

JOM 23491

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen

VII*. Photoreaktionen von Tricarbonyl- η^5 -dienyl-mangan-Komplexen mit 6,6-Dimethylfulven

Cornelius G. Kreiter und Klaus Lehr

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Dezember 1992)

Abstract

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-manganese (**1**), tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-manganese (**2**) and tricarbonyl- η^5 -2,6-cyclohexadien-1-yl-manganese (**3**) react with 6,6-dimethylfulvene (**4**) upon irradiation with UV light. By loss of CO and CC bond formations between 6-C of the fulvene and a terminal sp^2 -C-atom of the η^5 -dienyl ligands the dicarbonyl- $\eta^{5:2}$ -2-dienyl-2-cyclopentadienyldiyl-propane-manganese chelate complexes **5–7** are formed. However, the main product of the reaction between **3** and **4** is tricarbonyl- η^5 -isopropylcyclopentadienylmanganese (**8**), which is formed by hydride transfer from the η^5 -cyclohexadienyl ligand to 6-C of the fulvene. The structures of the products were determined by IR and ^1H NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan (**1**), Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (**2**) und Tricarbonyl- η^5 -2,6-cyclohexadien-1-yl-mangan (**3**) reagieren bei UV-Bestrahlung mit 6,6-Dimethylfulven (**4**). Durch Abspaltung von CO und CC-Bindungsbildung zwischen 6-C des Fulvens und einem terminalen sp^2 -C-Atom der η^5 -Dienyl-Liganden entstehen die Dicarbonyl- $\eta^{5:2}$ -2-dienyl-2-cyclopentadienyldiyl-propan-mangan Chelatkomplexe **5–7**. Hauptprodukt der Reaktion zwischen **3** und **4** ist allerdings Tricarbonyl- η^5 -isopropylcyclopentadienyl-mangan (**8**), welches durch Hydrid-Übertragung vom η^5 -Cyclohexadienyl-Liganden auf 6-C des Fulvens gebildet wird. Die Konstitution der Produkte wurde durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt.

1. Einleitung

Konjugierte Diene reagieren photochemisch mit Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan und einigen seiner Derivate bevorzugt in einer metallvermittelten [4 + 5]-Cycloaddition zu Tricarbonyl- $\eta^{3:2}$ -2,6-cyclonadien-1-yl-mangan [1–6]. Vergleichbar mit dieser Reaktion ist die [4 + 6]-Cycloaddition von Dienen an Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom [7,8]. Obwohl Pentafulvene im Fünfring ein *s-cis*-konjugiertes Diensystem enthalten, reagieren sie bei UV-Bestrahlung

mit Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom nicht in einer [4 + 6]-Cycloaddition, sondern verdrängen einen CO-Liganden und bilden meist durch CC-Verknüpfung von 6-C des Pentafulvens mit 1-C des Cycloheptatriens $\eta^{5:3}$ -Cyclopentadienyldiyl-cycloheptadienyldiyl-methan-Chelatkomplexe [9,10]. Daneben wird auch eine Hydridübertragung vom Cycloheptatrien auf 6-C des Pentafulvens unter Bildung von am Fünfring substituiertem Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^3 -cycloheptatrienyl-chrom beobachtet [10]. Hier stellt sich die Frage, ob auch Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan (**1**), Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (**2**) und Tricarbonyl- η^5 -2,6-cyclohexadien-1-yl-mangan (**3**) mit 6,6-Dimethylfulven (**4**) bei UV-Bestrahlung vergleichbar reagieren. Über

Correspondence to: Prof. C.G. Kreiter.

* VI. Mitteilung siehe Lit. 1.

pelbindung liegt zwischen der transoiden (11.1, 11.8 Hz) und der cisoiden Kopplung (8.5, 9.9 Hz) im koordinierten Teil des η^2 -Butadien-Liganden von **9**. Probe-weise wird eine *Z*-Konfiguration für den 1,3-Pentadien-5-yl-Rest angenommen.

Durch die Methylgruppen in 2- und 4-Stellung am 1,3-Pentadien-5-yl-Fragment des Komplexes **6** wird das Kernresonanz-Spektrum stark vereinfacht, liefert aber naturgemäss auch weniger Informationen als das von **5**. In Methylenchlorid- d_2 werden fünf, teilweise geringfügig aufgespaltene Signale mit Singulettstruktur mit den relativen Intensitäten 1/1/1/3/3 und ein AB-System ($^2J = 13.5$ Hz) erhalten, die H(1*E*), H(1*Z*), H(3), 2-CH₃, 4-CH₃ und H(5), H(5') zuzuordnen sind. Die Signale sind mit einer über 3-C und 4-C koordinierten 1,3-Pentadien-5-yl-Gruppe in **6** zu erklären. Rückschlüsse auf die genaue Konformation und Konfiguration sind nicht möglich, doch kann von einer vergleichbaren Stereochemie wie in **5** ausgegangen werden.

Der 2,4-Cyclohexadien-1-yl-Rest von Komplex **7** liefert in drei Spektralbereichen sieben gut separierte, nach erster Ordnung aufgespaltene Signale. Zwei olefinische Protonen ergeben Resonanzen bei δ 5.5, zwei Protonen einer koordinierten Olefin-Einheit bei 3.2 und drei aliphatische Protonen bei 1.9 ppm. Bei höchstem Feld tritt H(1) als Doppeldublett auf, da nur H(2) und H(6), nicht jedoch H(6') mit H(1) koppeln. Für die unkoordinierte CC-Doppelbindung beträgt die vicinale Kopplung $J_{32} = 10.0$ Hz, für die koordinierte $J_{45} = 8.0$ Hz. Trotz der beträchtlichen Hochfeldverschiebung von H(4), H(5) im Vergleich zu H(2), H(3) ist die Verringerung der Kopplungskonstante bemerkenswert klein. Dieser Befund stützt die Annahme einer *Z*-1,3-Pentadien-5-yl-Einheit für **5** und damit auch einer *Z*-2,4-Dimethyl-1,3-pentadien-5-yl-Gruppe für **6**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tricarbonyl- η^5 -isopropyl-cyclopentadienyl-mangan (**8**) in C_6D_6 bei 293 K enthält lediglich vier Signale einfacher Struktur mit den relativen Intensitäten 2/2/1/6. Bei tiefstem Feld erscheinen bei δ 4.00, 3.89 ppm zwei Pseudotriplets eines entarteten AA'BB'-Spinsystems ($^3J = 3.0$, $^4J = 1.8$ Hz), das typisch für monosubstituierte Cyclopentadienyl-Liganden ist, ferner ein Septett bei δ 2.12 und ein Dublett bei δ 1.81 ($^3J = 6.5$ Hz) für die Isopropyl-Gruppe.

4. Diskussion

Unter den konjugierten Trienen nehmen Pentafulvene eine Sonderstellung ein. Sie enthalten gekreuzt konjugierte CC-Doppelbindungen und somit Dien-Fragmente in *s-cis*- und in *s-trans*-Konformation, die

mit Übergangsmetallen in Wechselwirkung treten können. Häufig werden allerdings in der Koordinationssphäre von Metallen durch CC-Verknüpfung an oder Hydridübertragung auf 6-C von Pentafulvenen entsprechend substituierte Cyclopentadienyl-Liganden gebildet.

Photochemisch reagieren die Tricarbonyl- η^5 -dienyl-mangan-Komplexe **1**, **2** und **3** mit 6,6-Dimethylfulven (**4**) nicht zu [4 + 5]-Cycloaddukten. Vielmehr werden unter CO-Abspaltung sowie C-C-Verknüpfung zwischen 6-C von **4** und einem terminalen sp^2 -C-Atom des η^5 -Dienyl-Liganden die Dicarbonyl- $\eta^{5:2}$ -2-cyclopentadiendiyl-2-dienyl-propan-mangan-Komplexen **5–7** gebildet.

In einer vergleichbaren Reaktion reagieren auch Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom und einige seiner Derivate bei UV-Bestrahlung mit Fulvenen zu substituierten Dicarbonyl- $\eta^{5:3}$ -2-cyclopentadiendiyl-2-cycloheptadiendiyl-methan-chrom-Komplexen [9,10].

Die Komplexe **5–7** enthalten, wie an ihren $\nu(\text{CO})$ -Banden ersichtlich, zwei *cis*-ständige CO-Liganden. Konstitution und Konfiguration der Kohlenwasserstoff-Liganden kann anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren recht sicher bestimmt werden. Die CC-Verknüpfung von Dienyl-Ligand und Fulven ergibt im Falle von **1** den 6-Cyclopentadiendiyl-6-methyl-*Z*-1,3-heptadien-Chelatliganden, der über den Fünfring η^5 - und über die 3-ständige Doppelbindung η^2 - an Mangan koordiniert ist. Entsprechend entsteht mit **2** als Ausgangsmaterial der 6-Cyclopentadiendiyl-2,4,6-trimethyl-*Z*-1,3-heptadien-Komplex **6**, der ebenfalls über den Fünfring und die 3-ständige Doppelbindung an Mangan koordiniert ist.

In **5** wird für die Koordination die doppelt substituierte der einfach substituierten Doppelbindung vorgezogen, in **6** sogar die dreifach substituierte der doppelt substituierten. Diese Art der Koordination ist auf den ersten Blick unerwartet, da konjugierte Diene im allgemeinen über die am wenigsten substituierte Doppelbindung an Metalle η^2 -gebunden werden [12–14]. Offenbar ist aber die Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatringes, formal können die Mitten von Fünfring und koordinierter CC-Bindung als Ringglieder betrachtet werden, günstiger als die eines siebengliedrigen Chelatringes, obwohl letzterer den Vorteil einer geringer substituierten koordinierten Doppelbindung hätte.

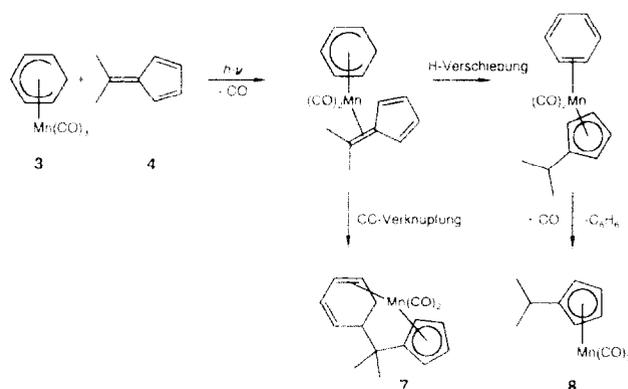
Die Reaktion von **3** mit **4** ergibt zwei Produkte. Neben **7** wird als Hauptprodukt das bekannte Tricarbonyl- η^5 -isopropylcyclopentadienyl-mangan (**8**) [15] isoliert. Wie für **5** und **6** sind für **7** zwei Konstitutionen denkbar, jedoch wird nur die beobachtet, in der der 2-(2,4-Cyclohexadien-1-yl)-2-cyclopentadiendiyl-propan-Ligand über den Fünfring η^5 - und über die 4-

ständige Doppelbindung η^2 - an Mangan koordiniert ist. Formal wird hierbei ein sechsgliedriger Chelatring ausgebildet. Diese Art der Bindung wird der zweiten Möglichkeit mit η^2 -koordinierter 2-ständiger Doppelbindung und fünfgliedrigem Chelatring vorgezogen. Unterschiede im Substitutionsgrad sind bei den beiden zur Auswahl stehenden Doppelbindungen nicht gegeben.

Die Stereochemie der Chelat-Komplexe 5–7 ist mit der von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-olefin})]$ oder $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-olefin})]$ [16,17] vergleichbar. Bevorzugt ist die CC-Bindung des η^2 -Olefins parallel zur Ringebene des η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden ausgerichtet. Unter Zugrundelegung üblicher CC-Bindungslängen und Bindungswinkel sowie der bevorzugten Orientierung der koordinierten CC-Bindung wurden Molekülmodelle [18] für die Chelatliganden in 5–7 konstruiert (Abb. 2). Für 5 und 6 ergibt sich eine parallele Ausrichtung der koordinierten CC-Bindung zu 1-C und 2-C des Fünfrings.

Die Chelat-Komplexe 5–7 sind chiral, was aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten klar ersichtlich ist. Die Spektren sind temperaturunabhängig. Für eine denkbare Enantiomerisierung in 5 und 6, durch Dekomplexierung der CC-Bindung, Drehung um 5-C, 6-C und Rekomplexierung gibt es keine Hinweise. Dagegen dürfte die Rotation um 2-C, 3-C leicht erfolgen. An der vicinalen Kopplung J_{23} ist jedoch ersichtlich, dass im zeitlichen Mittel die *s-trans*-Konformation der beiden CC-Doppelbindungen vorherrscht. Eine Enantiomerisierung des 2-(2,4-Cyclohexadien-1-yl)-2-cyclopentadienyldiylpropan-Liganden ist dagegen durch Drehbewegungen von Einfachbindungen prinzipiell unmöglich.

Bei der Entstehung der Dicarbonyl- $\eta^{5,2}$ -2-cyclopentadienyldiyl-2-dienyl-propan-mangan-Komplexe 5–7 ist primär eine photochemische CO-Abspaltung und die Bildung von 16e-Komplexfragmenten anzunehmen. Diese koordinieren intermediär 4 über eine CC-Dop-



Schema 2.

pelbindung. Durch CC-Verknüpfung der beiden Kohlenwasserstoff-Liganden erfolgt schliesslich die weitere Stabilisierung. Für das η^5 -Cyclohexadienyl-Intermediat ist eine Hydridübertragung auf 6-C des Fulvens gegenüber der CC-Bindungsbildung bevorzugt. Das denkbare η^2 -Benzol-dicarbonyl- η^5 -isopropylcyclopentadienyl-mangan reagiert mit dem in der Lösung vorhandenen CO zu 8.

Eine Hydridübertragung wird dagegen bei den Intermediaten mit acyclischen η^5 -Pentadienyl-Liganden nicht beobachtet. Hierbei müsste zum einen das energiereiche, 1,2,4-Pentatrien, entstehen, wofür die Bildungstendenz von 8 wohl nicht ausreicht. Im η^5 -2,4-Dimethyl-2,4-pentadienyl sind zum anderen die 2- und 4-Stellungen durch Methylgruppen blockiert, wodurch eine Hydridübertragung unter Ausbildung einer kumulierten Doppelbindung unmöglich ist.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und mit Molsieb getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die Lösemittel waren mit Phosphoroxid oder Natrium/Benzophenon absolutiert.

Die Photoreaktionen wurden in einer kühlbaren Bestrahlungsapparatur mit einer 150 W Hg-Tauchlampe (TQ 150, Heraeus Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt. Für die Säulenchromatographie wurde neutrales, mit 5% Wasser desaktiviertes Aluminiumoxid (Macherey-Nagel GmbH u. Co. KG) verwendet.

IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer (Perkin-Elmer, Modell 297) an n-Hexanlösung in CaF_2 -Küvetten der Schichtdicke 0.2 mm (Messbereich: 2200–1600 cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Puls-FT-NMR-Spektrometer WP 200 (Bruker, Karlsruhe) bei 200.13 MHz aufgenommen. Für die C,H-Elementaranalysen wurde ein Microanalyser (Perkin-Elmer, Modell 240) eingesetzt.

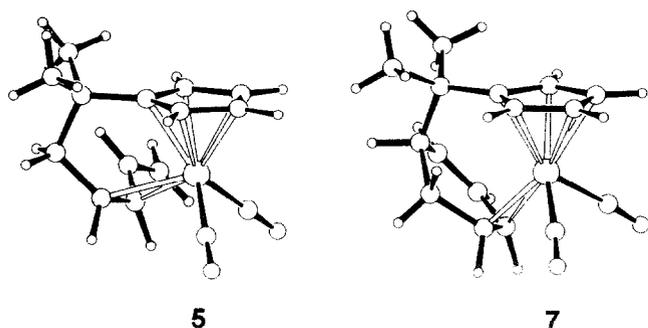


Abb. 2. Berechnete räumliche Anordnung der Chelat-Komplexe 5 und 7.

Die Ausgangsverbindungen Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan (**1**) [19], Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (**2**) [20], Tricarbonyl- η^5 -2,6-cyclohexadien-1-yl-mangan (**3**) [21] und 6,6-Dimethylfulven (**4**) [22] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Präparate.

5.1. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,4-pentadien-1-yl-mangan (**1**) mit 6,6-Dimethylfulven (**4**)

300 mg (1.46 mmol) $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (**1**) und 1 ml (8 mmol) 6,6-Dimethylfulven (**4**) werden in 250 ml n-Hexan bei 223 K mit UV-Licht bestrahlt. Nach 40 min ist die Reaktion, erkennbar am weitgehenden Verschwinden der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1**, beendet. Die intensiv orangefarbene Lösung wird am Hochvakuum eingengt und säulenchromatographisch an Al_2O_3 mit n-Hexan und n-Hexan/Ether (3/1) bei Raumtemperatur aufgetrennt. Die 1. Fraktion enthält das überschüssige 6,6-Dimethylfulven, die 2. Fraktion nicht umgesetztes **1**.

Aus der 3. Fraktion wird Dicarbonyl- η^5 -3-4- η -6-cyclopentadiendiyl-6-methyl-Z-1,3-heptadien-mangan (**5**) nach Umkristallisation aus n-Pentan in Form oranger Nadeln gewonnen. Ausbeute: 122 mg (30% bez. auf **1**). Gef.: C, 63.4; H, 6.0 $\text{MnC}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2$ (284.24) ber.: C, 63.39; H, 6.03%. IR: 1977s, 1921s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, C_6D_6 : H(1Z) 5.26, H(1E) 4.81, H(2) 4.94, H(3) 4.00, H(4) 3.85, H(5) 2.18, H(5'') 1.56, 6- CH_3 0.70, 6'- CH_3 1.20, H(2'), H(5') 3.51, 5.11, H(3'), H(4') 3.39, 4.50 ppm.

5.2. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl-mangan (**2**) mit 6,6-Dimethylfulven (**4**)

500 mg (2.14 mmol) $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})(\text{CO})_3]$ (**2**) und 1 ml (8 mmol) 6,6-Dimethylfulven (**4**) werden in 250 ml n-Hexan bei 223 K mit UV-Licht bestrahlt. Nach 50 min ist die Reaktion beendet. Die intensiv orangefarbene Lösung wird wie unter 5.1 aufgearbeitet. Die 1. Fraktion enthält das überschüssige 6,6-Dimethylfulven, die 2. Fraktion nicht umgesetztes **2**.

Die 3. Fraktion liefert Dicarbonyl- η^5 -3-4- η -6-cyclopentadiendiyl-2,4,6-trimethyl-Z-1,3-heptadien-mangan (**6**), orange Blättchen. Ausbeute 87 mg (13% bez. auf **2**). Gef.: C, 65.4; H, 6.59. $\text{MnC}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2$ (312.29) ber.: C, 65.38; H, 6.78%. IR: 1972s, 1910s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, CD_2Cl_2 : H(1E) 5.00, H(1Z) 4.90, 2- CH_3 1.80, H(3) 4.35, 4- CH_3 2.10, H(5) 2.53, H(5'') 2.79, 6- CH_3 1.15, 6'- CH_3 1.65, H(2'), H(5') 4.50, 5.70, H(3'), H(4') 4.10, 5.05 ppm.

5.3. Photoreaktion von Tricarbonyl- η^5 -2,6-cyclohexadien-1-yl-mangan (**3**) mit 6,6-Dimethylfulven (**4**)

300 mg (1.38 mmol) $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (**3**) und 1 ml (8 mmol) 6,6-Dimethylfulven (**4**) werden in 250 ml

n-Hexan bei 223 K mit UV-Licht bestrahlt und gemäss 5.1 aufgearbeitet. Die 1. Fraktion enthält überschüssiges 6,6-Dimethylfulven, die 2. Fraktion nicht umgesetztes **3**.

Aus der 3. Fraktion wird Tricarbonyl- η^5 -isopropylcyclopentadienyl-mangan (**8**) erhalten. Gelbe Blättchen, Ausbeute: 51 mg (15% bez. auf **3**). Gef.: C, 53.5; H, 4.46. $\text{MnC}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$ (246.15) ber.: C, 53.70; H, 4.50%. IR: 2010s, 1946sh, 1944vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, C_6D_6 : H(2), H(5) 3.99, H(3), H(4) 3.84, CH 2.12, CH_3 0.81 ppm.

Aus der 4. Fraktion wird Dicarbonyl- η^5 -4-5- η -2-(2,4-cyclohexadien-1-yl)-2-cyclopentadiendiyl-propanmangan (**7**) isoliert. Orange Nadeln, Ausbeute 23 mg (6% bez. auf **3**). Gef.: C, 64.3; H, 5.42. $\text{MnC}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2$ (296.25), ber.: C, 64.9; H, 5.78%. IR: 1966s, 1914s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 293 K, C_6D_6 : H(1) 1.60, H(2) 5.06, H(3) 6.10, H(4) 3.05, H(5) 3.30, H(6) 2.20, H(6') 1.88, 1- CH_3 0.67, 3- CH_3 0.72, H(2'), H(5') 3.36, 4.35, H(3'), H(4') 3.95, 4.73 ppm.

Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und K. Lehr, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 1377.
- 2 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 297.
- 3 C.G. Kreiter und K. Lehr, in H. Yersin und A. Vogler (Hrsg.), *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987, S. 225.
- 4 C.G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick und R. Exner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 3.
- 5 C.G. Kreiter und K. Lehr, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 159.
- 6 C.G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 941.
- 7 S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 115.
- 8 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1494.
- 9 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 1285.
- 10 C.G. Kreiter und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 339.
- 11 *Parameter Adjustment in NMR by Iteration Calculation Program (PANIC)*, Vers. 850501, Bruker-Spectrospin AG, Fällanden, Schweiz, 1985.
- 12 C.G. Kreiter, W. Michels und M. Wenz, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1994.
- 13 C.G. Kreiter, M. Wenz und P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) 175.
- 14 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott und S. Pasynkiewicz, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3231.

- 15 H. Egger und A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 2311.
- 16 H.G. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 17 H.G. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 491.
- 18 ALCHEMY III, *3D Molecular Modelling Software*, Tripos Associates, Inc., St. Louis, Missouri, 1992.
- 19 D. Seyferth, E.W. Goldmann und J. Pornet, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 189.
- 20 C.G. Kreiter und M. Leyendecker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 225.
- 21 P. Bladon, G.A.M. Munro, P.L. Pauson und C.A.L. Mahaffy, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 79.
- 22 J. Thiele, *Chem. Ber.*, 33 (1900) 671.