

Journal of Organometallic Chemistry, 419 (1991) 85–100
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22102

Zweikernige Pentamethylcyclopentadienyl-Vanadium-Komplexe mit Tellurbrücken. Anwendung der ^{51}V NMR-Spektroskopie zur Identifizierung neuer Vanadium-Verbindungen mit unterschiedlichen Chalkogenen im Brückensystem

Max Herberhold * und Matthias Schrepfermann

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, 96 8580 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juni 1991)

Abstract

Solutions of the kinetically labile tricarbonyl vanadium halfsandwich complexes $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{SMe}_2, \text{MeCN}$) react with elemental tellurium in the presence of sodium polytelluride (of the approximate composition Na_2Te_3) to give the binuclear μ -oxo complex $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**). The reactions of **4e**, in tetrahydrofuran solution, with chalcogen sources such as elemental chalcogens (S_8, Se_n), chalcogen hydrides ($\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}$), chalcogenides (Na_2Se) and polychalcogenides ($\text{Na}_2\text{S}_{22}, \text{Na}_2\text{Se}_3$) have been used to prepare mixed tetrachalcogenide complexes of the types $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_4$ (**2**) and $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (**4**) ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ and Te) which contain various S/Se/Te combinations in the bridge system between the two vanadium centers. μ -Oxo ditelluride complexes such as $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{EO}$ ($\text{E} = \text{S}$ (**4f**), Se (**4j**)) are formed when **4e** is treated with sodium chalcogenides ($\text{Na}_2\text{S}_{22}, \text{Na}_2\text{Se}$) for short periods of time. Oxygen-free ditelluride complexes such as $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{E}_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**2f**), Se (**2g**)) have been obtained by the reactions of $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3$ ($\text{E} = \text{S}$ (**3a**), Se (**3b**)) with Na_2Te_3 . Monotelluride complexes such as $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeE}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{S}$ (**4f**), Se (**4h**)) and $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSeSO}$ (**4g**) can be identified as components of mixtures and characterised by ^{51}V NMR spectroscopy and FD mass spectroscopy. Total displacement of the substitution-labile tellurium bridges in $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ (**2f**) and $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (**4i**) using polysulfide or polyselenide leads to the corresponding sulfide- and selenide-bridged complexes in high yields. The spectroscopic data of the telluride compounds are discussed and compared with the corresponding data of the sulfide and selenide analogues.

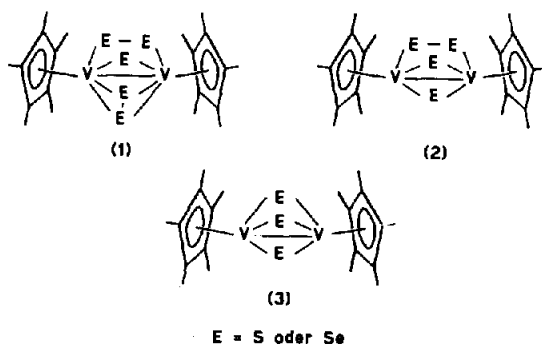
Zusammenfassung

Lösungen der kinetisch labilen Tricarbonylvanadium-Halbsandwich-Komplexe $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{SMe}_2, \text{MeCN}$) reagieren mit elementarem Tellur in Gegenwart von Natriumpolytellurid (der ungefähren Zusammensetzung Na_2Te_3) unter Bildung des zweikernigen μ -Oxo-Komplexes $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**). Die Reaktionen von **4e**, in THF-Lösung, mit Chalkogen-Quellen wie den elementaren Chalkogenen (S_8, Se_n), Chalkogenwasserstoffen ($\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}$), Chalkogeniden (Na_2Se) und Polychalkogeniden ($\text{Na}_2\text{S}_{22}, \text{Na}_2\text{Se}_3$) wurden dazu verwendet, gemischte Tetrachalkogenid-Komplexe der Typen $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_4$ (**2**) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (**4**) ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ und Te) darzustellen, die unterschiedliche S/Se/Te-Kombinationen im Brückensystem zwischen den beiden Vanadium-Zentren enthalten. μ -Oxo-ditellurid-Komplexe wie $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{EO}$ ($\text{E} = \text{S}$ (**4f**), Se (**4j**)) werden gebildet, wenn **4e** kurzzeitig mit Natriumchalkogeniden ($\text{Na}_2\text{S}_{22}, \text{Na}_2\text{Se}$) behandelt

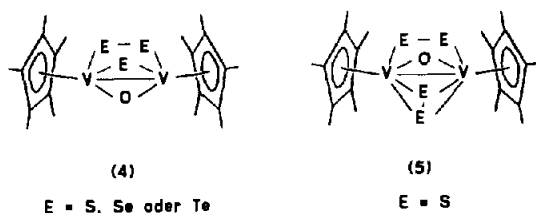
wird. Sauerstoff-freie Ditellurid-Komplexe wie $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{E}_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (2f), Se (2g)) wurden bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3$ ($\text{E} = \text{S}$ (3a), Se (3b)) mit Na_2Te_3 erhalten. Monotellurid-Komplexe wie $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeE}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{S}$ (4f), Se (4h)) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSeSO}$ (4g) lassen sich als Bestandteile von Gemischen identifizieren und mit Hilfe von ^{51}V NMR-Spektroskopie sowie FD-Massenspektroskopie charakterisieren. Eine vollständige Verdrängung der substitutions-labilen Tellurbrücken in $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ (2f) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (4i) mit Polysulfid und Polyselenid führt in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Sulfid- und Selenid-verbrückten Komplexen. Die spektroskopischen Daten der neuen Telluridverbindungen werden diskutiert und mit denen der entsprechenden Sulfid- und Selenid-Analogen verglichen.

Einleitung

Wie wir in einer vorausgehenden Mitteilung [1] erläutert hatten, führt die thermische oder photochemische Chalkogenierung des Halbsandwich-Komplexes Pentamethylcyclopentadienyl-tetracarbonylvandium, $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$, mit elementarem Schwefel oder Selen bevorzugt zu zweikernigen, chalkogenoverbrückten Produkten. Die primär entstehenden Pentachalkogenide $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_5$ (1) und Tetrachalkogenide $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_4$ (2) können mit Tri(n butyl)phosphan zu den entsprechenden Trichalkogeniden $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3$ (3) dechalkogeniert werden ($\text{E} = \text{S}$ oder Se).



Regelmäßig treten auch Nebenprodukte $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (4) ($\text{E} = \text{S}$, Se) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_4\text{O}$ (5) ($\text{E} = \text{S}$) auf, die eine μ_2 -Oxobrücke enthalten.



Zusätzlich zu den homoleptisch verbrückten Zweikernkomplexen $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_5$ ($\text{E} = \text{S}$ (1a), Se (1b)), $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_4$ ($\text{E} = \text{S}$ (2a), Se (2b)) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3$ ($\text{E} = \text{S}$ (3a), Se (3b)) [1] lassen sich auch heteroleptisch verbrückte Verbindungen darstellen, die gleichzeitig Schwefel und Selen im zentralen Brückensystem enthalten [2]. So sind von den Strukturtypen 1 und 2 sämtliche Glieder der Reihen $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_{5-n}\text{Se}_n$ (1a-f, $n = 0-5$) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_{4-n}\text{Se}_n$ (2a-e, $n = 0-4$) bekannt [2]. Die Molekülstrukturen dieser Penta- und Tetrachalkogenid-Verbindungen sind geklärt, nachdem mehrere Röntgenstrukturanalysen an $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{V}_2\text{E}_5$ ($\text{E} = \text{S}$ [3] bzw. Se [4]) sowie an

Tabelle 1

Bezeichnung der Komplexe

Komplextyp (E = S, Se oder Te)	$Cp^*_2V_2E_3$ (1)	$Cp^*_2V_2E_4$ (2)	$Cp^*_2V_2E_3$ (3)	$Cp^*_2V_2E_3O$ (4)	$Cp^*_2V_2E_4O$ (5)
	1a $Cp^*_2V_2S_3$	2a $Cp^*_2V_2S_4$	3a $Cp^*_2V_2S_3$	4a $Cp^*_2V_2S_3$	5a $Cp^*_2V_2S_4O$
	1b $Cp^*_2V_2Se_3$	2b $Cp^*_2V_2Se_4$	3b $Cp^*_2V_2Se_3$	4b $Cp^*_2V_2Se_3O$	
	1c $Cp^*_2V_2SeS_4$	2c $Cp^*_2V_2SeS_3$	3c $Cp^*_2V_2SeS_2$	4c $Cp^*_2V_2SeS_2O$	
	1d $Cp^*_2V_2Se_2S_3$	2d $Cp^*_2V_2Se_2S_2$		4d $Cp^*_2V_2Se_2SO$	
	1e $Cp^*_2V_2Se_3S_2$	2e $Cp^*_2V_2Se_3S$		4e $Cp^*_2V_2Te_3O$	
	1f $Cp^*_2V_2Se_4S$	2f $Cp^*_2V_2Te_2S_2$		4f $Cp^*_2V_2Te_2O$	
		2g $Cp^*_2V_2Te_2Se_2$		4g $Cp^*_2V_2TeSeSO$	
				4h $Cp^*_2V_2TeSe_2O$	
				4i $Cp^*_2V_2Te_2SO$	
				4j $Cp^*_2V_2Te_2SeO$	

(η^5 -C₅H₄¹Pr)₂V₂S₄ [5], Cp^{*}₂V₂Se₃O und Cp^{*}₂V₂Se₂S₂ [2]) durchgeführt wurden. Dagegen liegen bisher keine Röntgenstrukturanalysen von Trichalkogeniden des Typs 3 vor.

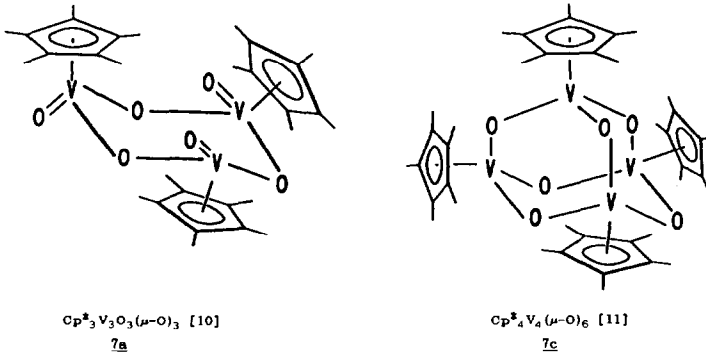
Es lag nahe, die bereits beschriebenen Untersuchungen [1,2] auf Komplexe des Tellurs auszudehnen, umso mehr als das Koordinationsverhalten der schwereren Chalkogene Selen und Tellur auch in neueren Übersichtsartikeln in den Vordergrund tritt [6–8]. Im folgenden wird über Versuche berichtet, Komplexe mit Tellurbrücken darzustellen. Alle bisher erhaltenen Produkte sind Tetrachalkogenide (der Strukturtypen 2 und 4), und es werden immer heteroleptisch verbrückte Komplexe gebildet; die Anwesenheit einer einzelnen Sauerstoffbrücke (Typ 4) scheint besonders bevorzugt zu sein. Tabelle 1 enthält die Bezeichnung der bisher untersuchten zweikernigen Komplexe mit Cp^{*}V-Gruppen; die Bezeichnungen entsprechen dem in der vorausgehenden Arbeit [2] verwendeten Numerierungssystem.

Ergebnisse und Diskussion

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung von Übergangsmetalltellurid-Komplexen liegen zum einen in der Unlöslichkeit des Tellurs in organischen Lösungsmitteln, zum anderen in der Labilität der tellurhaltigen Produkte. Es wurden daher anstelle von Cp^{*}V(CO)₄ die reaktiveren Derivate Cp^{*}V(CO)₃L (L = SMe₂, MeCN) und Cp^{*}₂V₂(CO)₄S₂ (6a) [9] verwendet; als Tellurquelle wurde ein in organischen Solvenzien lösliches Oligotellurid (Na₂Te₃) eingesetzt.

Darstellung und Charakterisierung der Stammverbindung Cp^{*}₂V₂Te₃O (4e)

Bei der Bestrahlung einer THF-Lösung von Cp^{*}V(CO)₄ in Gegenwart von elementarem Tellur war keine Reaktion ein. Dagegen wurde bei der Umsetzung in siedendem Toluol nach 23 h ein tiefgrünes Produkt Cp^{*}₂V₂Te₃O (4e) isoliert, allerdings nur in geringer Menge (4–5%). Die Ausbeute an 4e stieg erheblich (auf 30–40%), wenn die kinetisch labilen Edukte Cp^{*}V(CO)₃L (L = SMe₂, MeCN) bei Raumtemperatur in einer Dunkelreaktion mit Tellur in Anwesenheit von Na₂Te₃ umgesetzt wurden. Die Herkunft des verbrückenden Sauerstoffatoms in 4e ist ungeklärt; es kann vermutet werden, daß die CO-Liganden der Halbsandwich-Edukte Cp^{*}V(CO)₃ bzw. Cp^{*}₂V₂(CO)₄ die Sauerstoffquelle sind. Damit stehen in



Einklang, daß bei den von Rauchfuss und Mitarbeitern [3–5] beschriebenen Umsetzungen von CO-freien Vanadocen-Edukten mit Chalkogenen (E = S, Se) offenbar nur homoleptisch verbrückte Sulfid- und Selenidkomplexe erhalten wurden. Auf jeden Fall entstehen die Sauerstoff-verbrückten Produkte des Typs **4** direkt bei der photochemisch oder thermisch induzierten Chalkogenierung; sie liegen bereits vor der chromatographischen Reinigung an Silicagel im Reaktionsgemisch vor.

Der μ -Oxo-tritellurid-Komplex $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**) verhielt sich chemisch wie die bereits bekannten Verbindungen des Typs $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (**4**), die weder Chalkogen unter Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_4\text{O}$ (**5**) aufnehmen noch mit P^nBu_3 zu den (unbekannten) Oxo-dichalkogeniden " $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_2\text{O}$ " dechalkogeniert werden können. Jedoch ist **4e** licht- und luftempfindlich. In Gegenwart von Luftsauerstoff entstehen u.a. die mehrkernigen Oxokomplexe $\text{Cp}^*_3\text{V}_3\text{O}_3(\mu\text{-O})_3$ (**7a**) [10] und $\text{Cp}^*_4\text{V}_4(\mu\text{-O})_6$ (**7c**) [11], die von Bottomley und Mitarbeitern beschrieben worden sind.

In Fig. 1 ist das FD-Massenspektrum einer Probe von **4e** dargestellt, die bei der Probenvorbereitung mit Luft in Kontakt gekommen war.

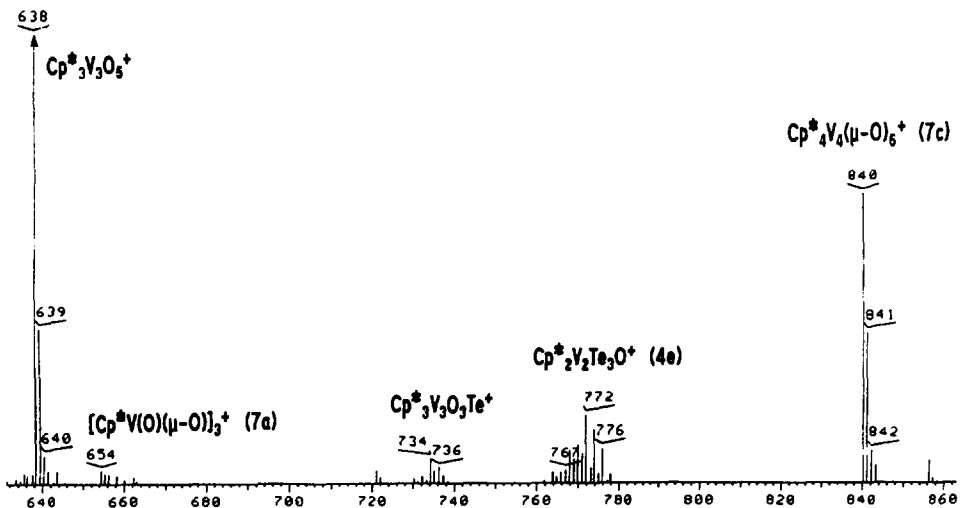


Fig. 1. FD-Massenspektrum einer durch Luftwirkung teilweise zersetzten Probe von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**).

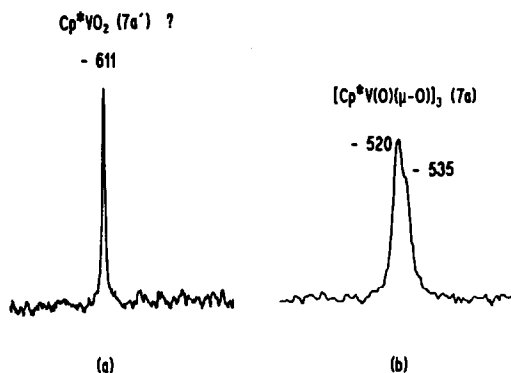


Fig. 2. ^{51}V NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts, das bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**) mit 3-Chlorperbenzoesäure erhalten wurde: (a) nach 1 Stunde; (b) nach 6 Tagen bei -20°C .

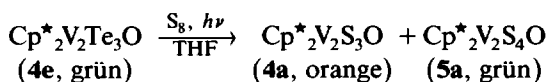
Einleiten von Sauerstoff in eine THF-Lösung von **4e** führte zur Bildung des schwarzen Produkts " $\text{Cp}^*_3\text{V}_4\text{O}_9$ " (**7b**), das auch bei der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ mit O_2 entsteht [12]. Die Natur von **7b** ist ungeklärt (vgl. Lit. [11,12]), obwohl die ^1H , ^{13}C und ^{51}V NMR-Befunde mit einer Formulierung als $[\text{Cp}^*\text{VO}_2]_3\text{VO}_3$ in Einklang stehen würden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß ein Gemisch (mit paramagnetischen Komponenten wie **7c**) vorliegt (vgl. Lit. [11]).

Die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**) mit 3-Chlorperbenzoesäure (1:1) in THF-Lösung bei -78°C ergab ein braunes Produkt **7a'**, das ein ^{51}V NMR-Signal bei -611 ppm mit relativ geringer Halbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2} = 140$ Hz) zeigte (Fig. 2). Da die erwarteten NMR-Signale des Cp^* -Rings beobachtet wurden, konnte das Vorliegen eines rein anorganischen Vanadats ausgeschlossen werden.

Das ^{51}V NMR Signal von **7a'** verschwand—auch bei -20°C —allmählich zugunsten der für das Trimere $\text{Cp}^*_3\text{V}_3\text{O}_3(\mu\text{-O})_3$ (**7a**) charakteristischen Signalgruppe bei $-520/-535$ ppm. Die verhältnismäßig schlanke Form des ^{51}V NMR-Signals von **7a'** läßt eine einkernige Verbindung vermuten, für die versuchsweise die monomere Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{VO}_2]$ angenommen wird, obwohl eine genauere Charakterisierung wegen der Umwandlung in **7a** nicht möglich war. Es erscheint plausibel, daß $[\text{Cp}^*\text{VO}_2]$ (**7a'**) in Lösung zum dreikernigen Komplex $\text{Cp}^*_3\text{V}_3\text{O}_3(\mu\text{-O})_3$ (**7a**) trimerisiert, der von Bottomley et al. [10] bei der Enthaloxygenierung von Cp^*VOCl_2 mit Ag_2CO_3 direkt erhalten worden war.

Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**) mit Chalkogenen und Chalkogenwasserstoffen

Durch Umsetzung von **4e** mit geeigneten Chalkogenquellen konnte eine schrittweise Substitution der Telluridbrücken erreicht werden. Die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**) mit Schwefel unter UV-Bestrahlung in Lösung ergab unter vollständiger Eliminierung des Tellurs die Sulfidokomplexe **4a** und **5a**; das Nebenprodukt **5a** läßt sich mit P^nBu_3 zu **4a** desulfurieren [1]:



Die entsprechende Photoreaktion mit Selen verlief nur mit geringem Umsatz zu $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (**4b**), da das aufgewirbelte, schwerlösliche graue Selen den Eintritt des Lichts in die Reaktionslösung erschwerte. Tellur wird von **4e** nicht aufgenommen.

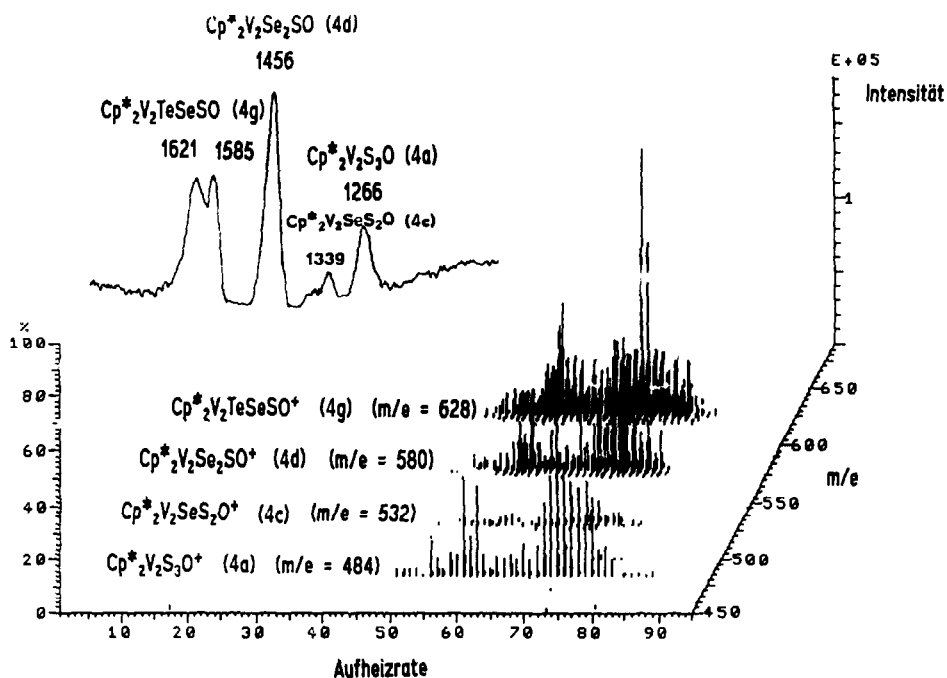


Fig. 3. ^{51}V NMR-Spektrum und FD-Massenspektrum des Reaktionsgemisches, das bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (**4i**) mit Na_2Se in THF-Lösung entstanden war.

Endprodukte in hohen Ausbeuten isolieren lassen, konnten die Zwischenstufen $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeE}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{S}$ (**4f**), Se (**4h**)) im Gemisch mit $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_3\text{O}$ (**4a** bzw. **4b**) erhalten werden.

Ein oranges Gemisch aus vier Produkten entstand bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (**4i**) mit dem Monoselenid Na_2Se in THF-Lösung. Bei der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an Silicagel wurde eine Tetrachalkogenid-Fraktion aufgefangen, deren ^{51}V NMR-Spektrum und FD-Massenspektrum in Fig. 3 dargestellt sind.

Neben den bekannten [2] Komplexen $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (**4a**), $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeS}_2\text{O}$ (**4c**) und $\text{Cp}^*_2\text{VSe}_2\text{SO}$ (**4d**) ist offenbar auch ein Komplex $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSeSO}$ (**4g**) im Reaktionsgemisch enthalten, der vier verschiedene Chalkogene im Brückensystem enthält. Die Molekülonen aller vier Produkte treten im FD-Massenspektrum gleichzeitig auf (Fig. 3)—es gibt nur einen Peak in der Aufheizkurve. Die Komplexe **4a** und **4c** entstehen offensichtlich durch Chalkogenübertragung. Bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (**4i**) mit einem Überschuß an Pentaselenid Na_2Se_5 konnte $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$ (**4d**) erstmals rein isoliert werden.

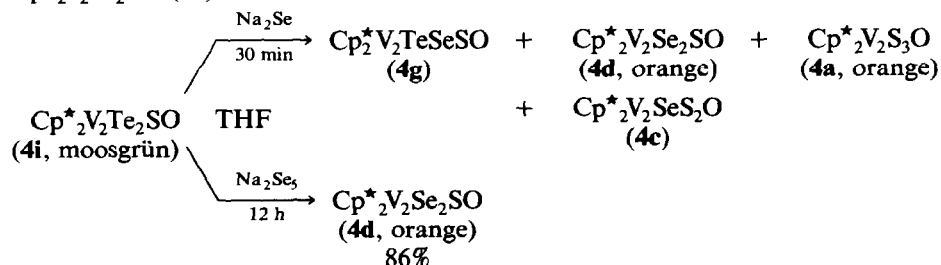
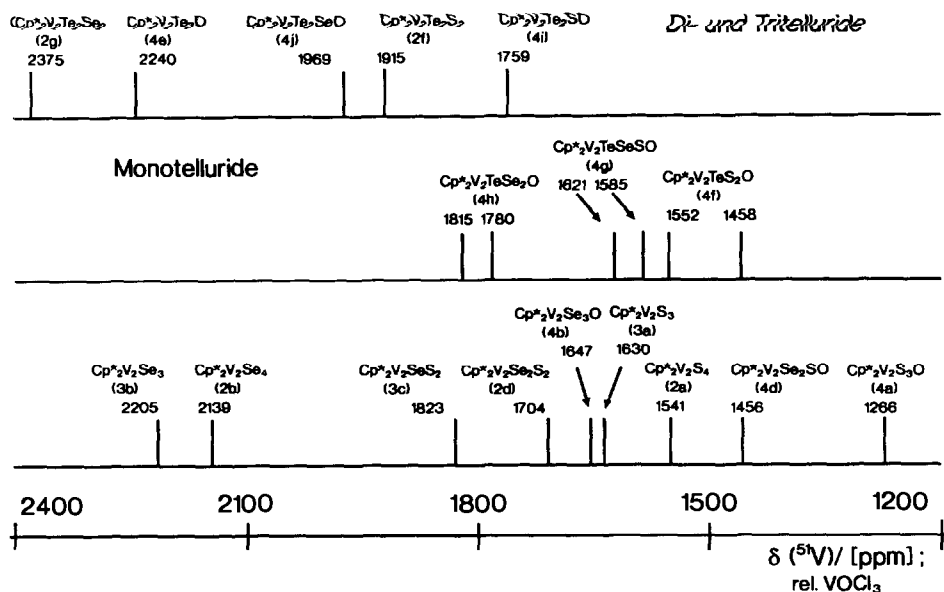


Tabelle 2
Spektroskopische Daten

Komplex	Farbe (im festen Zustand)	Molekülion ^a <i>m/e</i>	NMR-Spektren			IR-Spektren $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ (cm^{-1})
			$\delta(^{51}\text{V})$ (ppm)	$\delta_{1/2}$ (Hz)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	
2a $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_4$	orange	500	1541	[635]	2.23	119.4; 12.6
2b $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_4$	orange	692	2139	[510]	2.28	117.1; 14.2
2c $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeS}_3$	orange	548*	1654	[900] ^b	2.27	119.3; 12.4
			1585	[620] ^b	2.22	119.0; 12.7
2d $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$	orange	596*	1704	[690]	2.15	117.9; 12.6
2e $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3\text{S}$	orange	644*	1912	[570]	2.28	118.9; 13.2
2f $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}_2$	d'grün	692*	1915	[730]	2.31	118.9; 13.5
2g $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{Se}_2$	braun	788	2375	[660]	2.34	118.1; 13.5
3a $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_3$	d'rot	468	1630	[1550]	2.14	117.9; 12.3
3b $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3$	grün	612	2205	[1200]	2.19	117.9; 13.5
3c $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeS}_2$	grün	516	1823	[1500]	2.15	117.9; 12.6
4a $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$	orange	484*	1266	[570]	2.16	119.3; 11.5
4b $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$	orange	628	1647	[720]	2.19	118.8; 12.2
4c $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeS}_2\text{O}$		532*	1339			
4d $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$	orange	580*	1456	[590]	2.19	119.0; 11.8
4e $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$	tiefgrün	772*	2240	[680]	2.23	118.2; 14.0

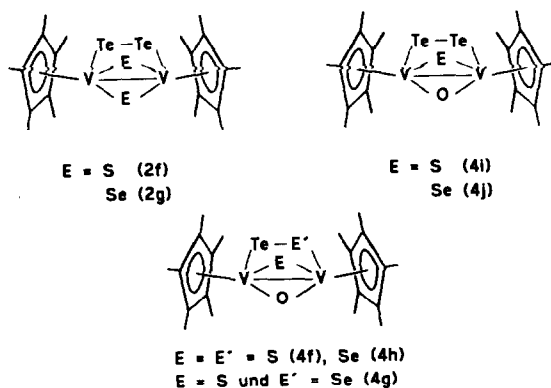
4f $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSe}_2\text{O}$	rotbraun	582	1552	[800] ^b	2.19	119.0; 12.4	751
4g $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSeSO}$	rotbraun	628*	1458	[610] ^b	2.18	118.5; 12.3	749
			1621	[990] ^b	2.26	118.5; 12.5	
			1585	[880] ^b	2.21	118.6; 12.4	
4h $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSe}_2\text{O}$	rotbraun	676	1815	[930] ^b	2.25	118.3; 12.8	740
			1780	[870] ^b	2.19	118.8; 12.4	
4i $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$	moosgrün	676*	1759	[860]	2.24	118.7; 12.5	744
4j $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SeO}$	grün	724	1969	[870]	2.25	118.4; 12.9	742
5a $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_4\text{O}$	grün	516	498	[410]	2.11	119.5; 12.4	732
6a $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2$	orange	550*	-721 ^c	[1200]	1.60 ^c	103.7; 11.8 ^c	(1983vs, 1920s, b ^d)
6b $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_2]_2\text{Se}_2$							(1975vs, 1924s, b ^d)
6c $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_2]_2\text{Te}_2$	d'rot		-853 ^c	[1500]	1.73 ^c	102.3; 13.4 ^c	(1973vs, 1926s, b ^d)
7a $\text{Cp}^*_3\text{V}_3\text{O}_3(\mu\text{-O})_3$ (vgl. [10])	braun	654*	-520(2)		2.09(2)	124.8; 11.8	(935, 920 ^e)
7a' " Cp^*VO_2 "	braun		-535(1)	[140]	2.13(1)	125.8; 11.7	
7b " $\text{Cp}^*_3\text{V}_3\text{O}_9$ " [12]	schwarz		-611		2.07	125.1; 11.6	
			-573 ^c		2.11 ^c	129.7; 11.9 ^c	925, 957, 943 ^e ;
			-427 (ca 3:1)		2.20		797, 660
7c $\text{Cp}^*_4\text{V}_4\text{O}_6$ [11]	grün-schwarz	840*	(paramagnetisch)				635, 615, 375

^a Von allen Komplexen bzw. Komplexmischungen wurden EI-Massenspektren, von den mit * bezeichneten zusätzlich FD-Massenspektren aufgenommen. Die angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotope ⁵¹V, ³²S, ⁸⁰Se und ¹²⁵Te. ^b Die Halbwertsbreiten konnten wegen der Signallage und -form nicht exakt ermittelt werden. ^c In C_6D_6 -Lösung. ^d $\nu(\text{CO})$ in Hexan-Lösung. ^e $\nu(\text{V=O})$.



Schema 1. Chemische Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ von zweikernigen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-vanadium-Komplexen mit substituentenfreien Chalkogenbrücken.

Die Molekülstruktur-Analysen der heteroleptisch verbrückten Komplexe $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$ (4b) hatten ergeben [2], daß die beiden Vanadiumzentren dreifach verbrückt sind und daß eine $\mu\text{-}\eta^1$ -Diselenid-Brücke parallel zur V-V-Bindung vorliegt. Die schwereren Chalkogene bevorzugen demnach die $\mu\text{-}\eta^1\text{-E}_2$ -Position. Aufgrund der konsistenten ^{51}V NMR-Daten können für die neuen Telluridkomplexe folgende analoge Strukturvorschläge gemacht werden:



Daß die Verbindungen 4f–h zwei unterschiedliche Vanadiumzentren enthalten, ergibt sich aus den ^{51}V NMR-Spektren (Tabelle 2 und Schema 1).

Die EI-Massenspektren aller tellurhaltigen Komplexe zeigten das Molekülion mit einer relativen Intensität von ca 20% und korrekter Isotopenverteilung entsprechend der Zahl der Tellur- bzw. Selenatome. Aus den Molekülionen werden zunächst die beiden schwersten Chalkogene abgespalten; die entstehenden Fragmentionen $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{E}_2]^+$ bzw. $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{EO}]^+$ bilden in der Regel den Basispeak. Anschließend

werden ein Cp*-Ring und danach weitere Chalkogene eliminiert. Von einigen Telluridkomplexen (Tabelle 2) wurden auch FD-Massenspektren aufgenommen, die die angenommene Zusammensetzung bestätigten.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Hinweise zur Arbeitstechnik (unter Argon als Schutzgas) und zur Aufbereitung (Trocknung) der Lösungsmittel wurden in den vorausgehenden Mitteilungen [1,2] gegeben. Die Gase Schwefelwasserstoff und Sauerstoff (Linde) waren Handelsprodukte. Selen- und Tellurwasserstoff wurden extern durch Hydrolyse von Al_2Se_3 und Al_2Te_3 (Alfa) mit Ar-gesättigtem Wasser (Al_2Se_3) bzw. 4 N HCl (Al_2Te_3) erzeugt [14] und im Argonstrom zunächst zur Trocknung über CaCl_2 und dann direkt in die Reaktionslösung geleitet. Die wasserfreien Polychalkogenide der ungefähren Zusammensetzung " Na_2S_{22} ", " Na_2Se_5 " und " Na_2Te_5 " wurden (ebenso wie Na_2Se) in flüssigem Ammoniak durch Auflösen der berechneten Mengen an Natrium und Chalkogen dargestellt, wie es für Na_2S_2 und Na_2Se_2 beschrieben ist [14]. Telluro-tri(ⁿbutyl)phosphoran, ${}^n\text{Bu}_3\text{PTe}$, wurde in Analogie zu ${}^n\text{Bu}_3\text{PTe}$ [15] hergestellt.

Die Darstellung der Halbsandwich-Komplexe $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ [12] und $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_3\text{L}$ (L = SMe_2 , MeCN) [9] sowie des Zweikernkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{V}_2(\text{CO})_4\text{S}_2$ [9] entsprachen den Literaturangaben. Vergleichsproben der schwefel- und selenverbrückten Zweikernkomplexe (**1a-f**, **2a-e**, **3a-c**, **4a-d** und **5a**) standen aus den vorausgehenden Arbeiten [1,2] zur Verfügung.

Für die Bestrahlungsreaktionen, die bei 0 °C (Kühlung mit Eiswasser) durchgeführt wurden, wurde ein wassergekühlter Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler TQ 718 (Heraeus, Original Hanau, Leistungsaufnahme 700W) eingesetzt.

Zur Chromatographie wurde Silicagel verwendet. Für die Säulenchromatographie wurde (in mehreren Zyklen entgast und mit Argon beladenes) Kieselgel 60 (Merck) mit Pentan in eine wassergekühlte (15 °C) Säule eingeschwemmt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden TLC-Kärtchen (Macherey-Nagel Polygram[®] Sil G/UV₂₅₄) benutzt.

1. Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**)

Eine Lösung von 314 mg (1.05 mmol) $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ in 30 ml THF/Acetonitril-Mischung (2:1) wurde 1 h bei 0 °C bestrahlt. Dann wurden 560 mg (4.38 mmol) Tellur (ca 3–5facher Überschuß) und 200 mg (0.29 mmol) Na_2Te_5 zugegeben, die Reaktionsmischung wurde 30 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei freigesetztes CO gelegentlich am Wasserstrahlvakuum abgezogen wurde. Das zur Trockne gebrachte Reaktionsgemisch wurde mit wenig Dichlormethan ausgelaugt und der Extrakt über Kieselgel chromatographiert.

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	orange	Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1)	$\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$
II	tiefgrün	Pentan/ CH_2Cl_2 (1:3)	$\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (4e), 152 mg (38%)

$\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_3\text{O}$ (**4e**), gef.: C, 31.18; H, 3.92; Te, 49.80; O, 2.53. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{OTe}_3\text{V}_2$ (771.1) ber.: C, 31.15; H, 3.92; Te, 49.64; O, 2.08%. Bei der Verwendung von $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_3(\text{SMe}_2)$ als Edukt betrug die Ausbeute 27%.

2. Umsetzungen von $Cp^*_2V_2Te_3O$ (**4e**) mit elementaren Chalkogenen

(a) mit Sauerstoff: In die tiefgrüne Lösung von 80 mg (0.1 mmol) **4e** in 20 ml THF wurde 5 min lang O_2 eingeleitet. Die Lösung wurde weitere 90 min unter O_2 -Atmosphäre gerührt, bis die grüne Farbe verschwunden war, und dann zur Trockne gebracht. Das schwarze Produkt der Zusammensetzung " $Cp^*_3V_4O_9$ " (**7b**) [12] wurde mit Dichlormethan aus dem tellurhaltigen Rückstand extrahiert. Ausbeute 30 mg (80%).

(b) mit Schwefel: Es wurden 78 mg (0.1 mmol) **4e** und 90 mg (2.8 mmol) Schwefel in 20 ml THF gelöst und die Lösung 75 min bei $0^\circ C$ bestrahlt. Anschließend wurde das Solvens THF abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Säulenchromatographie an Kieselgel ergab:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	gelb	Pentan/Toluol (1 : 1)	S_8
II	orange	Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 5)	$Cp^*_2V_2S_2O$ (4a), 39 mg (80%)
III	grün	Pentan/ Et_2O (1 : 1)	$Cp^*_2V_2S_4O$ (5a), 10 mg (19%)

3. Umsetzungen von $Cp^*_2V_2Te_3O$ (**4e**) mit Schwefel- bzw. Selenwasserstoff

(a) mit H_2S : Ein schwacher H_2S -Strom wurde 5 min lang durch die grüne Lösung von 80 mg (0.1 mmol) **4e** in 50 ml THF geleitet. Dann wurde das Lösungsmittel THF abgezogen, der Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen und als Konzentrat an Kieselgel chromatographisch aufgetrennt:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	d'grün	Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1)	$Cp^*_2V_2Te_2S_2$ (2f), 30 mg (42%)
II	moosgrün	Pentan/ Et_2O (1 : 1)	$Cp^*_2V_2Te_2SO$ (4i), 17 mg (24%)

(b) mit H_2Se : In einem Schlenkrohr wurden 140 mg (0.18 mmol) **4e** in 30 ml THF gelöst. In diese Lösung wurde über ein Gaseinleitungsrohr mittels eines Ar-Stroms Selenwasserstoff eingeleitet, der extern aus 1.2 g (4.12 mmol) Al_2Se_3 mit entgastem Wasser erzeugt worden war (maximal 12.36 mmol H_2Se , entspr. 277 ml). Nach kurzer Zeit färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Nach 45 min war die H_2Se -Entwicklung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde noch 30 min unter H_2Se -Atmosphäre gerührt und dann zur Trockne gebracht. Die Chromatographie eines CH_2Cl_2 -Extrakts ergab:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	braun	Pentan/ CH_2Cl_2 (3 : 1)	$Cp^*_2V_2Te_2Se_2$ (2g), 24 mg (17%)
II	grün	Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1)	$Cp^*_2V_2Se_3$ (3b), 12 mg (11%)

4. Umsetzungen von $Cp^*_2V_2Te_3O$ (**4e**) mit Natriumpolysulfid (Na_2S_{22}) und Natriumseleniden (Na_2Se , Na_2Se_3)

(a) Sulfurierungen: Eine Lösung von 102 mg (0.132 mmol) **4e** und 50 mg (0.067 mmol) Na_2S_{22} in 20 ml THF wurde nur 1 min gerührt, wobei die d'grüne Farbe sich rasch nach moosgrün aufhellte. Die sofortige Aufarbeitung und Chromatographie

eines Dichlormethan-Extrakts an Kieselgel ergab das Ditellurid **4i** als Hauptprodukt:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	moosgrün	Pentan/Et ₂ O (3 : 1)	Cp [*] ₂ V ₂ Te ₂ SO (4i), 74 mg (83%)
II	d'rot	Pentan/Et ₂ O (1 : 1)	Cp [*] VO(S ₅), 8 mg (8%)

Wenn die Reaktionslösung so lange gerührt wurde, bis eine Verfärbung von grün nach braun eingetreten war (ca 30 min), oder wenn ein großer Überschuß an Na₂S₂₂ verwendet wurde, wurde bei analoger Aufarbeitung mit Pentan/Et₂O (3 : 1) ein rotbraunes, tellurärmeres Produktgemisch aus Cp^{*}₂V₂Te₂O (**4f**) und Cp^{*}₂V₂S₃O (**4a**) (ca 1 : 1) isoliert.

(b) Selenierungen: Eine Lösung von 67 mg (0.087 mmol) **4e** und 35 mg (0.34 mmol) Monoselenid Na₂Se in 20 ml THF wurde 30 min gerührt. Nachdem das Solvens THF entfernt war, wurde ein CH₂Cl₂-Extrakt hergestellt und chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	grün	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (1 : 1)	Cp [*] ₂ V ₂ Te ₂ SeO (4j), 48 mg (76%)
II	braun	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (1 : 2)	wenig 4j und 4h

Wenn 160 mg (0.2 mmol) **4e** und 500 mg (1.12 mmol) Pentaselenid Na₂Se₅ in 30 ml THF 30 min gerührt wurden, verfärbte sich die anfangs dunkelgrüne Farbe nach braun. Bei der Chromatographie eines CH₂Cl₂-Auszugs wurde bei Elution mit Pentan/CH₂Cl₂ (1 : 1) ein rotbraunes Gemisch aus Cp^{*}₂V₂TeSe₂O (**4h**) und Cp^{*}₂V₂Se₃O (**4b**) erhalten.

5. Umsetzungen mit Natriumoligotellurid (Na₂Te₅)

(a) Reaktion von Cp^{*}₂V₂(CO)₄S₂ (**6a**): Eine Lösung von 360 mg (0.65 mmol) **6a** und 1.35 g (1.97 mmol) Na₂Te₅ in 30 ml THF wurde 20 h gerührt. Die säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches als CH₂Cl₂-Extrakt ergab:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	gelb	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (5 : 1)	Cp [*] V(CO) ₄
II	d'grün	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (2 : 1)	Cp [*] ₂ V ₂ Te ₂ S ₂ (2f), 167 mg (37%)
III	d'rot	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (1 : 1)	Cp [*] ₂ V ₂ S ₃ (3a), 79 mg (26%)

(b) Reaktionen der Trichalkogenide Cp^{*}₂V₂E₃ (E = S (**3a**), Se (**3b**)): Es wurde eine Lösung von 200 mg (0.43 mmol) Cp^{*}₂V₂S₃ (**3a**) und 400 mg (0.58 mmol) Na₂Te₅ in 30 ml THF bei Raumtemperatur 3 h gerührt, wobei die Farbe von dunkelrot nach grün wechselte. Ein Dichlormethan-Auszug des beim Abziehen des Solvens THF zurückbleibenden Rückstandes wurde an Silicagel chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	d'grün	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (10 : 3)	Cp [*] ₂ V ₂ Te ₂ S ₂ (2f), 70 mg (24%)
II	d'rot	Pentan/CH ₂ Cl ₂ (1 : 1)	Cp [*] ₂ V ₂ S ₃ (3a)

Die analoge Umsetzung von 223 mg (0.37 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3$ (**3b**) und 350 mg (0.51 mmol) Na_2Te_5 in 30 ml THF ergab nach entsprechender Aufarbeitung:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	braun	Pentan/ CH_2Cl_2 (3 : 1)	$\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ (2g), 50 mg (17%)
II	grün	Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 1)	$\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_3$ (3b)

6. Umsetzungen von Telluridkomplexen mit Polysulfid und Polyselenid

(a) Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ (**2f**): In 20 ml THF wurden 80 mg (0.116 mmol) **2f** mit 100 mg (0.133 mmol) Na_2S_{22} (bzw. 110 mg (0.16 mmol) Na_2Se_5) gerührt, wobei die Farbe der d'grünen Lösung nach braun umschlug. Nach 3 h (bzw. 22 h) wurde das Solvens abgezogen, ein CH_2Cl_2 -Extrakt hergestellt und das Produkt an Silicagel chromatographiert:

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	orange	Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1)	$\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_4$ (2a), 55 mg (95%) (bzw. $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$ (2d), 66 mg (96%))

(b) Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (**4i**): Bei der Aufarbeitung einer Reaktionslösung von 95 mg (0.14 mmol) **4i** und 80 mg (0.18 mmol) Na_2Se_5 in 20 ml THF, die 90 min gerührt worden war, ließen sich durch Chromatographie an Silicagel (Elution mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 2)) 70 mg des orangenen Produkts $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$ (**4g**) isolieren. Ausbeute 86%.

7. Schonende Selenierung von Telluridkomplexen mit Na_2Se

(a) Selenierung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ (**2f**): Eine Lösung von 73 mg (0.1 mmol) **2f** und 50 mg (0.485 mmol) Na_2Se in 15 ml THF wurde 3 h gerührt; anschließend wurde in der üblichen Weise durch Säulenchromatographie eines CH_2Cl_2 -Extrakts an Silicagel aufgearbeitet.

Zone	Farbe	Elution mit	Produkt
I	braun	Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1)	wenig 2f und 2d
II	grün	Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 1)	$\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeSe}_2$ (3c), 21 mg (39%)

(b) Selenierung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Te}_2\text{SO}$ (**4i**): Eine THF-Lösung (20 ml) von 75 mg (0.11 mmol) **4i** und 20 mg (0.19 mmol) Na_2Se wurde 30 min gerührt, wobei die Farbe von grün nach braun wechselte. Die chromatographische Aufarbeitung (Elution mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 2)) ergab nur eine einzige braune Zone, die $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{TeSeSO}$ (**4g**), $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{Se}_2\text{SO}$ (**4d**) sowie wenig $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_3\text{O}$ (**4a**) und $\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{SeS}_2\text{O}$ (**4c**) enthielt (Fig. 3).

8. Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{V}_2(\text{CO})_4\text{Te}_2$ (**6c**)

Eine Lösung von 240 mg $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ (0.8 mmol) und 265 mg $^n\text{Bu}_3\text{Pte}$ (0.8 mmol) in 60 ml Hexan wurde bei 0 °C 25 min bestrahlt. Unter CO-Entwicklung färbte sich die anfangs orange Lösung dunkelrot. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 6 ml Hexan aufgenommen und die Lösung über Nacht auf Trockeneis gestellt. Es entstanden dunkelrote Kristalle, die nach Abpipettieren

der Mutterlauge mit wenig kaltem Hexan gewaschen wurden. Ausbeute: 250 mg (84%).

Spektroskopische Messungen

Folgende Geräte standen zur Verfügung: ^1H und ^{13}C NMR-Spektren: Jeol FX 90Q und Bruker AC 300, (jeweils CDCl_3 -Lösungen bei Raumtemperatur); ^{51}V NMR-Spektren: Jeol FX 90Q (CDCl_3 -Lösungen bei $+15^\circ\text{C}$, VOCl_3 als ext. Standard). IR-Spektren: Perkin-Elmer 983G (KBr-Preßlinge). EI-Massenspektren: Finnigan MAT 8500 (Direkteinlaß, Ionisierungsenergie 70 eV). FD-Massenspektren: MAT 311 A.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie fördern unsere Arbeiten, wofür wir sehr dankbar sind. Herrn Dr. K.K. Mayer, Universität Regensburg, danken wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren.

Literatur

- 1 M. Herberhold und M. Kuhnlein, *New J. Chem.*, 12 (1988) 357.
- 2 M. Herberhold, M. Kuhnlein, M. Schrepfermann, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 259.
- 3 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1551.
- 4 A.L. Rheingold, C.M. Bolinger und T.B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 42 (1986) 1878.
- 5 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6321.
- 6 M.G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.*, 10 (1990) 161.
- 7 M.A. Ansari und J.A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.*, 100 (1990) 223.
- 8 J.W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.*, 105 (1990) 195.
- 9 M. Herberhold, M. Kuhnlein, W. Kremnitz und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 71.
- 10 F. Bottomley und L. Sutin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1112.
- 11 F. Bottomley, C.P. Magill und B. Zhao, *Organometallics*, 9 (1990) 1700.
- 12 M. Herberhold, M. Kuhnlein, W. Kremnitz, M.L. Ziegler und K. Brunn, *Z. Naturforsch., Teil B*, 42 (1987) 1520.
- 13 M. Herberhold, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 131.
- 14 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 1–3, Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 15 W.-W. duMont, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 1453.