

Journal of Organometallic Chemistry, 204 (1980) 181–190
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOINDUZIERTE ADDITION VON R_3SiH AN (η^4 -BUTADIEN)TRICARBONYLEISEN

INGRID FISCHLER und FRIEDRICH-WILHELM GREVELS *

*Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstrasse 34-36,
D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Juli 1980)

Summary

Irradiation of a mixture of 1,3-dienes, silanes, and pentacarbonyliron leads to mixtures of isomeric hydrosilylation products. The reaction is shown to proceed via the intermediate formation of (η^3 -*anti*-butenyl)tricarbonyliron-trialkylsilicon complexes which are accessible by photoinduced addition of R_3SiH to (η^4 -butadiene)tricarbonyliron and, upon thermal decomposition, yield similar mixtures of isomeric butenyltrialkylsilicon derivatives.

Zusammenfassung

Die Bestrahlung von 1,3-Dienen, Silanen und Pentacarbonyleisen führt zu Gemischen isomerer Hydrosilylierungsprodukte. Es wird gezeigt, dass bei dieser Reaktion (η^3 -*anti*-Butenyl)Fe(CO)₃-SiR₃-Komplexe als Zwischenprodukte gebildet werden, die durch photoinduzierte Addition von R_3SiH an (η^4 -Butadien)Fe(CO)₃ zugänglich sind und bei der thermischen Zersetzung ähnliche Gemische isomerer Butenyl-SiR₃-Derivate liefern.

Einleitung

Die Hydrosilylierung ungesättigter organischer Substrate wird durch eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen katalysiert [1]. Hexacarbonylchrom bewirkt photokatalytisch die Hydrosilylierung [2] und die Hydrierung [3] von 1,3-Dienen; beide Reaktionen liefern spezifisch die *cis*-1,4-Addukte. Als Zwischenprodukte vermutete (η^4 -1,3-Dien)Cr(CO)₄-Komplexe sind von uns durch photochemische Umsetzung von Cr(CO)₆ mit 1,3-Dienen synthetisiert worden [4]. Aus diesen nur mässig beständigen Verbindungen wird durch weitere Belichtung die katalytisch aktive Spezies gebildet [4,5]. Die Aktivität des Katalysators hängt von der Temperatur ab [2]. Bei -15°C bedarf z.B. die Umsetzung von Butadien mit Trimethylsilan in Gegenwart von (η^4 -Butadien)-

TABELLE 1
¹H-NMR-DATEN ^a DER DIEN-SILAN-ADDUKTE

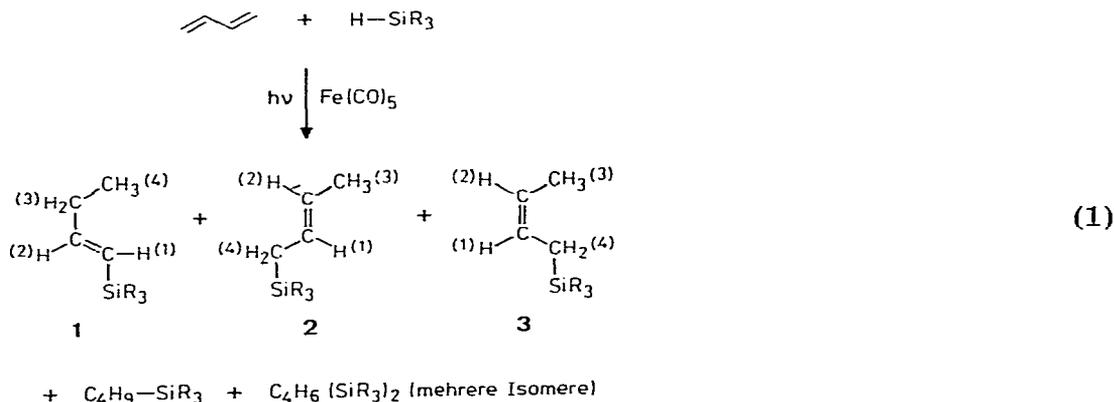
R	δ (ppm)						J (Hz)					
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	R		(1,2)	(1,3)	(1,4)	(2,3)	(2,4)	(3,4)
1a	CH ₃	6.13	2.11	1.01	0.19		18	1.5				7.3
2a	CH ₃	5.44	5.32	1.70	1.47	0.09	15	\sum 1.5	7.5	6	\sum 1.5	
3a	CH ₃	5.50	5.44	1.61	1.53	0.09	\sim 11	\sum 1.5	7	5.5	\sum 1.5	
3c	C ₆ H ₅	5.72	5.44	1.49	2.43	\sim 7.2, \sim 7.6	\sim 10	\sum 1.5	7	5.5	\sum 1.5	
6b'	C ₂ H ₅ ^b	5.26	1.81	2.33	1.10	0.77 ((CH ₂), 1.12 (CH ₃))						6.8
6b''		5.14	1.80	2.74	1.08	0.76 (J 7.8 Hz)						7
6c'	C ₆ H ₅ ^b	5.96	1.64	2.28	0.99	\sim 7.2, \sim 7.6						
6c''		5.88	1.78	2.73	0.71							

^a In C₆D₆, Gerät Bruker WH 270. ^b 2 Signalsätze: 6b'/6b'' \sim 3/1, 6c'/6c'' \sim 4/1, Hauptanteil ist vermutlich das *trans*-Isomere.

$\text{Cr}(\text{CO})_4$ fortwährender Belichtung [5], d.h. der katalytische Zyklus läuft thermisch bei dieser Temperatur nicht mehr ab. Dennoch konnten wir bisher neben $(\eta^4\text{-Butadien})\text{Cr}(\text{CO})_4$, das auch nach längerer Reaktionszeit (>20 Zyklen) noch vorhanden ist, keine weiteren Zwischenstufen nachweisen. Dies ist uns bei den analogen Umsetzungen mit Carbonylisenkomplexen gelungen, über die wir in der vorliegenden Arbeit berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Die photochemische Umsetzung von Pentacarbonylisen mit überschüssigem Butadien und Trimethylsilan liefert drei isomere $\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Addukte, die gaschromatographisch bestimmt und massenspektrometrisch (GC-MS-Kombination) charakterisiert wurden. Die Verbindungen sind durch präparative Gaschromatographie isoliert und anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) als *trans*-1-Butenyl-, *trans*-2-Butenyl und *cis*-2-Butenyltrimethylsilan (**1a**, **2a** und **3a**; $\text{R} = \text{CH}_3$) identifiziert worden.



In bezug auf das Metall handelt es sich um eine katalytische Reaktion, die allerdings nur bei kontinuierlicher Belichtung abläuft. Wir haben bei ca. 20°C in der von uns verwendeten Tauchlampenapparatur bei einem Lichtfluss von 5–10 mE/h Umsätze von 0.05–0.1 mmol/h erzielt, d.h. die Quantenausbeute für die Gesamtreaktion liegt in der Größenordnung 10^{-2} . Die drei Isomeren werden in vergleichbaren Mengen gebildet; nach Bildung von 5–6 $\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{Fe}$ findet man ein Produktverhältnis $1\text{a}/2\text{a}/3\text{a} \approx 1/1.4/1$. Als weitere Produkte lassen sich durch die GC-MS-Analyse noch $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ sowie 4 isomere Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_4\text{H}_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ nachweisen, die wir jedoch nicht isoliert oder quantitativ erfasst haben.

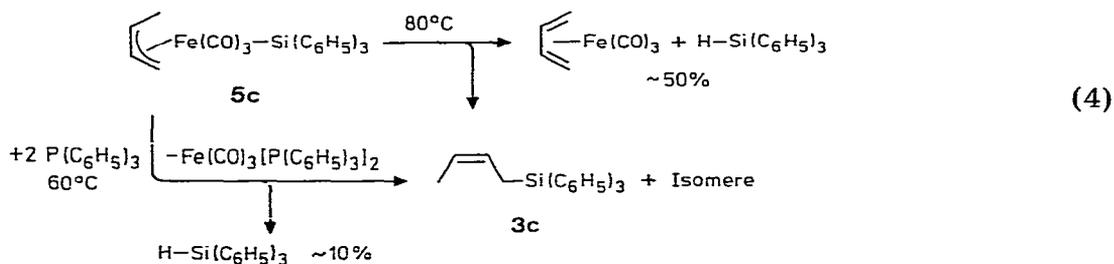
Bei -20°C lassen sich kurz nach Beginn der Belichtung ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex ($\tilde{\nu}(\text{CO})$ 2095, 2029, 2019, 2009 cm^{-1} ; vermutlich $\text{HFe}(\text{CO})_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**4a**)), das in geringer Konzentration auftretende $(\eta^4\text{-Butadien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ sowie ein neuer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex (**5a**, Tab. 2) IR-spektroskopisch nachweisen. Nach längerer Belichtungszeit treten weitere, sich teilweise überlagernde Banden von noch nicht identifizierten Carbonylisenverbindungen auf.

Bei **5a** handelt es sich um $(\eta^3\text{-anti-Butenyl})\text{tricarboxyltrimethylsilylisen}$, das präparativ mit 40–50% Ausbeute durch Belichtung von $(\eta^4\text{-Butadien})\text{Fe}(\text{CO})_3$

TABELLE 2
IR- UND ¹H-NMR-DATEN DER (η³-BUTENYL)Fe(CO)₃-SIR₃-KOMPLEXE

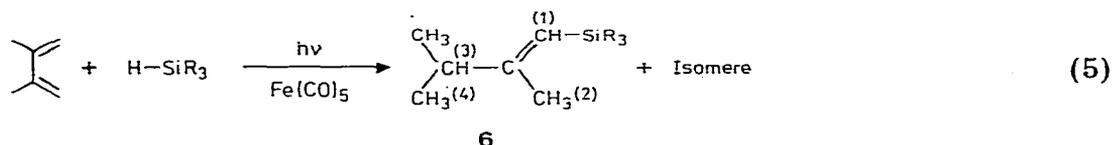
Komplex	R	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ (cm ⁻¹) (in n-Hexan)						J (Hz)								
		2039	1983	1962,5	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	R	(1,2)	(1,3)	(2,3)	(2,4)	(3,4)	(4,5)
5a	CH ₃	2039	1983	1962,5												
5b	C ₂ H ₅	2039	1981	1961												
5c	C ₆ H ₅	2043	1988	1971												
5d [8]	Cl	2075	2025	2012												
5a ^a	CH ₃	1,93	2,24	3,62	3,07	0,88	0,1			~1	11	6	~1	7,5	6,5	
5c ^b	C ₆ H ₅	2,15	2,54	4,66	3,31	0,82	~7,2, ~7,7			~1	11,5	6	~1	7	7	
5d [8]	Cl	2,1	2,7	4,5	3,9	0,8				~1	12	6	~1	8	6	

^a In Toluol-d₈, -60°C, ^b In C₆D₆, 25°C.

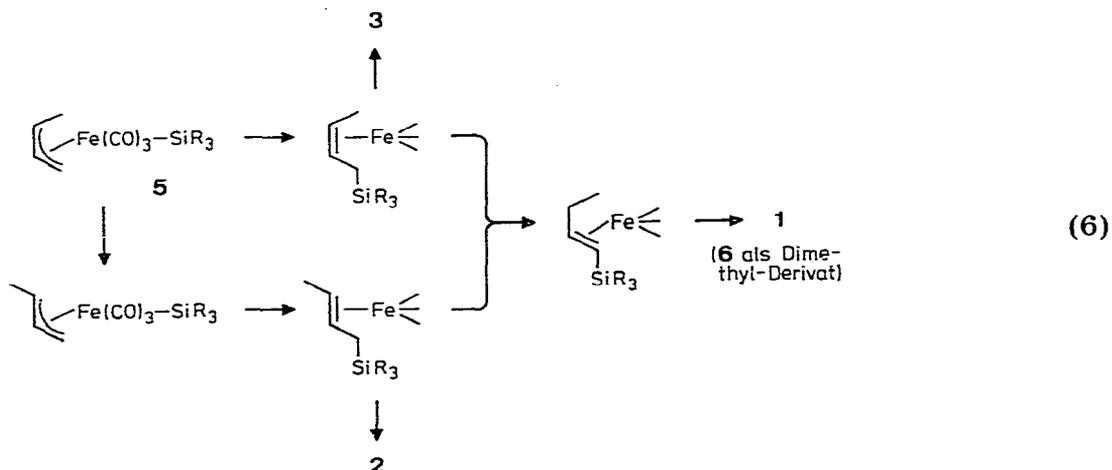


Das Triphenylsilyl-Derivat **5c** ist thermisch beständiger und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur, allerdings nur teilweise unter Bildung der Hydrosilylierungsprodukte. Ein Anteil von etwa 50% reagiert in siedendem Benzol zurück zu Triphenylsilan und $(\eta^4\text{-Butadien})\text{Fe(CO)}_3$. Durch Zusatz von Triphenylphosphan, das die Fe(CO)_3 -Gruppe als Bis-phosphan-Komplex abfängt, wird die Rückspaltung weitgehend unterdrückt.

In orientierenden Versuchen haben wir auch Isopren und 2,3-Dimethylbutadien mit Silanen und Pentacarbonylisen photochemisch umgesetzt. Die Isolierung von Komplexen des Typs **5** ist uns nicht gelungen, anscheinend wird deren Stabilität durch die Alkylsubstituenten stark herabgesetzt. Nach längerer Belichtungszeit erhält man auch hier Gemische isomerer Hydrosilylierungsprodukte. Die 2,3-Dimethyl-1-butenylsilane (**6b**, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und **6c**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) sind durch präparative Gas- bzw. Hochdruckflüssigkeitschromatographie aus den jeweiligen Produktgemischen abgetrennt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Tabelle 1) identifiziert worden.



Mit dem Nachweis und der Isolierung der $(\eta^3\text{-anti-Butenyl})\text{Fe(CO)}_3\text{-SiR}_3$ -Komplexe haben wir einen ersten Einblick in den Reaktionsablauf erhalten. Die thermische Zersetzung von **5a** und **5c** hat gezeigt, dass diese Komplexe nicht nur als unmittelbare Vorläufer der *cis*-1,4-Hydrosilylierungsprodukte



sondern auch als gemeinsame Zwischenprodukte der anderen Isomeren anzusehen sind. Denkbare Reaktionswege über eine *anti-syn*-Isomerisierung, wie sie am Beispiel des (η^3 -Butenyl)tricarbonylcobalts beobachtet wurde [10], und/oder eine 1,3-Wasserstoffverschiebung sind in Schema 6 skizziert. Hier sind noch ungeklärte Fragen, die Gegenstand weiterer Untersuchungen sein werden. Möglicherweise lässt sich durch Zusatz geeigneter Hilfsliganden die Aktivierungsenergie für die Silylübertragung herabsetzen (vgl. Schema 4) und das Produktverhältnis beeinflussen, was im Hinblick auf die präparative Anwendung wünschenswert wäre.

Beschreibung der Versuche

Handhabung und Umsetzung der Carbonyleisenkomplexe geschahen unter Argonatmosphäre. Belichtungen wurden in Tauchlampenapparaturen aus Solidexglas mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W durchgeführt. Analysenreine Lösungsmittel (Merck z.A.) wurden ohne besondere Reinigung verwendet, die übrigen Lösungsmittel vor Gebrauch getrocknet und destilliert. Zur Darstellung von (η^4 -Butadien)Fe(CO)₃ [11], HFe(CO)₄-Si(C₆H₅)₃ [9] und der zu Vergleichszwecken benötigten Verbindungen Fe(CO)₃[P(C₆H₅)₃]₂ [12] und (*cis*-2-Butenyl)SiR₃ (R = CH₃ [2], C₆H₅) wurden die angegebenen Vorschriften übernommen oder adaptiert. Trimethyl-, Triethyl- und Triphenylsilan (PCR Research Chemicals); Dimethylbutadien (Fluka), Butadien und Pentacarbonyleisen (BASF) wurden ohne besondere Reinigung verwendet. Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: NMR, Bruker WH 270 und HX 60E; IR, Perkin Elmer 580; UV-vis, SEM-Brückl HRS 4001C; MS, Varian MAT CH 5. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr.

(η^3 -*anti*-Butenyl)tricarbonyltrimethylsilyleisen (5a)

Eine Lösung von 2 g (η^4 -Butadien)Fe(CO)₃ (10.3 mmol) und 1.5 ml kondensiertem Trimethylsilan (0.96 g, 12.9 mmol) in 400 ml Pentan wurde bei -10°C 21 h belichtet, die trübe Reaktionslösung filtriert, auf 20 ml eingengt und auf -80°C gekühlt. Die ausgefallenen bräunlich-gelben Kristalle wurden von der überstehenden Lösung befreit und bei -40°C im Vakuum getrocknet, Ausbeute 1.3 g 5a (47%), Fp. 14–15°C. Analyse gef.: C, 45.00; H, 5.80; Fe, 20.86; Si, 10.38; Molgew. 261, kryosk. in Benzol. C₁₀H₁₆FeSiO₃ ber.: C, 44.79; H, 6.01; Fe, 20.83; Si, 10.46%; Molgew. 268.1. Massenspektrum: *m/e* 240, 212, 184 (*M*⁺ - 1, 2, 3 CO), 128, 113, 110 (alle <10%), 73, 58 (70%) und 28 (100%).

Die analoge Reaktion mit Triethylsilan ergab 1.1 g 5b in Form eines dunklen Öls, dessen Massenspektren ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie 5a zeigt mit folgenden charakteristischen Bruchstücken: *m/e* 282, 254, 226 (*M*⁺ - 1, 2, 3 CO), 198, 196, 170, 141 (alle <10%), 115 (20%), 87, 59 (100%), 28 (70%).

(η^3 -*anti*-Butenyl)tricarbonyltriphenylsilyleisen (5c)

Eine Lösung von 2.4 g (η^4 -Butadien)Fe(CO)₃ (12.4 mmol) und 2.6 g Triphenylsilan (10 mmol) in 300 ml Pentan wurde 27 h belichtet, die Lösung eingedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Zunächst

wurde (η^4 -Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit Pentan eluiert, dann **5c** mit Pentan/Diethylether (1/1), Ausbeute 3.35 g (59.5%). Umkristallisation aus Pentan (20°C/−80°C) ergab **5c** in Form blassgelber Kristalle, Fp. 95–100°C (Zers.). Analyse gef.: C, 65.95; H, 5.00; Fe, 12.61; Si, 5.95, Molgew. 450, vaporimetr. in Benzol. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{FeSiO}_3$ ber.: C, 66.08; H, 4.88. Fe, 12.29; Si, 6.18%; Molgew. 454.4. UV-Daten: 33, ~40 (Sch) und ~45.5 (Sch) 10^3 cm^{-1} (ϵ 3100, 12 800 und 36 700 $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Butenyltrimethylsilane

(a) *Belichtung von Butadien, Trimethylsilan und $\text{Fe}(\text{CO})_5$* . Eine Lösung von 4.2 ml kondensiertem Butadien (2.7 g, 50 mmol), 5.8 ml kondensiertem Trimethylsilan (3.7 g, 50 mmol) und 0.49 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2.5 mmol) in 250 ml n-Octan wurde 165 h belichtet. Die Apparatur war mit einem Intensivkühler (−35°C) versehen, um ein Austragen der leichtflüchtigen Reaktanten durch zeitweilig durchgeleitetes Argon zu verhindern. Lösungsmittel und flüchtige Reaktionsprodukte wurden im Vakuum abdestilliert und das Destillat gaschromatographisch analysiert. Durch GC-MS-Kombinationsanalyse wurden drei $\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Isomere (**1a**, **2a**, **3a**), $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und vier Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ identifiziert. Eine quantitative Bestimmung (OV 3, 130 m, 80°C Säulentemperatur, Trägergas N_2 : n-Nonan als Standard) ergab 0.532 g **1a**, 0.737 g **2a** und 0.543 g **3a** (Verhältnis 0.98/1.36/1; Produktsumme 14.2 mmol, entspr. 28.4% bzw. 5.7 mmol $\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{mol Fe}(\text{CO})_5$) sowie 0.214 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (3.3%). Analoge Umsetzungen in Pentan ergaben ähnliche Produktverhältnisse. Mehrere Ansätze wurden vereinigt, destilliert und die Butenyltrimethylsilan-Fraktion präparativ-gaschromatographisch getrennt (Hupe & Busch APG 402, modifizierte Version; Säule 9 m \times 10 mm, 10% XE 60 auf Chromosorb P, N_2 340 ml/min, Säulentemperatur 45°C, 0.5 ml/Zyklus). Dadurch wurden die einzelnen Isomeren soweit angereichert (65–80%), dass sie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden konnten (Tabelle 1). In den Massenspektren erscheinen neben m/e 128 (M^+) charakteristische Bruchstücke mit m/e 113, 85, 73, 59, 45 und 43. Die Spektren von **2a** und **3a** sind einander ähnlich (Hauptfragment ist m/e 73 (100%), die übrigen Massen sind mit <20% belegt), unterscheiden sich aber signifikant von **1a** (m/e 59 (100%), 113 (65%), die übrigen Massen sind mit <35% belegt).

(b) *Thermische Zersetzung von **5a***. Eine Lösung von 0.96 g **5a** (3.6 mmol) in 25 ml Pentan wurde 6.5 h unter Rückfluss erhitzt, Lösungsmittel und flüchtige Produkte im Vakuum abdestilliert und im Destillat enthaltenes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Ammonium-cer(IV)-nitrat zerstört. Eine quantitative GC-Analyse (n-Octan als Standard) ergab 0.055 g **1a**, 0.216 g **2a** und 0.122 g **3a** (Verhältnis 0.45/1.77/1; Produktsumme 3.1 mmol, entspr. 86%).

*Thermische Zersetzung von **5c**. (a) Mit Zusatz von Triphenylphosphan*. Eine Lösung von 0.32 g **5c** (0.70 mmol) und 0.37 g Triphenylphosphan (1.4 mmol) in 50 ml Benzol wurde 7.5 h auf 60°C erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und im Filtrat das gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ IR-spektroskopisch bestimmt (0.51 mmol, entspr. 73%). Eine gaschromatographische Analyse (OV 225, 20 m, 130–240°C Säulentemperatur, Trägergas H_2 ; n-Nonadecan als Standard) ergab 0.020 g Triphenylsilan (11%), 0.075 g restliches Triphenylphosphan sowie 0.168 g $\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Isomere (76%), darunter 0.020 g **3c** (9%).

(b) *Ohne Zusatz.* Eine Lösung von 0.18 g 5c (0.40 mmol) in 50 ml Benzol wurde 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und im Filtrat (η^4 -Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (0.21 mmol, entspr. 52%) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.08 mmol, entspr. 20%) IR-spektroskopisch bestimmt. Eine gaschromatographische Analyse ergab 0.053 g Triphenylsilan (51%) und 0.053 g $\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Isomere (42%), darunter 0.020 g 3c (16%).

2,3-Dimethylbutenyltriethylsilane

Eine Lösung von 6.15 g 2,3-Dimethylbutadien (75 mmol), 8.7 g Triethylsilan (75 mmol) und 1.47 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (7.5 mmol) in 300 ml Pentan wurde bis zum vollständigen Umsatz des Silans 241 h belichtet. Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation ($40^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) des Rückstandes lieferte 9.95 g eines Gemisches isomerer 2,3-Dimethylbutenyltriethylsilane, das durch erneute Destillation (0.1 Torr) in zwei Hauptfraktionen (3 g, Kp. 27°C ; 4 g, Kp. 37°C) zerlegt wurde. Aus der ersten Fraktion liess sich präparativ gaschromatographisch (vgl. Trennung von 1—3a, Säulentemperatur 70°C) 6b isolieren, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Tab. 1) identifiziert wurde; das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion (m/e 198) charakteristische Bruchstücke mit m/e 169 (100%), 141, 113, 99, 87, 73, 59. Die zweite Fraktion (m/e 198 (M^+) und charakteristische Bruchstücke mit m/e 115, 87, (100%) und 59) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale für olefinische Protonen.

2,3-Dimethylbutenyltriphenylsilane

Eine Lösung von 4.1 g 2,3-Dimethylbutadien (50 mmol), 13 g Triphenylsilan (50 mmol) und 2 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (10 mmol) in 300 ml Pentan wurde 125 h belichtet. Die Lösung wurde mit einem zweiten Ansatz (wie zuvor, jedoch nur 1 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$; 153 h belichtet) vereinigt. Filtration über eine mit Kieselgel gefüllte Säule lieferte 19.3 g Rohprodukt. Die gaschromatographische Analyse ergab 12.5% restliches Triphenylsilan sowie (durch GC-MS-Kombination identifiziert) 5 isomere 2,3-Dimethylbutenyltriphenylsilane (2.1%, 15.5% (6c''), 46.5% (6c'), 3.2%, 7.1%). Durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Polygosil 60-5- C_{18} , \varnothing 6.2 mm, l 100 mm, Methanol/Wasser 5/1, 1.25 ml/min) liess sich daraus 6c'/6c'' isolieren, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Tab. 1) charakterisiert wurde.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms Homogenkatalyse, der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von Pentacarbonylisen. Den Herren Dr. D. Henneberg (Massenspektrometrie), Dr. G. Schomburg (Gas- und Flüssigkeitschromatographie), W. Riemer (Spektroskopie) und ihren Mitarbeitern sowie Frau M. Lindemann (Experimentelles) sind wir für ihre Hilfe dankbar.

Literatur

- 1 (a) E. Lukevics, Z.V. Belyakova, M.G. Pomerantseva und M.G. Voronkov, *J. Organometal. Chem. Libr.*, 5 (1977) 1; (b) E. Lukevics, *Russ. Chem. Rev.*, 46 (1977) 264; *Usp. Khim.*, 46 (1977) 507;

- (c) I. Ojima, K. Yamamoto und M. Kumada, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, 3 (1977) 185;
(d) J.L. Speier, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 407; (e) J.F. Harrod und A.J. Chalk, in
I. Wender und P. Pino (Hrsg.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New York,
1977, s. 673.
- 2 M.S. Wrighton und M.A. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6235.
- 3 (a) J. Nasielski, P. Kirsch und L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C13; (b)
G. Platbrood und L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 407; (c) M. Wrighton
und M.A. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5764.
- 4 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 325.
- 5 I. Fischler, M. Lindemann und E.A. Koerner von Gustorf, unveröffentliche Ergebnisse.
- 6 G. Ellerhorst, W. Gerhartz und F.-W. Grevels, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 67.
- 7 R.C. Kerber und E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 345.
- 8 J.W. Connolly und C.D. Hoff, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 467.
- 9 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 4.
- 10 D.W. Moore, H.B. Jonassen, T.B. Joyner und A.J. Bertrand, *Chem. Ind.*, (1960) 1304.
- 11 E. Koerner von Gustorf, Z. Pfajfer und F.-W. Grevels, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 66.
- 12 J. Lewis, R.S. Nyholm, A.G. Osborne, S.S. Sandhu und M.H.B. Stiddard, *Chem. Ind.*, (1963) 1398.