrisch über ihre Molekülpeaks und/oder Fragmentierungsmuster sowie über ihre dünnschichtchromatographischen R_F-Werte mit den Spektren und R_F-Werten von **7a–e** und der aus früheren Untersuchungen [1,5,6,19–24] vorhandenen substituierten Biphenyle **8a–e** identifiziert. 4,4'-Bis(isopropyl)biphenyl (**8b**) wurde nach Lit. [25] synthetisiert.





Ergebnisse der Kreuzungs-Experimente



Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für großzügige Förderung. Das Projekt wurde außerdem im Rahmen des Forschungsschwerpunktes 45 durch das Land Baden-Württemberg gefördert.

Literatur

- 1 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2011 und dort zitierte Literatur.
- 2 H.-A. Brune, U. Mayr und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1281.
- 3 H. Zettlmeissl, Dissertation Univ. Ulm, 1988.
- 4 R. Klotzbücher und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 399.
- 5 H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 119.
- 6 H.-A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 7 H.-A. Brune und R. Klotzbücher, *J. Organomet. Chem.*, (1989), im Druck.
- 8 Y. Matsumara und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 439.
- 9 W. Levason, C.A. McAuliffe und S.C. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1976) 171.
- 10 K. Issleib und B. Hamann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 343 (1966) 196.
- 11 W. Hewerton und R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- 12 L.A. Woods, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 19 (1944) 61.
- 13 L.A. Woods und H. Gilman, *Proc. Iowa Acad. Sci.*, 48 (1941) 251.
- 14 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 15 J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm, 1982.
- 16 N. Chaudhury, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 105.
- 17 D.H. Williams und I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, 5. Aufl., S. 65, Thieme Verlag, Stuttgart 1985; M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1987, S. 49.
- 18 W.-D. Müller und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 391.
- 19 H.-A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.

- 20 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226.
- 21 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 621.
- 22 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1772.
- 23 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 429.
- 24 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3860.
- 25 J.P. Morizur, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 13331.