

## Chemie Polyfunktioneller Moleküle

### CV \*. Chrom-, Molybdän- und Wolframtricarbonyl-Komplexe des Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amins

Jochen Ellermann \*, Matthias Moll und Norbert Will

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Juni 1989)

#### Abstract

*fac*-M(CO)<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (M = Cr, Mo, W; C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = cycloheptatriene) reacts with [(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl (**1**) in the presence of n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li to give the complexes *fac*-(OC)<sub>3</sub>M(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (**3a–c**; M = Cr, Mo, W) and *mer*-(OC)<sub>3</sub>Cr(PPh<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (**3a'**). The compounds are characterized by their infrared, Raman, <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, <sup>95</sup>Mo NMR and mass spectra.

#### Zusammenfassung

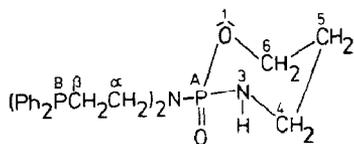
*fac*-M(CO)<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (M = Cr, Mo, W; C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = Cycloheptatrien) reagiert mit [(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl (**1**) in Gegenwart von n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li zu den Komplexen *fac*-(OC)<sub>3</sub>M(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (**3a–c**, M = Cr, Mo, W) und *mer*-(OC)<sub>3</sub>Cr(PPh<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (**3a'**). Die Verbindungen wurden an Hand ihrer IR-, Raman-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-, <sup>95</sup>Mo-NMR- und Massen-Spektren charakterisiert.

#### Einleitung

Obwohl Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amin, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH (**1**), bereits 1968 von Sacconi et al. [2] synthetisiert wurde, sind seine komplexchemischen Eigenschaften bislang nur wenig untersucht worden. Zwar wurden einige Nickel(II)- und Cobalt(II)-Verbindungen mit diesen Liganden bekannt [2,3], jedoch sind bisher keine Chrom-, Molybdän- und Wolframtricarbonyl-Derivate von **1** beschrieben worden. Im Zuge unserer Arbeiten über die Synthese des Diphenylphosphin-substituierten Cyclophosphamids (**2**) [4] waren jedoch solche Metalltri-

\* CIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

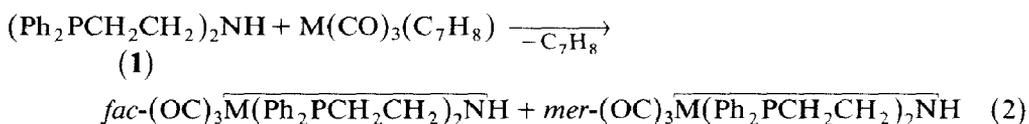
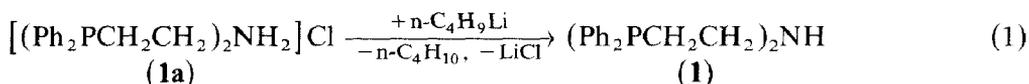
carbonylsysteme mit dem Liganden **1** als Ausgangsmaterialien von großem Interesse [5].



**2**

### Präparative Ergebnisse

Gibt man an Stelle von **1** zum besser handhabbaren, kristallinen Hydrochlorid  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  (**1a**) [6], gelöst in THF, ein Äquivalent n-Butyllithium, so bildet sich **1** zurück (Gl. 1). Dazu wird eine äquimolare Lösung von *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_8)$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Cycloheptatrien}$ ) in THF zugetropft. Anschliessend erwärmt man und fällt schliesslich mit Methanol. Es entstehen gelbe, nadelförmige Kristalle, die anhand der IR-aktiven  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbanden als *fac*- $(\text{OC})_3\text{M}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (**3a-c**) identifiziert werden (Gl. 2). Bei  $\text{M} = \text{Cr}$  entstehen zusätzlich zu den gelben Nadeln noch rote, rautenförmige Kristalle, die mechanisch abgetrennt werden. Das IR-Spektrum (Tab. 2) dieser roten Kristalle zeigt  $\nu(\text{CO})$ -Banden, die beweisen, dass es sich um den zu **3a** isomeren *mer*- $(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ -Komplex (**3a'**) handelt. Allerdings stellt man IR-spektroskopisch fest, dass eine geringe Menge der *fac*-Verbindung **3a** in **3a'** eingeschlossen ist, die sich auch säulenchromatographisch nicht vollständig abtrennen lässt.



<b>3</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>3</b>	<b>a'</b>
$\text{M}$	$\text{Cr}$	$\text{Mo}$	$\text{W}$	$\text{M}$	$\text{Cr}$

### $^1\text{H}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Spektren

In Tab. 1 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{95}\text{Mo}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3a-c** und **3a'** aufgelistet.

Die Zuordnung der einzelnen Spektren erfolgt durch Vergleich mit denen ähnlicher Aminoalkylphosphine [7]. Für die  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{PCH}_2$ -Wasserstoffatome werden jeweils zwei eng beieinanderliegende Multipletts und für die  $\text{NH}$ -Protonen breite Singuletts beobachtet.

Die Signale der Phenylprotonen von **3a-c** besitzen jeweils 4 Maxima mit Multiplettcharakter, wie dies für die Wechselwirkung von *o*-Protonen P-gebundener

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)- und <sup>95</sup>Mo-NMR-Daten von **3a-c** und **3a'** (δ in ppm)

Zuordnung	<b>3a</b>	<b>3a'</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
P-CH <sub>2</sub>	2.37m } 4H 2.47m }	2.23m } 4H	2.38m } 4H 2.49m }	2.41m } 4H 2.52m }
N-CH <sub>2</sub>	2.82m } 4H 3.01m }	3.47m } 4H 3.58m }	2.94m } 4H 3.13m }	3.09m } 4H 3.16m }
NH	4.08s,br } 1H	4.07s,br } 1H	4.19s,br } 1H	4.48s,br } 1H
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.85 } 7.02m } 20H	6.85m } 7.02m } 20H	6.96m } 7.16m } 20H	6.95m } 7.14m } 20H
	7.36m } 7.82m }	7.38m } 7.78m } 7.87m }	7.42m } 7.80m }	7.39m } 7.80m }
P	58.46s	81.8s,br <sup>a</sup>	38.75s	32.58s <sup>b</sup>
Mo			-1343 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Zusätzliches, scharfes Signal bei ca. 58.5 ppm von **3a**, (ungefähr 10%). <sup>b</sup> <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>31</sup>P) = 239 Hz, Lösungsmittel **3a**: CDCl<sub>3</sub>; **3a'**: Aceton-*d*<sub>6</sub>; **3b**, **3c**: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>c</sup> rel. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O.

Phenylringe mit benachbarten Donor-Gruppen, hier M(CO)<sub>3</sub>-Gruppen charakteristisch ist [8–10] (Fig. 1). Modellbetrachtungen zeigen, dass die *o*-Protonen der Phenylringe (**1**) und (**1'**) bei einer Rotation um die PC-Bindung mit den Carbonylgruppen, die *cis* zu den Phosphoratomen angeordnet sind, in Wechselwirkung treten können. Aus dieser Überlegung heraus sowie aus der Multiplettstruktur der Signale können die Resonanzsignale bei δ = 6.85 (**3a**), 6.96 (**3b**) und 6.95 (**3c**) den 4 *o*-Protonen der beiden Phenylringe (**1** und **1'**) zugerechnet werden.

In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **3a-c** beobachtet man jeweils ein einziges Signal für die beiden Phosphoratome des Liganden, das in der Reihe Cr, Mo und W nach hohem Feld verschoben ist [11] und im Falle von **3c** ein symmetrisches Satellitenpaar infolge Kopplung des Phosphors mit dem <sup>183</sup>W-Isotop aufweist. Die Grösse der Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>31</sup>P) = 239 Hz beweist die *cis*-Anordnung [12] der beiden metallkoordinierten [13–15] Phosphoratome.

Für **3a'** werden im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei Signale (Tab. 1) im ungefähren Intensitätsverhältnis von 9/1 gefunden. Das Singulett mit der geringen Intensität bei 58.5 ppm besitzt die gleiche chemische Verschiebung wie das Signal der Phosphoratome von **3a**, und wird deshalb einer Verunreinigung von **3a** in **3a'** zugeordnet. Das andere Signal bei 81.8 ppm besitzt eine deutlich breitere Kontur. Es wird den Phosphoratomen von **3a'** zugeordnet. Eine solche Tieffeldverschiebung der Phosphor-Resonanzen für *mer*-M(CO)<sub>3</sub>-Phosphin-Komplexe im Vergleich zu denen der entsprechenden *fac*-M(CO)<sub>3</sub>-Phosphin-Verbindungen ist bereits bekannt [16,17]. Die breite Kontur des Signals lässt sich mit einer grösseren <sup>2</sup>J(P-P)-Kopplung von zwei *trans* zueinander stehenden Phosphoratomen, wie sie im *mer*-Komplex **3a'** vorliegen, erklären.

Im <sup>95</sup>Mo-NMR-Spektrum von **3b** beobachtet man bei -1343 ppm lediglich ein breites Signal. Die zu erwartende Tripletstruktur mit einer <sup>1</sup>J(<sup>95</sup>Mo-<sup>31</sup>P)-Kopplung von 120–140 Hz [17–19], ist wohl infolge Quadrupolverbreiterung durch den <sup>14</sup>N-Kern des Liganden nicht zu erkennen [19]. Die <sup>95</sup>Mo-Resonanz von **3b** ist gegenüber denen vergleichbarer *fac*-Mo(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexe deutlich nach tiefem

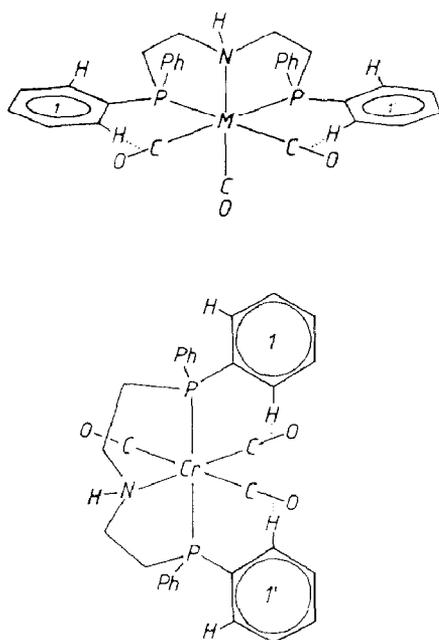


Fig. 1. Wechselwirkung von *ortho*-Protonen der Phenylringe mit den CO-Gruppen in **3a–c** und **3a'**.

Feld verschoben und liegt zwischen den Werten von  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen mit reinen P- bzw. N-Donatorliganden [18,19]. Somit kann zumindest für **3b** bewiesen werden, dass **1** wirklich als dreizähliger Ligand fungiert.

### Schwingungsspektren

Die wichtigsten Daten aus den Schwingungsspektren von **3a–c** und **3a'** sind in Tab. 2 zusammengefasst. Von **3a'** konnte wegen Zersetzung im Laserstrahl kein Ramanspektrum erhalten werden.

Hochfrequente Lage und scharfe Kontur der  $\nu(\text{NH})$ -Banden beweisen, dass in allen Verbindungen keine Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Im Falle von **3b** und **3c** spalten die  $\nu(\text{NH})$ -Banden in den Festkörperspektren, wohl infolge von Kristalleffekten, in zwei Banden auf.

Die IR-Spektren von **3a–c** zeigen die typischen  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster von *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Anordnungen, wobei durch Symmetrierniedrigung von  $\text{C}_{3v}$  nach  $\text{C}_s$  die Schwingungsbanden der Rasse E in zwei der Rassen A' und A'' aufgespalten sind. Im Fall von **3a'** ist die Intensitätsverteilung der drei  $\nu(\text{CO})$ -Banden zwar nicht so, wie sie für *mer*- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit drei gleichartigen Donatoren angegeben wird [20], stimmt aber gut mit der anderer *mer*- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Derivate mit PNP-Liganden und  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie überein [21]. Zusätzlich zu den charakteristischen  $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet man noch mit geringer Intensität zwei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **3a**. Dieses, wie schon aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ersichtlich, kristallisiert als "Verunreinigung" mit **3a'** aus und ist auch durch Chromatographie nicht abzutrennen.

Die  $\delta(\text{MCO})$ - und  $\nu(\text{MC})$ -Schwingungen von **3a–c** und **3a'** werden anhand der IR- und Raman-Spektren in Anlehnung an eine frühere Arbeit [22] zugeordnet.

Tabelle 2

Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{fac}(\text{OC})_3\text{M}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (3a-c) (3a: M = Cr, 3b: M = Mo, 3c: M = W) und von  $\text{mer}(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (3a') (Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit)

Zuordnung	3a			3a'			3b			3c		
	IR	Raman		IR	Raman		IR	Raman		IR	Raman	
$\nu(\text{NH})$	KBr 3310s-m	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 3300s	fest 3310s,br	KBr 3255s-m	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 3280s	KBr 3285s 3243s-m	KBr 3285s	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 3300ss	KBr 3285s	KBr 3285s	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 3350s,br	fest 3235s-m
$\nu(\text{CO})$	1902sst	1909m-st	1900m	1941s-m 1910sSch <sup>a</sup> 1823sst	1947s 1917ss <sup>a</sup> 1835sst	1912st	1912st	1922st	1912m	1908st	1922m	1906m
	1805sst 1795sst	1820stSch } 1785sst }	1814s 1792s-m	1803ss <sup>a</sup> 1780sst	1815st 1795m	1815st 1790sst	1812m-st 1803sst }	1820stSch } 1803sst }	1812m-st 1792m	1806st 1782sst	1820m 1800m	1806m-st 1785s-m
$\delta(\text{MCO})$	663s-m 640m-st 573s-m	667s 643s 576s	667s 643s 576s	673s 665s-m 650m-st	634s 607s 592s 528s	635m 605Sch 599m 530ss	634s 607s 592s 528s	634s 607s 592s 528s	600m 593m	607s 598s 533s	607s 598s 533s	607s 598s 533s
$\nu(\text{MC})$	553m 518Sch 485ss	556m-st 518sst 489m-st	556m-st 518sst 489m-st	548s	473m	473m	480Sch } 474sst }	480Sch } 474sst }	476m 462s	476m 462s	476m 462s	482sst 465m 445s-m

<sup>a</sup> Verunreinigung mit 3a.

## Experimenteller Teil

Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amin-hydrochlorid (**1**) wurde nach [6],  $M(\text{CO})_3$ - ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Cycloheptatrien}$ ) nach [23] synthetisiert. *n*-Butyllithium wurde als 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen. Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas ausgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt. C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt.  $^1\text{H}$  [270 MHz]-,  $^{31}\text{P}$  [109.4 MHz]- und  $^{95}\text{Mo}$  [17.6 MHz]-NMR: JEOL FT-JNM-GX 270. IR: Zeiss IMR 16 und 25, Perkin-Elmer 580 B und 983. Raman: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) der Fa. Spectra Physics. MS: Varian Mat 212 (IXE-5 Quelle, FD, EI). Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe fac-[Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amin-*P,P'*,*N*]-[tricarboxyl-metall(0)] (3a-c) (Metall = Cr: 3a; = Mo: 3b; = W: 3c)*

Zu einem Äquivalent Bis(2-diphenylphosphinoethyl)ammoniumchlorid (**1a**), suspendiert in 15 ml THF, wird ein Äquivalent *n*-Butyllithium, gelöst in *n*-Hexan, unter Rühren zugegeben. Es wird 20 min gerührt und dann tropfenweise eine Lösung von einem Äquivalent  $M(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_8)$  in 20 ml THF zugegeben. Sodann erhitzt man 2 h unter Rückfluss und entfernt anschliessend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig THF aufgenommen und mit 15 ml Methanol überschichtet. Innerhalb von 1–2 d entstehen gelbe Nadeln, die abfiltriert und 2 h im Vakuum getrocknet werden.

Im Fall von  $M = \text{Cr}$  entstehen zusammen mit den gelben Nadeln von **3a** rote, rautenförmige Kristalle, die von Hand ausgelesen und IR-spektroskopisch als *mer*-[Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amin-*P,P'*,*N*]-[tricarboxyl-chrom(0)] (**3a'**) identifiziert werden; sie enthalten noch in geringen Mengen **3a**. Auch die Chromatographie einer Lösung von **3a/3a'** [Silicagel Aktivität I, Säule  $1.5 \times 30$  cm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Methanol = 195 (ml):5 (ml)] erbringt keine vollständige Trennung der beiden Isomeren. Alle Verbindungen sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton und THF gut, in Methanol und Ether kaum löslich.

### Weitere Daten

**3a**: Ansatz: 1.21 mmol. Gesamtausbeute: 475 mg (68%) davon **3a** 290 mg (41%). Rotfärbung  $178^\circ\text{C}$ , Zers.  $235^\circ\text{C}$ . MS (EI, 70 eV, Einlasstemp.  $250^\circ\text{C}$ , Quellentemp.  $150^\circ\text{C}$ , bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (rel. Int.) = 577 (12%,  $M^+$ ), 493 (100,  $M - 3\text{CO}$ ); (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  = 577 ( $M^+$ ). Analyse: Gef.: C, 64.40; H, 5.24; N, 2.13.  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{CrNO}_3\text{P}_2$  (577.52) ber.: C, 64.47; H, 5.06; N, 2.43%.

**3a'**: Ausbeute: Nach Chromatographie 180 mg (26%). Zers.  $235^\circ\text{C}$ . MS (EI, 70 eV, Einlasstemp.  $250^\circ\text{C}$ , Quellentemp.  $150^\circ\text{C}$ , bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  (rel. Int.) = 577 (8%,  $M^+$ ), 493 (100,  $M - 3\text{CO}$ ); (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/z$  = 577 ( $M^+$ ).

**3b**: Ansatz: 2.12 mmol. Ausbeute: 865 mg (65.5%). Zers.  $178^\circ\text{C}$ . MS (EI, 70 eV, Einlasstemp.  $240^\circ\text{C}$ , Quellentemp.  $100^\circ\text{C}$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  (rel. int.) = 622 (14%,  $M - \text{H}$ ), 538 (43,  $M - \text{H}, -3\text{CO}$  sukz.); 510 (5,  $M - \text{H}, -3\text{CO}, -\text{C}_2\text{H}_4$ ) (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/z$  = 623 ( $M^+$ ). Analyse: Gef.: C, 59.96; H, 4.65; N, 2.23.  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{MoNO}_3\text{P}_2$  (621.47) ber.: C, 59.91; H, 4.70; N, 2.25%.

**3c**: Ansatz: 0.92 mmol. Ausbeute: 470 mg (72.0%). Zers.  $238^\circ\text{C}$ . MS (EI, 70 eV,

Einlasstemp. 250 °C, Quelltemp. 150 °C, bez. auf  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  (rel. int.) = 708 (42%,  $M - \text{H}$ ), 624 (52,  $M - \text{H}$ ,  $-3\text{CO}$  sukz.); (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z = 709$  ( $M^+$ ). Analyse: Gef.: C, 52.55; H, 4.15; N, 1.91.  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{P}_2\text{W}$  (709.38) ber.: C, 52.49; H, 4.12; N, 1.97%.

## Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

## Literatur

- 1 J. Ellermann und N. Will, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 127.
- 2 L. Sacconi und R. Morassi, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2997.
- 3 L. Orioli und C.A. Ghilardi, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1511.
- 4 J. Ellermann, M. Moll und N. Will, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 Norbert Will, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1989).
- 6 M.E. Wilson, K.G. Nuzzo und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2269.
- 7 R.C. Taylor und D.B. Walters, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 63.
- 8 J. Ellermann und W. Wend, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 21.
- 9 J. Ellermann, K. Geibel, L. Mader und M. Moll, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2322.
- 10 J. Ellermann, E.F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 45.
- 11 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 12 S.O. Grim, D.A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1717.
- 13 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 14 M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1529 und die dort zit. Lit.
- 15 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 307.
- 16 E.E. Isaacs und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2560.
- 17 S. Affandi, J.H. Nelson, N.W. Alcock, O.W. Howarth, E.C. Alyea und G.M. Sheldrick, *Organometallics*, 7 (1988) 1724.
- 18 E.C. Alyea, R.E. Lenkinski und A. Somogyvari, *Polyhedron*, 1 (1982) 130.
- 19 A.F. Masters, G.E. Bossard, T.A. George, R.T.C. Brownlee, M.J. O'Connor und A.G. Wedd, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 908.
- 20 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, S. 101, Edward Arnold Publishers, London 1967.
- 21 W. Schirmer, U. Flörke und H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 545 (1987) 83.
- 22 J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 117.
- 23 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1885, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.