

ISONITRILSYNTHESEN AM KOMPLEX

V *. DESULFURIERUNG VON ISOTHIOCYANATEN IN CARBONYLMETALLAT-ADDITIONS-VERBINDUNGEN **

WOLF PETER FEHLHAMMER * und ANDREAS MAYR

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 1. Oktober 1979)

Summary

The isocyanide complexes $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNR}][\text{PF}_6]$ and $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) are conveniently prepared at -50°C from carbonyl metallates, isothiocyanates, and phosgene. At room temperature $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ reacts with isothiocyanates (1/1) to give the isocyanide bridged complexes $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CNR})(\text{CO})_2]$.

Zusammenfassung

Die Isocyanidkomplexe $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNR}][\text{PF}_6]$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) sind aus Carbonylmetallat, Isothiocyanat und Phosgen bei -50°C gut zugänglich. Bei Raumtemperatur reagiert $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ mit Isothiocyanaten (1/1) zu den Isocyanid-verbrückten Komplexen $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CNR})(\text{CO})_2]$.

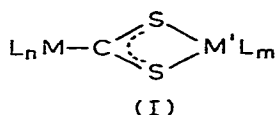
Einleitung

Die Kombination der drei Komponenten "basisches Metall/Heteroallen/Elektrophil" hat sich in unserer Hand als vielseitiges metallorganisches Syntheseinstrument erwiesen. Beispielsweise lassen sich die Additionsverbindungen zwischen Metallcarbonylanionen und Carbodiimiden mit Protonensäuren glatt in Diaminocarbenkomplexe überführen, während dieselben Addukte mit Phosgen als Elektrophil zu Mono- und Diisocyanidkomplexen reagieren [2]. Die Einwirkung höherwertiger Metallverbindungen als Lewis-acide Komponenten auf Carbonyl-

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

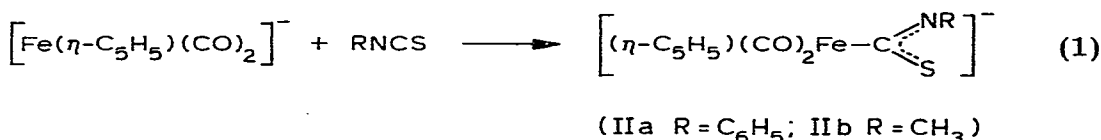
metallat/ CS_2 -Addukte eröffnet darüberhinaus erstmals einen systematischen Zugang zu Heteroallen-verbrückten Metallkomplexen vom Typ I [3,4].



Weitere Quellen für Isocyanidliganden bieten sich in den Isocyanaten RNCO an, die in Form ihrer anionischen Metallcarbonyl-Additionsverbindungen mit Phosgen deoxygeniert werden können [5], sowie in den Isothiocyanaten RNCS , über deren Spaltung am Komplex in Isocyanid und S^{2-} im folgenden berichtet wird.

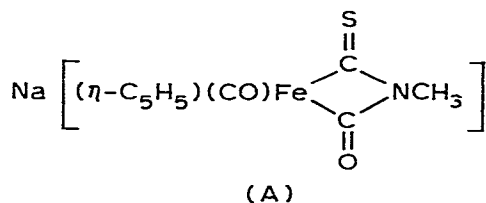
Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und Phenylisothiocyanat in Tetrahydrofuran bei -78°C führt zu einem bei dieser Temperatur stabilen Addukt, dem wir aufgrund seines IR-Spektrums in Lösung (1988 sst, 1930 sst $[\nu(\text{CO})]$, 1495 b, strukt. $[\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}-\text{S})]$ cm^{-1}) Struktur IIa zuschreiben. Bildung der entsprechenden Additionsverbindung mit CH_3NCS , die sich in einer deutlichen Farbvertiefung der Reaktionslösung zu erkennen gibt, tritt erst nach Erwärmen auf etwa -60°C ein.

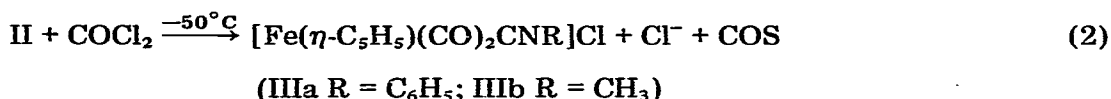


$\eta^1\text{-C}$ -koordinierte Isothiocyanat-Metallverbindungen wurden bereits als Zwischenstufen der Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_5^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit überschüssigem Methylisothiocyanat postuliert [6]. Daneben sind aber auch Isothiocyanatkomplexe null- und höherwertiger Metall beschrieben, in denen RNCS als $\eta^1\text{-S}$ - [7] oder $\eta^2\text{-CS}$ -Ligand fungiert [8].

CS_2 bildet mit $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ ein vermutlich zu II analoges Addukt (IR-Spektrum (THF): 2000 sst, 1946 sst $[\nu(\text{CO})]$ cm^{-1}) [9], während die Reaktion mit Carbodiimiden überraschend nicht auf der Stufe des Primäraddukts stehenbleibt; durch anschliessende Addition des basischen Imidstickstoffatoms an den benachbarten Carbonylliganden resultiert hier vielmehr eine cyclische Carbamoylspezies, die im Gegensatz zu II nur noch eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption um 1880 cm^{-1} aufweist [2]. Eine solche auffallend langwellige Absorption (1889 sst, cm^{-1}) findet sich auch im IR-Lösungsspektrum des Methylisothiocyanataddukts an $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ und könnte auf das Vorliegen eines Chelatkomplexes wie A im Gleichgewicht mit IIb (1983 m, 1957 sst, 1925 m $[\nu(\text{CO})]$ cm^{-1}) hindeu-

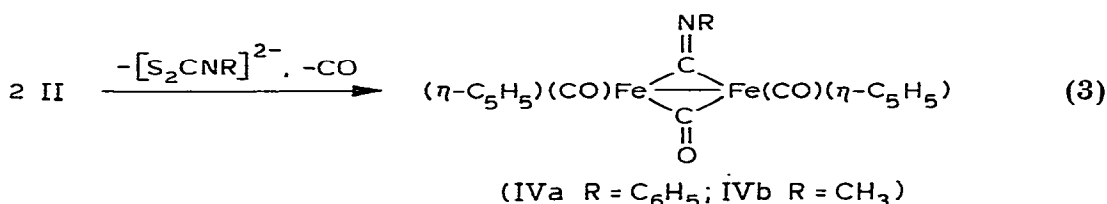


ten. Mit Phosgen, das auch im Überschuss eingesetzt werden kann, ohne dass dadurch Ausbeuteverluste auftreten, reagieren die Addukte II zu den Isocyanidkomplexen III weiter, die zweckmässig als Hexafluorophosphate isoliert werden.



Das in diesem Reaktionsschritt freigesetzte Carbonylsulfid wurde in einer Gasküvette aufgefangen und durch seine IR-Absorption bei 2067 cm⁻¹ identifiziert.

Lässt man andererseits eine 1/1-Mischung aus Na[Fe(η-C₅H₅)(CO)₂] und RNCS ohne Zusatz von Phosgen von -70°C auf Raumtemperatur erwärmen, so ändert sich ihre Farbe bald von orangegelb nach tiefviolett. Zugleich beobachtet man Gasentwicklung und Abscheidung eines voluminösen Niederschlags. Aus dem nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand lassen sich säulenchromatographisch die reinen mono-Isocyanid-verbrückten Zweikernkomplexe [Fe₂(η-C₅H₅)₂(μ-CO)(μ-CNR)(CO)₂] (IV) gewinnen (Gl. 3).



Die Bildung dieser zunächst unerwarteten Produkte *, die auch durch thermische Substitution eines CO-Liganden in [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]₂ im Gemisch mit höhersubstituierten Derivaten entstehen [10–13], wird vermutlich durch die Herausspaltung eines S²⁻-Ions aus dem Primäraddukt II eingeleitet (vgl. dazu Gl. 4). Unterstützend dürfte dabei ein zweites Molekül Isothiocyanat wirken, das wie Phosgen als Lewisäure am Schwefelatom angreift und S²⁻ zum Dithiocarbamat aufnimmt. Der so intermediär gebildete kationische Isocyanidkomplex kann dann mit dem anionischen Addukt II unter CO- und Isothiocyanat-Eliminierung zum Isocyanid-verbrückten Endprodukt IV zusammentreten.

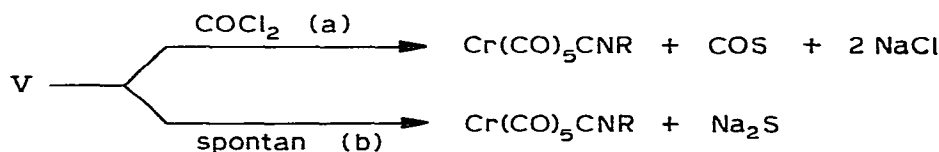
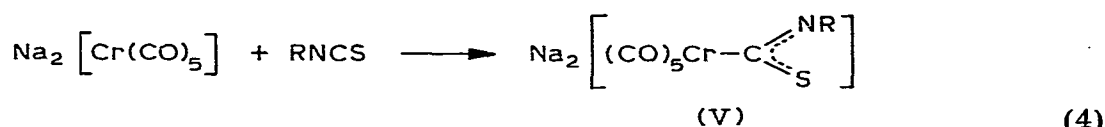
Letzterer Reaktionsschritt ist praktisch identisch mit unseren gezielten Synthesen von Komplexen mit Isocyanidbrücken aus kationischen Isocyanidkomplexen des Typs [Fe(η-C₅H₅)(CO)_{3-n}(CNC₆H₅)_n]⁺ (n = 1–3) und [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]⁻ [14].

Mit Dinatrium-pentacarbonylchromat(–II) werden bei -70°C momentan die Isothiocyanat-Additionsverbindungen V erhalten, die durch Einwirkung von Phosgen bereits bei diesen tiefen Temperaturen in COS und die entsprechenden Isocyanidkomplexe zerlegt werden (Gl. 4a).

Lässt man hier ohne Phosgenzusatz auf Raumtemperatur kommen, so erfolgt spontane Abspaltung von Na₂S, die im Falle der Phenylverbindung einige Stunden, für R = CH₃ dagegen nur wenige Minuten in Anspruch nimmt und bei

* Im Falle von R = C₆H₅ konnten auch geringe Mengen an di-Isocyanid-verbrücktem [Fe(η-C₅H₅)(μ-CNR)(CO)]₂ abgetrennt werden.

$R = C_6H_{11}$ praktisch augenblicklich abgeschlossen ist (Gl. 4b).



Die hier vorgestellte Isocyanidkomplexsynthese aus Isothiocyanaten, die in der Mehrzahl leicht zugänglich, lagerfähig und vielfach im Handel erhältlich sind, umgeht die zumeist aufwendige Darstellung und unliebsame Handhabung freier Isocyanide, deren Einbau in Metallkomplexe über CO-Substitutionsreaktionen zudem oft Produktgemische ergibt bzw. unmittelbar zu höhersubstituierten Derivaten (z.B. $[Fe(\eta-C_5H_5)(CNC_6H_5)_3]Cl$) fortschreitet.

Die Bereitung von $Na[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]$ und seine Umsetzung mit Isothiocyanaten und Phosgen zu den Isocyanidkomplexen III kann demgegenüber praktisch im Eintopfverfahren erfolgen (Gl. 2), ein Syntheseweg, der zweifellos auch der Darstellung von IIb durch Methylierung von $Fe(CN)(\eta-C_5H_5)(CO)_2$ [15] überlegen ist.

Die nach der Isothiocyanat-Methode ebenfalls bequem zugänglichen Komplexe $Cr(CO)_5CNR$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) lassen sich ausser aus leicht substituierbaren Pentacarbonyl-Vorstufen und Isocyanid [16] auch durch Umsetzung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit Carbodiimiden und $COCl_2$ [2] sowie von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit Isocyaniddichloriden [17] darstellen.

Bei Umsetzungen von Isothiocyanaten mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen wurde bereits früher vereinzelt Isocyanidkomplexbildung festgestellt. Manuel hatte schon 1964 beim Erhitzen von $Fe_3(CO)_{12}$ mit Phenylisothiocyanat geringe Mengen an $Fe(CO)_4CNC_6H_5$ erhalten und aus dem entsprechenden Ansatz mit $Mo(CO)_6$ sogar Spuren der tris-Isocyanid-substituierten Carbonylverbindung isoliert [18]. Auch die von uns im System $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]/RNCS$ beobachtete "Isothiocyanat-Disproportionierung" in komplexgebundenes Isocyanid und freies Dithiocarbamat (Gl. 3) hat Parallelen in den Umsetzungen von Isothiocyanaten mit $Ru(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_3$, $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ [19] und $Rh(\text{Chelat})[P(C_6H_5)_3]_2$ [20], bei denen allerdings beide Reaktionsprodukte als Liganden im Komplex verbleiben. Schliesslich scheint auch noch der umgekehrte Fall, dass nämlich Dithiocarbamato-Chelatkomplexe entstehen und Isocyanid freigesetzt wird, realisiert:

Bei den ungewöhnlich komplex verlaufenden Reaktionen * mit $Mn(CO)_5^-$ [6] und $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$ [21] tritt jedoch jeweils auch koordiniertes Isocyanid auf.

* Eine Folge des durchwegs angewandten hohen Isothiocyanat-Überschusses! Äquimolare Mengen an $Na[Mn(CO)_5]$ und C_6H_5NCS liegen demgegenüber, wie wir IR-spektroskopisch feststellten, selbst nach Tagen noch völlig unverändert nebeneinander vor.

Kürzlich gelang Grundy und Roper die Umkehrung der hier beschriebenen Desulfurierung von Isothiocyanaten am Komplex; der Isocyanidligand in $[\text{OsCl}(\text{CO})_2(\text{CNR})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^+$ lagert SH^- an und geht letztlich in η^2 -metallgebundenes Isothiocyanat über [22].

Experimentelles

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter sorgfältigem Luftausschluss und in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ [23] und $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ [24] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Methyl-, Cyclohexyl- und Phenylisothiocyanat sind käuflich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Phosgenlösungen wurden durch Einleiten von COCl_2 in THF bereitet; ihr Gehalt wurde durch Hydrolyse und Titration mit 0.1 M NaOH ermittelt und durch Zumischen von THF auf den gewünschten Wert (ca. 1 M) gebracht. Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-IR-7 Spektrometer. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

1. Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)(phenylisocyanid)eisen(II)-hexafluorophosphat, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$

Zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von 12 mmol $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in 150 ml THF (hergestellt aus 2.12 g (6 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ und 0.81 ml $\text{NaK}_{2,8}$ -Legierung in 150 ml THF) gibt man 1.62 g (12 mmol) Phenylisothiocyanat in 20 ml THF, entfernt das Kühlbad, rührt 10 min und tropft dann auf $\sim -50^\circ\text{C}$ vorgekühlte Phosgenlösung im Überschuss zu. Ab hier kann auf Schutzgasatmosphäre verzichtet werden. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in 150 ml H_2O aufgenommen. Man filtriert und versetzt mit einer Lösung von 1.95 g (12 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ in 10 ml H_2O . Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Die orangefarbenen luftstabilen Kristalle (F. $154\text{--}155^\circ\text{C}$, Zers.) sind in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aceton und Acetonitril löslich, in Ether unlöslich. Ausbeute: 3.65 g (71%). Analyse: Gef.: C, 40.3; H, 2.4; N, 3.3. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ (425.05) ber.: C, 39.6; H, 2.4; N, 3.3%. IR (KBr): 2194st $[\nu(\text{CN})]$, 2081st, 2038st $[\nu(\text{CO})]$ cm^{-1} .

2. Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)methylisocyanideisen(II)-hexafluorophosphat, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNCH}_3][\text{PF}_6]$

In die von -78°C auf $\sim -50^\circ\text{C}$ erwärmte Mischung aus 5 mmol $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in 50 ml THF und 0.36 g (5 mmol) CH_3NCS leitet man überschüssiges Phosgen und arbeitet wie unter 1. auf. Umkristallisieren aus heissem Ethanol ergibt 0.6 g (33%) hellgelbe Kristallnadeln (F. $152\text{--}154^\circ\text{C}$, Zers.). Analyse: Gef.: C, 29.7; H, 2.2; N, 3.8. $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ (362.95) ber.: C, 29.8; H, 2.2; N, 3.9%. IR (KBr): 2246st $[\nu(\text{CN})]$, 2072 sst, 2004 sst $[\nu(\text{CO})]$ cm^{-1} .

3. (μ -Carboxyl)(μ -phenylisocyanid)dicarboxylbis(η -cyclopentadienyl)dieleisen, $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3(\text{CNC}_6\text{H}_5)]$ (IVa)

Zu einer auf ca. -70°C gekühlten Lösung von 5 mmol $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in 50 ml THF (vgl. 1) gibt man 0.68 g (5 mmol) Phenylisothiocyanat und lässt

dann langsam auf Raumtemperatur kommen. Die zunächst gelbbraune Lösung wird dabei zusehends tiefviolett. Man entfernt das Solvens im Wasserstrahlvakuum, trocknet den Rückstand im Hochvakuum und extrahiert dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten Extrakte werden filtriert, auf 10 ml eingeeengt und an einer Kieselgelsäule (12 × 5 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Die am schnellsten wandernde Zone besteht aus geringen Mengen $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$, Zone 2 enthält das Hauptprodukt, das nach der Abtrennung aus CH_2Cl_2 /Heptan umkristallisiert wird und 240 mg (22.5%) violette Kristalle (F. 128–130°C) ergibt. Analyse: Gef.: C, 55.4; H, 3.6; N, 3.2. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{NO}_3$ (429.04) ber.: C, 56.0; H, 3.5; N, 3.3%.

Die dritte Zone liefert 50 mg (4%) tiefvioletttes $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)(\text{CO})]_2$ (F. 169°C, Zers.). Analyse: Gef.: C, 61.4; H, 4.8; N, 5.3. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (504.16) ber.: C, 61.9; H, 4.0; N, 5.5%.

4. *(μ-Carbonyl)(μ-methylisocyanid)dicarbonylbis(η-cyclopentadienyl)dieisen, $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{CNCH}_3]$ (IVb)*

Die Darstellung erfolgt völlig analog zu 3. Violette Kristallblättchen, die bei 170°C (Lit. [12] 168–168.5°C) schmelzen. Ausbeute: 42%. Analyse: Gef.: C, 49.0; H, 3.5; N, 3.7. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{NO}_3$ (366.97) ber.: C, 49.1; H, 3.6; N, 3.8%.

5. *Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$*

Die Lösungen von 0.9 g (3.8 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in 100 ml THF und 0.28 g (3.8 mmol) Methylisothiocyanat in 10 ml THF werden bei –78°C vereinigt. Dann versetzt man mit einer auf die gleiche Temperatur gebrachten Lösung von ~4 mmol Phosgen in Tetrahydrofuran, nimmt das Kühlbad weg und zieht zur Trockne ab. Der Rückstand wird mehrmals mit n-Pentan extrahiert und das nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt durch Sublimation im Hochvakuum (50°C, 10^{-5} Torr) gereinigt. 0.75 g (85%) farblose Nadeln (F. 71°C (Lit. [16] 68–69°C)). Analyse: Gef.: C, 36.0; H, 1.4; N, 6.3. $\text{C}_7\text{H}_3\text{CrNO}_5$ (233.10) ber.: C, 36.1; H, 1.3; N, 6.0%.

6. *Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_{11}$*

Darstellung analog zu 5. Ausbeute: 29%. F. 71°C (Lit. [25] 65°C). Analyse: Gef.: C, 48.8; H, 3.9; N, 4.8. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$ (301.22) ber.: C, 47.9; H, 3.7; N, 4.6%.

7. *Pentacarbonyl(phenylisocyanid)chrom, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_5$*

Methode A: Darstellung analog zu 5. Ausbeute: 36%. F. 70°C (Lit. [26] 65–66°C). Analyse: Gef.: C, 49.9; H, 1.8; N, 4.8. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{CrNO}_5$ (295.17) ber.: C, 48.8; H, 1.7; N, 4.8%.

Methode B: Eine Lösung von 0.2 g (0.84 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in 20 ml THF wird bei –78°C mit 0.11 g (0.84 mmol) Phenylisothiocyanat in wenig THF versetzt und dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann entfernt man das Lösungsmittel und arbeitet wie unter 5. auf. Ausbeute: 0.1 g (40%) farblose Kristalle, die mit dem nach Methode A erhaltenen Präparat identisch sind.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer und F. Degel, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 75.
- 2 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 641.
- 3 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 626.
- 4 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 5 W.P. Fehlhammer und A. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 S.R. Finimore, R. Goddard, S.D. Killops, S.A.R. Knox und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1247.
- 7 Vgl. z.B.: H. Böhlund und F.M. Schneider, *Z. Chem.*, **12** (1972) 63.
- 8 M.C. Baird und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1967) 865.
- 9 Vgl. auch: J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2031.
- 10 P.M. Treichel, J.J. Benedict, R.W. Hess und J.P. Stenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 1627.
- 11 M.J. Boylan, J. Bellerby, J. Newman und A.R. Manning, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) C33.
- 12 R.D. Adams und F.A. Cotton, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4** (1974) 477.
- 13 J.A.S. Howell, M.J. Mays, I.D. Hunt und O.S. Mills, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) C29.
- 14 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 866.
- 15 J.A. Dineen und P.L. Pauson, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 77.
- 16 J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1246.
- 17 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und B. Olgemöller, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 369.
- 18 T.A. Manuel, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1703.
- 19 R.O. Harris, J. Powell, A. Walker und P.V. Yaneff, *J. Organometal. Chem.*, **141** (1977) 217.
- 20 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. Van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 69.
- 21 F.L. Bowden, R. Giles und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 578.
- 22 K.R. Grundy und W.R. Roper, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) C45.
- 23 H. Behrens und R. Weber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **291** (1957) 122; E. Lindner, H. Behrens und D. Uhlig, *Z. Naturforsch. B*, **28** (1973) 276; J.E. Ellis, S.G. Hentges, D.G. Kalina und G.P. Hagen, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 79.
- 24 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 263.
- 25 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und F.J. Müller, *Z. Naturforsch. B*, **22** (1967) 1091.
- 26 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Erg.-Werk 3, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1971, S. 100.