

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers

Christian Krüger, Karl-Heinz Thiele *

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Str., DDR-4200 Merseburg (D.D.R.)

Manfred Dargatz

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, Weinbergweg 12, DDR-4020 Halle/S. (D.D.R.)

und Tamás Bartik

Universität für die Chemische Industrie Veszprém, Schönherz Z. u. 8, H-8200 Veszprém (VR Ungarn)
 (Eingegangen den 4. Juli 1988)

Abstract

The $(\text{FcN})_2\text{M}$ complexes ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{FcN} = 2\text{-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl}$) and FcNHgCl were synthesized from FcNLi and the corresponding metal halides. All compounds were characterized by elementary analyses. ^1H and ^{13}C NMR, IR and mass spectra.

Zusammenfassung

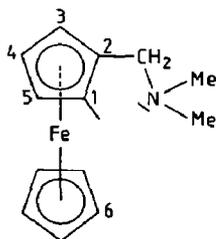
Komplexe des Typs $(\text{FcN})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{FcN} = 2\text{-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl}$) und FcNHgCl wurden aus FcNLi und den entsprechenden Metallhalogeniden synthetisiert. Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalysen sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.

Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden Organometallverbindungen, in denen Ferrocenylreste durch σ -Bindungen mit Metallatomen verknüpft sind, intensiv untersucht [1]. Man kennt heterometallische Ferrocenylverbindungen von Hauptgruppen- [2–4], Übergangs- [5,6] und Lanthanoidmetallen [7] sowie des Urans [8]. Von den d^{10} -Metallen sind Verbindungen von Kupfer, Silber, Gold und Quecksilber bekannt [2]. Ferrocenylverbindungen von Zink und Cadmium wurden offensichtlich

noch nicht beschrieben, abgesehen von Hinweisen auf "in situ" erzeugte Ferrocenylzinkchloride [9], welche bei Kupplungsreaktionen mit Halogenaphthalenen bzw. substituierten Ferrocenyljodiden Anwendung fanden.

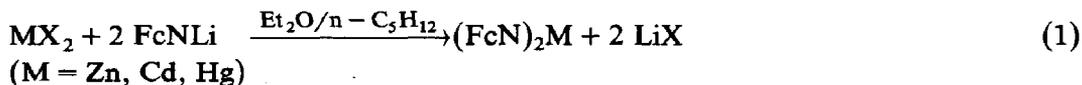
In Fortsetzung von Untersuchungen über Organometallverbindungen mit [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Resten (FcN) (I) interessierten wir uns für die Existenz und die Eigenschaften von (FcN)₂M-Derivaten des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers, die in Analogie zu den Dimethylaminopropylverbindungen dieser Metalle [10] zu intramolekularen M-N-Wechselwirkungen befähigt sein sollten.



I

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen (FcN)₂M (M = Zn (II); Cd (III); Hg (IV)) lassen sich durch Reaktion der wasserfreien Metallhalogenide mit [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (FcNLi) in Diethylether/*n*-Pentan-Gemischen gemäß Gl. 1 gewinnen.



II und III konnten problemlos in Form reiner Feststoffe isoliert werden, während IV als gelbe, zähflüssige Masse anfiel, die stets Anteile von durch Destillation (Sublimation) oder Säulenchromatographie nicht völlig abtrennbarem Dimethylaminomethylferrocen enthielt. Nach Aussage von ¹H-NMR-Spektren lag der Gehalt an dieser Verunreinigung bei etwa 20%, weshalb die Charakterisierung von IV ausschließlich auf spektroskopischem Wege erfolgte.

Durch Umsetzung von Quecksilber(II)-chlorid mit FcNLi in Diethylether im Molverhältnis 1/1 (Gl. 2) wurde zu Vergleichszwecken das bereits früher synthetisierte FcNHgCl (V) [11] dargestellt.



Versuche zur Synthese unsymmetrischer Ferrocenylquecksilberorganyle, FcNHgR, blieben erfolglos. So entstand bei der Umsetzung von V mit *i*-BuMgCl lediglich *i*-Bu₂Hg neben Dimethylaminomethylferrocen (FcNH), vergleichbar der Reaktion von *i*-BuHgCl mit 1-NorLi [12]. Bei der entsprechenden Reaktion von EtZnI mit FcNLi in Diethylether wurde ebenfalls nicht das gesuchte EtZnFcN, sondern ausschließlich II mit geringer Ausbeute erhalten. Dieser Befund dürfte entsprechend früheren Beobachtungen [13] darauf zurückzuführen sein, daß im Ether EtZnI im Gleichgewicht mit Et₂Zn und ZnI₂ vorliegt.

Tabelle 1

Eigenschaften von $(\text{FcN})_2\text{Zn(II)}$, $(\text{FcN})_2\text{Cd(III)}$, $(\text{FcN})_2\text{Hg(IV)}$ und FcNHgCl(V)

	II	III	IV	V
Farbe	orange	gelborange	orangebraun	orange
Fp ($^{\circ}\text{C}$)	115	100		126
Löslichkeit	Ether, Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe			
IR: (cm^{-1})				
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$	1015vs, 1099s	1016s, 1100m	1003, 1106vs	1005s, 1105m
$(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Fe}^a$	879sh, 920w	881sh, 925w	877w, 893sh, 931w	878vw, 897vw, 928sh
$\nu_{as}(\text{M}-\text{C})$	657w	526w	595vw	595vw
$\nu_s(\text{M}-\text{C})$	523sh	429m od. 452m	502sh od. 523sh	502m od. 522m
MS: [m/e]				
(rel. Intensität)				
M^{1+}	548 (36)		686 (24)	
$M - \text{FcN}^{1+}{}^b$	306 (3)		444 (2)	
$M - \text{FcN} - 2 \text{Me}^{1+}$	276 (3)			
$M - \text{FcN} - \text{NMe}_2^{1+}$	262 (6)		400 (1)	
FcNH^{1+}	243 (74)	243 (90)	243 (15)	
FcN^{1+}	242 (59)	242 (35)	242 (100)	

^a $\text{R}^1 = \text{MFcN}$ ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$), HgCl ; $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$; ^b FcN s. Formel I.

Bei den erhaltenen Verbindungen, deren wesentlichste Eigenschaften in Tab. 1 verzeichnet sind, handelt es sich mit Ausnahme von IV um kristalline, in allen üblichen Lösungsmitteln gut lösliche Substanzen, die oberhalb von 150°C zerfallen. II und III sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Als Protolyse- und Thermo-lyseprodukt wurde jeweils FcNH nachgewiesen.

In den Massenspektren von II und IV treten die Molekülionenpeaks sowie Peaks metallhaltiger Fragmentionen auf. Weiterhin beobachtet man das charakteristische Fragmentierungsmuster der [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Gruppe [14]. Im Gegensatz dazu fehlen im EI-Massenspektrum von III, ebenso wie im entsprechenden Spektrum des Bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]cadmiums [15] Peaks metallhaltiger Ionen. Im FI-Massenspektrum der letztgenannten Verbindung wurden diese Peaks dagegen beobachtet.

Die IR-Spektren von II–V weisen die in Tab. 1 angeführten charakteristischen Banden für unsubstituierte und disubstituierte Cyclopentadienylringe sowie weitere den Ferrocenylsystemen zuzuordnende Banden auf [16,17]. Eine in allen Spektren auftretende Bande bei 486 cm^{-1} wird durch eine Skelettschwingung des Ferrocengerüsts hervorgerufen. Weitere Banden im Bereich von $400\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen $\nu(\text{M}-\text{C})$ -Schwingungen. Ausgehend von einem Vergleich mit den Spektren einfacher Zink-, Cadmium- und Quecksilberdialkyle sowie der entsprechenden Dimethylaminopropyl-Verbindungen [10] wird in Tab. 1 der Versuch einer diesbezüglichen Zuordnung unternommen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von II–V (Tab. 2) sind hinsichtlich der FcN -Gruppen in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben für vergleichbare Verbindungen [4,6,18]. Die im erwarteten Bereich liegenden chemischen Verschiebungen wie auch die Aufspaltungsmuster der Protonenresonanzen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Es ist allerdings hervorzuheben, daß die für die meisten homoannular 1,2-disubstituierten Ferrocenyl-Verbindungen typische Nichtäquivalenz der CH_2N -

Tabelle 2

¹H-NMR-chemische Verschiebungen in [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen in ppm (δ -Skala; TMS, 25 °C)

Verbindung ^a	Lösungsmittel	H(3), H(4), H(5)	H(6) ^b	CH ₂ N ^c (J [Hz])	NMe ₂ ^d
FcNH	C ₆ D ₆	4.02 s, 4.04 s (4H) ^e	3.93 s	3.14 s	2.06 s
FcNLi	THF- <i>d</i> ₈	4.11 s (2H)	4.05 s (6H)	3.22 s	2.06 s
(FcN) ₂ Zn (II)	C ₆ D ₆	4.11 s (1H), 4.45 t (1H)	4.22 s (6H)	2.89 d (14.5) 3.37 d (14.5)	2.13 s
(FcN) ₂ Cd (III)	C ₆ D ₆	4.02 m (2H), 4.33 t (1H)	3.91 s	3.23 s	2.11 s
(FcN) ₂ Hg (IV) ^f	CDCl ₃	4.24 m, 4.39 m	4.14 s	3.44 s	2.24 s
FcNHgCl (V)	CDCl ₃	4.06 m (1H), 4.30 m (1H)	4.13 s (6H)	3.06 d (14.1) 3.59 d (14.1)	2.26 s

^a FcN s. Formel I. ^b 5 H. ^c 2H. ^d 6H. ^e Summe H(2) – H(5); ^f Ohne relative Intensitätsangabe.

Protonen in den Spektren von III und IV, ebenso wie bei FcNLi und (C₅H₅)₂Zr(FcN)₂ [6] sowie FcNSePh [18] nicht beobachtet wurde.

Die ¹³C-NMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den Spektren bekannter Verbindungen [4,18]. Etwas problematisch war die Zuordnung der C(3)-, C(4)- und C(5)-Signale, so daß Abweichungen hinsichtlich der Reihenfolge in Einzelfällen möglich sind. Die Signale bei tiefstem Feld wurden aufgrund ihrer geringen Intensität (fehlender bzw. verminderter Kern-Overhauser-Verstärkungseffekt) den quaternären Atomen C(1) und C(2) zugeordnet, wobei die Verschiebungswerte der metallgebundenen C(1)-Atome denjenigen im FcNLi ähnlich sind. Bei allen vier Verbindungen ist eine Verschiebung der NMe₂-, CH₂N- und der C(1)-Signale nach tiefem Feld und bei II und III sowie dem FcNLi eine Hochfeldverschiebung der C(2)-Signale im Vergleich zum Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) zu beobachten. Diese Differenzen der chemischen Verschiebungen dürften neben dem Einfluß des jeweiligen Metallatoms auf eine unterschiedlich stark ausgeprägte intramolekulare M–N-Wechselwirkung zurückzuführen sein. Demgegenüber wird die Verschiebung der Signale der C(5)-Atome, die nicht an einer Chelatringbildung beteiligt sind, wohl vorwiegend auf die Metallatome zurückzuführen sein. Aus diesem Grunde sollten die Werte für $\Delta\delta(C(2)) - \Delta\delta(C(5))$ ($\Delta\delta(C) = \delta(C_{\text{Verbindung}}) - \delta(C_{\text{FcNH}})$) in strukturell verwandten Verbindungen ein empirisches Maß für die

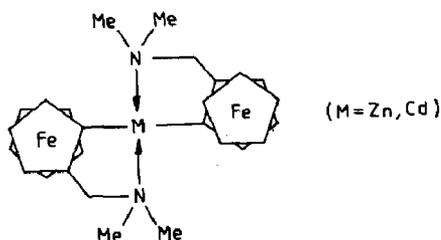
Tabelle 3

¹³C-NMR-chemische Verschiebungen in [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen in ppm (TMS, 25 °C)

Verbindung ^a	Lösungsmittel	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	CH ₂ N	NMe ₂
FcNH	CDCl ₃	70.1	83.5	70.1	68.0	68.0	68.5	58.2	44.8
FcNLi	THF- <i>d</i> ₈	95.5	80.8	70.6	65.7	71.4	67.2	59.8	46.3
(FcN) ₂ Zn (II)	C ₆ D ₆	95.9	73.8	68.4	66.4	71.6	68.5	61.7	47.2
(FcN) ₂ Cd (III)	THF- <i>d</i> ₈	94.8	76.3	69.1	63.1	70.7	68.7	60.0	46.1
(FcN) ₂ Hg (IV)	CDCl ₃	104.2	91.1	72.1	70.5	76.9	68.5	61.6	45.4
		104.5						61.8	
FcNHgCl (V)	CDCl ₃	90.6	85.2	69.8	68.9	72.0	69.4	59.5	45.4

^a FCN s. Formel I.

Stärke der intramolekularen M–N-Wechselwirkung sein [19]. Die negativen Beträge sollten daher in der Reihenfolge $(FcN)_2Hg < (FcN)_2Cd < (FcN)_2Zn$ ansteigen, was auch tatsächlich gefunden wurde. Man kann somit zumindest für die Zink- und die Cadmiumverbindung, in Übereinstimmung mit den entsprechenden [3-(Dimethylamino)propyl]-, [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- und [2-(Dimethylamino)benzyl]-Verbindungen dieser Metalle [10,20] sowie Metallorganyle des Typs $[M\{NC_5H_4C(SiMe_3)_2-2\}_2]$ ($M = Zn, Cd$) [21] eine Chelatstruktur gemäß nachstehender Formel annehmen.

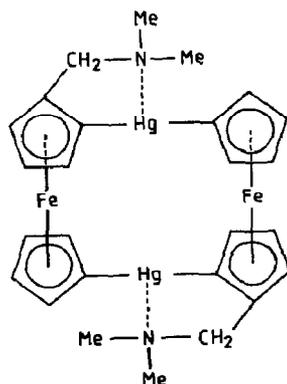


Zinkdialkyle, auch solche mit großvolumigen Norbornyl- und 1-Camphenylresten [22,23], bilden mit 2,2'-Dipyridyl Komplexe des Typs $R_2Zn \cdot dipy$. Liegt eine intramolekulare M–N-Wechselwirkung vor, z.B. beim spiranoid gebauten Bis[3-(dimethylamino)propyl]zink, so wird diese bei Einwirkung von Dipyridyl aufgehoben, erkennbar an der Bildung eines tiefroten 1:1-Adduktes [10,24]. II und III reagieren dagegen nicht sichtbar mit Dipyridyl, was als Stütze für eine starke intramolekulare M–N-Wechselwirkung angesehen werden kann.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von IV treten jeweils zwei Signale für die C(1)- und CH_2N -Atome auf. Dies spricht für ungleichartig gebundene FcN-Gruppen und läßt eine unvollständige Chelatbildung infolge einer nur schwachen Hg–N-Wechselwirkung vermuten. Auf ähnliche Verhältnisse lassen die ^{13}C -NMR-Spektren von Bis[3-(dimethylamino)propyl]-quecksilber [10] und Strukturuntersuchungen an nachstehender Quecksilberverbindung [25] schließen.

Im Fall von V, das dimer aufgebaut ist, kann dagegen aufgrund von Röntgenkristallstrukturuntersuchungen [26] auf eine intermolekulare Hg–N-Wechselwirkung geschlossen werden.

Die NMR-Spektren von II–IV ergaben in keinem Fall einen Hinweis auf das Vorliegen von Konformationsisomeren infolge axialer Chiralität.



Experimenteller Teil

Infolge der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium und der daraus gewonnenen Zink- und Cadmiumverbindungen wurden alle Operationen unter Reinstargon als Schutzgas ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen bzw. mit Diethylaluminiumbutoxid behandelt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit Geräten der Typen WP 200, HX-90 R und AC 80 der Fa. Bruker, der Massenspektren mit einem Gerät des Typs IMS (01) SG-2 (JEOL) bei einer Kathodenstromstärke von 75 eV und der IR-Spektren mit Geräten der Typen Specord IR 75 und M 80 des VEB Carl Zeiss Jena.

Die Herstellung des als Ausgangsstoff benötigten [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithiums erfolgte gemäß Literaturangaben [27].

Darstellung von $(C_5H_5FeC_5H_3CH_2NMe_2)_2Zn$ (II)

Eine Suspension von 3.1 g (12.46 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium in 180 ml eines Gemisches von Diethylether und n-Pentan (5/1) wird bei Raumtemperatur portionsweise mit 0.80 g (5.87 mmol) wasserfreiem $ZnCl_2$ versetzt. Man rührt das Gemisch etwa 40 h lang, filtriert und engt das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 80 ml n-Pentan aufgenommen und die entstehende Lösung filtriert. Beim Abkühlen auf eine Temperatur von $-20^\circ C$ scheiden sich orangefarbene Kristalle von II aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.5 g (46.5%). (Gef.: C, 55.85; H, 5.68; N, 5.14; Zn, 11.86. $C_{26}H_{32}N_2Fe_2Zn$ ber.: C, 56.82; H, 5.87; N, 5.10; Fe, 20.32; Zn, 11.89%).

IR (Nujol, KBr): 444m, 486m, 494m, 523sh, 594w, 626w, 657w, 742w, 759vw, 812vs, 823vs, 841vs, 879sh, 920w, 955w, 996s, 1015vs, 1034s, 1099s, 1115sh, 1141m, 1168m, 1222w, 1255m, 1303vw, 1316w, 1341m, 1403w, 1427m, 2714sh, 2763s, 2804s, 3085m cm^{-1} .

Darstellung von $(C_5H_5FeC_5H_3CH_2NMe_2)_2Cd$ (III)

Zu einer Suspension von 6.25 g (25.12 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium in 270 ml eines Gemisches von Diethylether und n-Pentan (8/1) gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 3.30 g (12.12 mmol) $CdBr_2$. Man rührt 50 h filtriert und engt das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit 100 ml eines Gemisches aus Diethylether und n-Pentan (7/3) aufgenommen, die gebildete Lösung erneut filtriert und auf eine Temperatur von $-20^\circ C$ abgekühlt. Dabei scheidet sich III als orangegelber kristalliner Feststoff ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 3.1 g (42.9%). (Gef.: C, 51.13; H, 5.25; N, 4.74; Cd, 18.78. $C_{26}H_{32}N_2Fe_2Cd$ ber.: C, 52.34; H, 5.41; N, 4.69; Fe, 18.72; Cd, 18.84%).

IR (Nujol, KBr): 429m, 452m, 486m, 496m, 526w, 600vw, 627vw, 657w, 745w, 812s, 820m, 841m, 855w, 881sh, 925w, 996s, 1016s, 1037s, 1100m, 1114sh, 1127w, 1166m, 1216w, 1227w, 1256m, 1300w, 1323w, 1342m, 1405w, 1436sh, 2715w, 2766s, 2811s, 3094m cm^{-1} .

Darstellung von $(C_5H_5FeC_5H_3CH_2NMe_2)_2Hg$ (IV)

Man versetzt unter Rühren eine Suspension von 6.8 g (27.33 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium bei Raumtemperatur portionsweise mit 3.40 g (12.52

mmol) HgCl_2 . Nach 40 h wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt und weitere 3 h lang gerührt. Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden nochmals mit Wasser gewaschen, und getrocknet. Anschließend wird der Ether abdestilliert und der gelbe, zähflüssige Rückstand im Vakuum erhitzt. Bei Raumtemperatur und unter einem Druck von 2 Torr sublimiert IV als orangebrauner, klebriger Stoff. Als Rückstand verbleibt Dimethylaminomethylferrocen, das durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann.

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{HgCl}$ (V)

Zu einer Suspension von 6.5 g (26.13 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium in 150 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur unter Rühren 8.6 g (31.70 mmol) HgCl_2 gegeben. Man rührt etwa 40 h lang, versetzt danach mit 50 ml Wasser und rührt nochmals 5 h. Anschließend wird die etherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf eine Temperatur von -20°C abgekühlt, wobei sich V in orangefarbenen Kristallen abscheidet. Ausbeute 7.9 g (63.2%). (Gef.: C, 32.12; H, 3.29; N, 2.95. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NClFeHg}$ ber.: C, 32.65; H, 3.37; N, 2.93; Cl, 7.41; Fe, 11.68; Hg, 41.96%).

IR (KBr): 435m, 463w, 484s, 502m, 522m, 595vw, 624m, 762w, 817vs, 836s, 849m, 860sh, 878vw, 897vw, 928sh, 946m, 977w, 998sh, 1005s, 1017s, 1037m, 1049m, 1059w, 1105m, 1136w, 1180m, 1241m, 1258m, 1281m, 1325vw, 1355vw, 1367w, 1378w, 1409m, 1432vw, 1450sh, 1458m, 1470m, 2781vs, 2826vs, 2863s, 2898vw, 2955m, 2971sh, 2980m, 3017w, 3098m cm^{-1} .

Literatur

- 1 P.N. Gaponik, A.I. Lesnikovich und Y.G. Orlik, *Usp. Khim.*, 52 (1983) 294.
- 2 J. Buckingham, *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall Ltd., London-New York-Toronto, 1984.
- 3 I.R. Butler, W.R. Cullen, Jijin Ni und S.J. Rettig, *Organometallics*, 4 (1985) 2196.
- 4 J. Azizian, R.M.G. Roberts und J. Silver, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 387, 397.
- 5 W.R. Cullen und J.D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, 39 (1981) 1.
- 6 K.-H. Thiele, C. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 115.
- 7 G.Z. Suleimanov, P.V. Petrovskii, Yu.S. Bogachev, I.L. Zhuravleva, E.I. Fedin und I.P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C35; G.Z. Suleimanov, Yu.S. Bogachev, L.T. Adbullaeva, I.L. Zhuravleva, Kh.S. Khalilov, L.F. Rybakova und I.P. Beletskaya, *Polyhedron*, 4 (1985) 29; K. Unverhau, Diss. 1988, TH Merseburg.
- 8 M. Tsutsui, N. Ely und A. Gebala, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 79.
- 9 Mei-Tsu-Lee, B.M. Foxman und M. Rosenblum, *Organometallics*, 4 (1985) 539; D.R. Talham und D.O. Cowa, *Organometallics*, 6 (1987) 932.
- 10 K.-H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 152; E. Langguth und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 530 (1985) 69.
- 11 D.W. Slocum und T.R. Engelmann, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 753.
- 12 V. Dimitrov, K.-H. Thiele und R. Radeaglia, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 503 (1983) 177.
- 13 J. Boersma und G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 551; *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1521.
- 14 G. Innorta, F. Seagnolari, A. Modelli, S. Torroni und A. Foffani, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 375; D.V. Zagorevskii, N.M. Loim, Yu.S. Nekrasov, V.F. Sizoi und Yu.N. Sukharev, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 201.
- 15 A. Osman, R.G. Steevensz, D.G. Tuck, H.A. Meinema und J.G. Noltes, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 1698.
- 16 M. Rosenblum und W.G. Howells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1167.

- 17 M. Tsutsui, M.N. Levy, A. Nakamura, M. Ichikawa und K. Mori, *Introduction to Metal π -Complex Chemistry*, Plenum Press, New York-London 1970, S. 57.
- 18 R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, Lie-Hang Shen und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 5 (1986) 482.
- 19 A.F.M.J. van der Ploeg, G. van Koten und K. Vriese, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 155.
- 20 J.L. Atwood, D.E. Berry, S.R. Stobart und M.J. Zaworotko, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3480; O.F.Z. Khan, D.M. Frigo, P. O'Brien, A. Howes und M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) C27; P.H.M. Budzelaar, H.J. Alberts-Jansen, K. Mollema, J. Boersma und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 137; J. Dekker, J. Boersma, L. Fernholt, A. Haaland und A.L. Spek, *Organometallics*, 6 (1987) 1202.
- 21 M.J. Henderson, R.I. Papasergio, C.L. Raston, A.H. White und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 672.
- 22 K.-H. Thiele, V. Dimitrov, J. Thielemann, W. Brüser und A. Zschunke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 483 (1981) 145.
- 23 K.-H. Thiele, D. Schenke und F. Rehbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 24 H.K. Hofstee, J. Boersma, J.D. van der Meulen und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 245.
- 25 L.G. Kuzmina, Yu.T. Struchkov, D.A. Lemenovskii, I.F. Urasovskii, I.E. Nifanov und L.G. Pervalova, *Koord. Khim.*, 9 (1983) 1212.
- 26 L.G. Kuzmina, Yu.T. Struchkov, L.L. Troitskaya und V.I. Sokolov, *J. Struct. Khim.*, 26 (1985) 135.
- 27 M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Meade, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 1.