

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) 297–304
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09660

Darstellung und Charakterisierung der Isonitril-Hydridkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2(\text{CNR})\text{MH}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{MoH}$

Helmut G. Alt *, **Heidi E. Engelhardt**, **Thomas Frister**

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

und **Robin D. Rogers ***

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

(Eingegangen den 17. November 1988)

Abstract

The hydrido complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) react with isonitriles CNR ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) to give the monosubstitution products $\text{Cp}'(\text{CO})_2(\text{CNR})\text{MH}$. The photolysis of $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{WH}$ yields $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}]_2\text{CN}^t\text{Bu}$. The hydrido ligand of the isonitrile hydrido complexes can be readily exchanged for a chloro ligand in chlorine-containing solvents. In this reaction the *trans* configuration of the carbonyl ligands changes to *cis*. The structure of $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{MoH}$ has been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Hydridkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) reagieren mit Isonitrilen CNR ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) zu den Monosubstitutionsprodukten $\text{Cp}'(\text{CO})_2(\text{CNR})\text{MH}$. Die Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{WH}$ liefert den Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}]_2\text{CN}^t\text{Bu}$. Der Hydridligand der Isonitril-Hydridkomplexe wird von chlorhaltigen Lösungsmitteln leicht gegen einen Chloroliganden ausgetauscht. Bei dieser Reaktion ändert sich die *trans*-Konfiguration der Carbonylliganden in eine *cis*-Anordnung. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{MoH}$ konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Einleitung

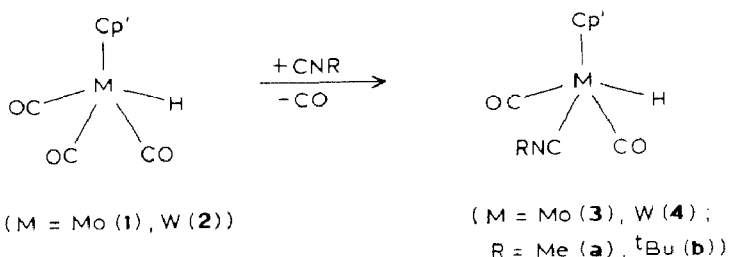
Isonitrile sind gute Komplexliganden und verdrängen leicht Carbonylliganden aus Übergangsmetall-Komplexverbindungen (vgl. [1]). Sie eignen sich auch als

Bausteine bei der katalytischen Synthese organischer Heterocyklen aus Isonitril- und Acetylenliganden [2] und zeigen in ihrer Reaktivität gewisse Ähnlichkeiten zu Carbenliganden (vgl. [3]). Aufgrund dieser Eigenschaften waren wir an der Darstellung neuer Isonitrilkomplexe des Molybdäns und Wolframs interessiert.

Ergebnisse und Diskussion

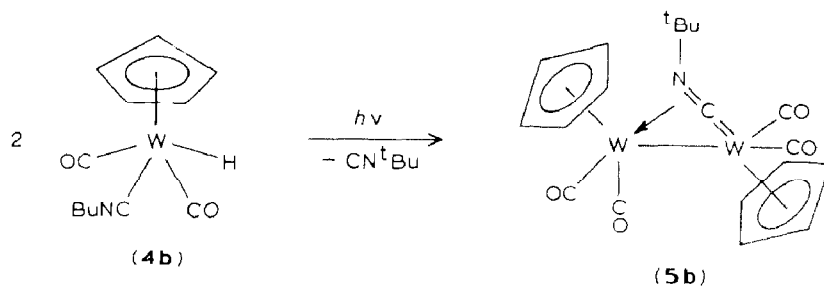
Darstellung der $Cp'(CO)_2(CNR)MH$ -Komplexe ($Cp' = \eta^5-C_5H_5, \eta^5-C_5Me_5$; $R = Me, ^tBu$; $M = Mo, W$)

Die Hydridkomplexe $Cp'(CO)_3MH$ reagieren mit Isonitrilen in Pentanlösung unter Substitution eines CO-Liganden in nahezu quantitativer Ausbeute zu den Monosubstitutionsprodukten $Cp'(CO)_2(CNR)MH$.



Der Komplex $C_5H_5(CO)_2(CNMe)MoH$ war bereits früher durch Protonierung des Anions $[C_5H_5(CO)_2(CNMe)Mo]^-$ erhalten worden [4].

Bei der Photolyse von **4b** entsteht der Zweikernkomplex **5b** (vgl. [5,6]).



Es ist sehr wahrscheinlich, daß der erste Schritt dieser Photoreaktion in der Eliminierung eines CO-Liganden besteht, so wie dies bei der Photolyse von $C_5H_5(CO)_3WH$ der Fall ist [7,8]. Die Bildung eines zweikernigen Dimetallacyclopropankomplexes, der bei der Umsetzung von $[C_5H_5(CO)_2W(\mu-H)]_2$ mit CNMe beobachtet worden war [6], konnte hier nicht festgestellt werden.

Am Beispiel der Umsetzung von **3b** mit CCl_4 kann gezeigt werden, daß sich der Hydridligand leicht gegen einen Chloroliganden austauschen läßt (vgl. [9]), wobei die beiden CO-Liganden aus einer *trans*- in eine *cis*-Position übergehen.

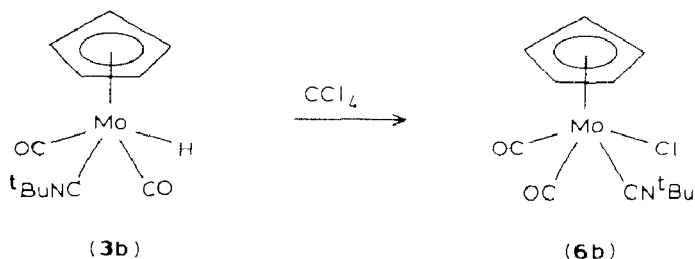


Tabelle 1
 IR, ¹H-NMR- und MS-Daten sowie Ausbeute- und Schmelzpunktbestimmungen der Komplexe 3–6

Komplex	IR ^a		¹ H-NMR ^b			MS ^d M ⁺	Ausbeute (%)	Fp. (°C)
	ν(CO)	ν(CN)	δ(Cp ⁺)	δ(Me)	δ(H) [¹ J(W, H)]			
C ₃ Me ₅ (CO) ₂ (CN ^t Bu)MoH (3b) (<i>trans</i>)	1943, 1887	2097	1.99 ^c	1.50 ^c	-5.41 ^c	373	99	68
C ₃ H ₅ (CO) ₂ (CNMe)WH (4a) (<i>trans</i>)	1954, 1897	2126	5.23	3.57	-7.41 [38.8]	347	98	72
C ₃ H ₅ (CO) ₂ (CN ^t Bu)WH (4b) (<i>trans</i>)	1946, 1894	2085	5.20	1.43	-7.42 [38.8]	389	90	95
C ₃ Me ₅ (CO) ₂ (CN ^t Bu)MoCl (6b) (<i>cis</i>)	1960, 1890	2130	1.83	1.48	-	407	99	68

^a ν (cm⁻¹), in Pentan. ^b δ (ppm), in CDCl₃, bei Raumtemperatur. ^c δ (ppm), in Aceton-d₆, bei Raumtemperatur. ^d m/e bez. auf ⁹⁸Mo bzw. ¹⁸⁴W, bzw. ³⁵Cl.

Komplexe des Typs **6** können auch durch thermische oder photoinduzierte Umsetzungen der Ausgangsverbindung $C_5H_5(CO)_3MoCl$ mit Isonitrilen erhalten werden [4,10].

Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

Die IR-Lösungsspektren (vgl. Tab. 1) der Dicarboxyl-Hydridkomplexe **3** und **4** zeigen zwei $\nu(CO)$ -Banden unterschiedlicher Intensität, die auf eine trans-Konfiguration der CO-Liganden schließen lassen.

Cis-Isomere, die z. B. von den analogen $Cp'(CO)_2(PMe_3)MH$ -Komplexen [11,12] bekannt sind, konnten nicht beobachtet werden. Ein unerwarteter trans \rightarrow cis-Konfigurationswechsel tritt allerdings bei der Umwandlung des Hydridkomplexes **3b** in den Chlorokomplex **6b** ein.

Der Isonitrilligand in den Komplexen **3**, **4** und **6** liefert eine $\nu(CN)$ -Bande um 2100 cm^{-1} und gibt so eindeutig seine terminale Position zu erkennen.

Im 1H -NMR-Spektrum von **3** und **4** (siehe Tab. 1) sind die Singulettssignale der terminalen Hydridliganden charakteristisch, die im Vergleich zur Stammverbindung $Cp'(CO)_3MH$ nach hohem Feld verschoben sind. Das Hydridsignal der Wolframverbindungen **4a** und **4b** zeigt zusätzlich typische W-Satelliten (ca. 38 Hz).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2) liefert für die beiden zueinander trans-ständigen CO-Liganden der Komplexe **3** und **4** nur ein einziges Signal. Für das Chloroderivat **6b** hingegen, das cis-ständige CO-Liganden besitzt, werden zwei Signale gefunden. Die Isonitrilliganden ergeben stets ein scharfes Signal für die Methylsubstituenten. Das metallständige C-Atom ist infolge der Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem ^{14}N -Kern in drei breite Linien aufgespalten und nicht in allen Fällen beobachtbar.

Festkörperstruktur von $C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)MoH$ (**3b**)

Das Molekül **3b** besitzt eine pseudo-tetragonal-pyramidale Struktur, wobei der C_5Me_5 -Ligand auf der Spitze der Pyramide zu liegen kommt.

Die beiden CO-Liganden nehmen zueinander trans-Positionen ein. Der Mo–C(3)-Abstand ist mit $2.058(4)\text{ \AA}$ deutlich kürzer als man dies für eine Mo–C-Einfachbindung – wie z. B. $C_5H_5(CO)_3MoC_2H_5$ ($2.397(9)\text{ \AA}$ [13]) – erwarten würde und entspricht typischen Molybdän–Isonitrilkohlenstoff-Abständen, wie z. B. in trans-Mo(CNMe) $_2$ (dppe) $_2$ ($2.101(7)\text{ \AA}$ [14]). Ähnliche Abstände weisen auch Molybdän–Carbenkohlenstoff-Bindungen auf (vgl. [15]). Der Abstand C(3)–N ($1.155(5)\text{ \AA}$) entspricht einer Dreifachbindung und erklärt die hohe Lage der $\nu(CN)$ -Bande im IR-Spektrum. Der Mo–H-Abstand liegt mit $1.63(4)\text{ \AA}$ im zu

Tabelle 2

^{13}C -NMR-Daten ^a der Komplexe 3–6

Komplex	$\delta(Cp')$	$\delta(CO)$	$\delta(R-N=)$
$C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)MoH$ (3b)	11.7/103.0	235.8	58.7/31.3 ^c
$C_5H_5(CO)_2(CNMe)WH$ ^b (4a)	86.2	220.5	30.9
$C_5H_5(CO)_2(CN^iBu)WH$ (4b)	86.3	220.1	58.2/30.8
$C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)MoCl$ ^b (6b)	10.4/106.3	256.8/244.8	57.9/30.4

^a δ (ppm), in Aceton- d_6 , bei Raumtemperatur. ^b δ (ppm), in $CDCl_3$. ^c δ (C=N-R) 161.7 ppm.

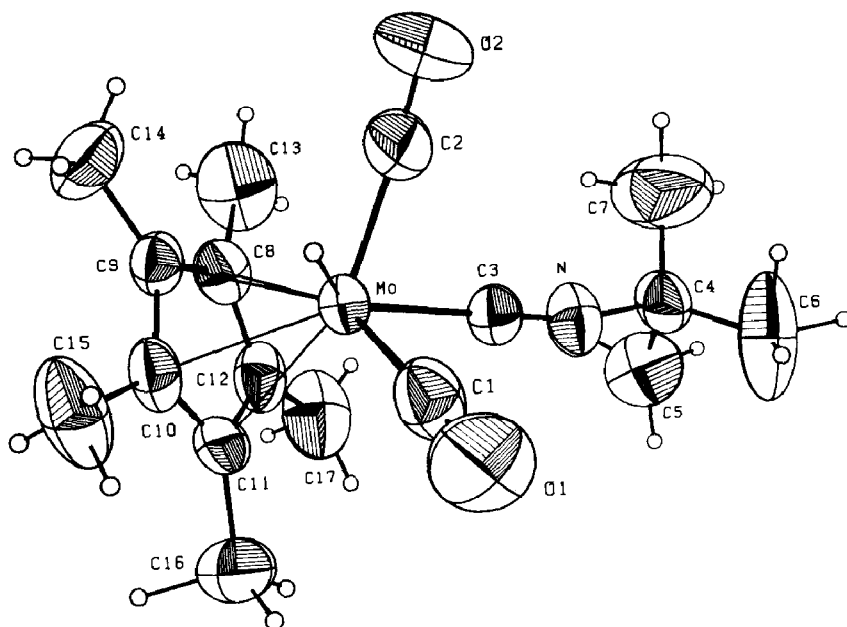


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $C_5Me_5(CO)_2(CN^tBu)MoH$ (**3b**).

Tabelle 3. Wichtige Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für $C_5Me_5(CO)_2(CN^tBu)MoH$ (**3b**)

Mo–C(1)	1.949(5)	Mo–C(2)	1.940(5)
Mo–C(3)	2.058(4)	Mo–C(8)	2.326(4)
Mo–C(9)	2.297(4)	Mo–C(10)	2.311(4)
Mo–C(11)	2.357(4)	Mo–C(12)	2.364(4)
Mo–H(1)Mo	1.63(4)	O(1)–C(1)	1.145(5)
O(2)–C(2)	1.150(5)	N–C(3)	1.155(5)
N–C(4)	1.441(5)	C(4)–C(5)	1.503(6)
C(4)–C(6)	1.478(7)	C(4)–C(7)	1.481(7)
C(8)–C(9)	1.411(5)	C(8)–C(12)	1.406(6)
C(8)–C(13)	1.494(6)	C(9)–C(10)	1.419(5)
C(9)–C(14)	1.483(5)	C(10)–C(11)	1.413(5)
C(10)–C(15)	1.506(6)	C(11)–C(12)	1.420(6)
C(11)–C(16)	1.493(6)	C(12)–C(17)	1.487(6)
Cent ^a –Mo	2.00		
C(1)–Mo–C(2)	104.4(2)	C(1)–Mo–C(3)	83.8(2)
C(2)–Mo–C(3)	81.4(2)	C(1)–Mo–H(1)Mo	69(1)
C(2)–Mo–H(1)Mo	67(1)	C(3)–Mo–H(1)Mo	130(1)
C(3)–N–C(4)	167.7(5)	Mo–C(1)–O(1)	177.8(5)
Mo–C(2)–O(2)	175.7(5)	Mo–C(3)–N	179.4(4)
N–C(4)–C(5)	107.3(4)	N–C(4)–C(6)	107.5(4)
C(5)–C(4)–C(6)	108.7(4)	N–C(4)–C(7)	108.7(4)
C(5)–C(4)–C(7)	110.1(5)	C(6)–C(4)–C(7)	114.2(5)
C(9)–C(8)–C(12)	108.7(4)	C(9)–C(8)–C(13)	125.2(4)
C(12)–C(8)–C(13)	125.9(4)	C(8)–C(9)–C(10)	107.2(4)
C(8)–C(9)–C(14)	126.1(4)	C(10)–C(9)–C(14)	126.3(4)
C(9)–C(10)–C(11)	108.6(4)	C(9)–C(10)–C(15)	123.7(4)
C(11)–C(10)–C(15)	127.3(4)	C(10)–C(11)–C(12)	107.4(4)
C(10)–C(11)–C(16)	125.1(5)	C(12)–C(11)–C(16)	127.4(5)
C(8)–C(12)–C(11)	108.1(4)	C(8)–C(12)–C(17)	125.8(5)
C(11)–C(12)–C(17)	125.9(5)	Cent–Mo–C(1)	127.4
Cent–Mo–C(2)	124.6	Cent–Mo–C(3)	118.7
Cent–Mo–H(1)Mo	111.6		

^a Cent = Zentrum des C_5Me_5 -Ringes.

erwartenden Bereich. Für $(C_5H_5)_2MoH_2$ wurde ein Mo–H-Abstand von 1.685(3) Å durch Neutronenbeugung bestimmt [16]. Weitere Bindungsabstände und -winkel können Tab. 3 entnommen werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgas und mit frisch destillierten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR: Perkin–Elmer 983G; NMR: JEOL FX 90Q; MS: Varian MAT CH7. Die Ausgangsverbindungen $Cp'(CO)_3MH$ wurden nach bekannten Methoden [17–19] dargestellt.

Darstellung von $Cp'(CO)_2(CNR)MH$

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des jeweiligen $Cp'(CO)_3MH$ -Komplexes **1** bzw. **2** wird in ca. 200 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge Methyl- bzw. ¹Butylisocyanid versetzt. Nach einer Stunde Rühren wird die gelbe Reaktionslösung auf $-78^\circ C$ abgekühlt; dabei kristallisiert das Produkt **3** bzw. **4** nahezu vollständig aus und kann nach dem Dekantieren der Mutterlauge getrocknet werden. Ausbeuten und Schmelzpunktbestimmungen sind in Tab. 1 angegeben. Von $C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)MoH$ (**3b**) und $C_5H_5(CO)_2(CNMe)WH$ (**4a**) wurden Elementaranalysen durchgeführt. **3b**: Gef.: C, 55.07; H, 6.85; N, 3.67. $C_{17}H_{25}NO_2Mo$ (371.3) ber.: C, 54.99; H, 6.79; N, 3.77%. **4a**: Gef.: C, 30.47; H, 2.71; N, 4.04. $C_9H_9NO_2W$ (347.02) ber.: C, 31.15; H, 2.61; N, 4.04%.

Photolyse von $C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)WH$ (**4b**) in Pentanlösung

0.23 g (0.5 mmol) **4b** werden in 200 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Nach zehn Minuten wird die Bestrahlung abgebrochen, die Lösung auf etwa fünf ml eingengt und auf eine Chromatographiersäule aufgebracht, die mit 10 cm Kieselgel/Pentan präpariert ist. Mit Pentan kann das rote Produkt **5b** herausgewaschen werden. Die Pentanlösung wird auf etwa 50 ml eingengt und das Produkt bei $-78^\circ C$ zur Kristallisation gebracht.

Darstellung von $C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)MoCl$ (**6b**)

0.19 g (0.5 mmol) $C_5Me_5(CO)_2(CN^iBu)MoH$ (**3b**) werden in 50 ml CCl_4 gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand, der aus dunkelrotem **6b** besteht, im Hochvakuum getrocknet.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen wurden an einem braunen Einkristallfragment von **3b** durchgeführt, das in einem Glasröhrchen unter Argon eingeschmolzen worden war. Die Messungen erfolgten auf einem Enraf–Nonius CAD-4 Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator; $20^\circ C$).

Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.40 \times 0.60$ mm. Kristalldaten für $C_{17}H_{25}NO_2Mo$ (371.3): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$. Gitterkonstanten: a 9.422(6), b 17.609(9), c 11.804(5) Å, β $107.99(8)^\circ$. 4 Moleküle pro Elementarzelle. Zellvolumen: 1863 (Å³). Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Meßbereich: $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 3593 unabhängige Reflexe; 2664 Reflexe [$F_0 \geq 5\sigma(F_0)$] wurden zu den weiteren Rechnungen benutzt. Die

Lösung der Struktur erfolgte mit der Schweratomtechnik. Die Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und konstant in die Verfeinerung einbezogen ($B = 5.5 \text{ \AA}^2$). Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit aniso-

Tabelle 4

Ortsparameter der Atome in $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})\text{MoH}$ (**3b**)

Atom	x/a	y/b	z/c
Mo	0.20158(4)	0.41848(2)	0.25501(3)
O(1)	0.4831(5)	0.4751(2)	0.1985(4)
O(2)	0.0721(5)	0.2876(3)	0.0792(4)
N	0.4163(4)	0.2854(2)	0.3980(3)
C(1)	0.3797(6)	0.4527(3)	0.2192(4)
C(2)	0.1257(5)	0.3358(3)	0.1442(4)
C(3)	0.3397(4)	0.3335(2)	0.3469(3)
C(4)	0.4844(5)	0.2151(2)	0.4501(4)
C(5)	0.5190(6)	0.2222(3)	0.5828(5)
C(6)	0.6261(7)	0.2070(4)	0.4220(6)
C(7)	0.3771(9)	0.1524(4)	0.4046(7)
C(8)	0.0139(5)	0.4201(2)	0.3448(4)
C(9)	-0.0242(4)	0.4710(2)	0.2477(4)
C(10)	0.0832(5)	0.5302(2)	0.2753(4)
C(11)	0.1869(5)	0.5156(2)	0.3884(4)
C(12)	0.1430(5)	0.4470(3)	0.4312(3)
C(13)	-0.0760(7)	0.3525(3)	0.3574(6)
C(14)	-0.1614(5)	0.4682(3)	0.1438(5)
C(15)	0.0718(7)	0.6007(3)	0.2008(6)
C(16)	0.3124(6)	0.5669(3)	0.4520(6)
C(17)	0.2129(7)	0.4133(3)	0.5510(4)
H(1)[Mo]	0.163(4)	0.444(2)	0.116(3)
H(1)[C(5)]	0.601	0.259	0.616
H(2)[C(5)]	0.555	0.169	0.620
H(3)[C(5)]	0.403	0.221	0.589
H(1)[C(6)]	0.565	0.181	0.332
H(2)[C(6)]	0.688	0.155	0.441
H(3)[C(6)]	0.658	0.239	0.361
H(1)[C(7)]	0.426	0.109	0.440
H(2)[C(7)]	0.325	0.151	0.288
H(3)[C(7)]	0.285	0.174	0.406
H(1)[C(13)]	-0.124	0.322	0.289
H(2)[C(13)]	-0.030	0.324	0.419
H(3)[C(13)]	-0.157	0.364	0.364
H(1)[C(14)]	-0.146	0.501	0.078
H(2)[C(14)]	-0.205	0.419	0.117
H(3)[C(14)]	-0.243	0.485	0.167
H(1)[C(15)]	0.170	0.620	0.218
H(2)[C(15)]	0.040	0.631	0.231
H(3)[C(15)]	0.097	0.602	0.127
H(1)[C(16)]	0.370	0.544	0.509
H(2)[C(16)]	0.240	0.621	0.462
H(3)[C(16)]	0.404	0.588	0.407
H(1)[C(17)]	0.196	0.364	0.553
H(2)[C(17)]	0.319	0.435	0.581
H(3)[C(17)]	0.171	0.437	0.601

tropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.036$ und $R_w = 0.041$. Die Ortsparameter der Atome in **3b** sind in Tab. 4 angegeben. Für die Berechnungen wurde das Programm SHELX-76 [20] verwendet, die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-ray Crystallography [21] entnommen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.)

Literatur

- 1 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209 und darin enthaltene Zitate.
- 2 H. Bönemann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 248.
- 3 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 4 R.D. Adams, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 169.
- 5 R.D. Adams, D.A. Katahira und L.-W. Yang, *Organometallics*, 1 (1982) 231.
- 6 H.G. Alt und T. Frister, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) C7.
- 7 H.G. Alt, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 544; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 803.
- 8 K.A. Mahmoud, A.J. Rest und H.G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 187.
- 9 R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 635.
- 10 R.B. King, M.S. Saran, D.P. McDonald und S.P. Diefenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1138.
- 11 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 45.
- 12 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, W. Kläui und A. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 317.
- 13 M.J. Bennett und R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 273.
- 14 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K.W. Muir und R. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 708.
- 15 U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261.
- 16 A.J. Schultz, K.L. Stearley, J.M. Williams, R. Mink und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3303.
- 17 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 18 E.O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 136.
- 19 R.B. King, *Organomet. Synth.*, 1 (1965) 156.
- 20 G.M. Sheldrick, SHELX, a system of computer programs for X-ray structure determination as locally modified (1976).
- 21 International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. IV, 1972, pp. 72, 99, 149.