Synthese von 1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien und seiner Natrium-, Thallium(I)- und Eisen(II)-Komplexe

Synthesis of 1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadiene and its Sodium, Thallium(I) and Iron(II) Complexes

Herbert Schumann*, Alexander Lentz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Herrn Prof. Dr. W. Siebert, Heidelberg, zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 52 b, 40-44 (1997); eingegangen am 14. September 1996

Butyl(tetraphenyl)cyclopentadiene, [Butyl(tetraphenyl)cyclopentadienyl] sodium, [Butyl(tetraphenyl)cyclopentadienyl] thallium(I), Dibutyl(octaphenyl)ferrocene

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadiene (**3**) is prepared starting from 2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien-1-one which forms 1-butyl-1-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene (**1**) by reaction with BuLi followed by acid hydrolysis. **1** and HBr give 1-bromo-1-butyl-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene (**2**), which in its turn reacts with BuLi and H_2O/H^+ to yield **3**. Treatment of **3** with NaNH₂, TIOEt or FeCl₂ yields Na[C₅Ph₄Bu] (**4**), Tl[C₅Ph₄Bu] (**5**) and the corresponding ferrocene Fe[C₅Ph₄Bu]₂ (**6**), respectively. The ¹H and ¹³C NMR spectra of the new compounds are reported and discussed.

Einleitung

In Fortführung unserer Arbeiten über Metallocene mit hochsubstituierten Cyclopentadienylringen [1 - 3] gelang uns kürzlich mit der erfolgreichen Röntgenstrukturanalyse von Dekaphenylferrocen und Dekaphenylferroceniumtetrafluoroborat [4] der Beweis für das tatsächliche Vorliegen dieses zwar schon lange bekannten [5, 6], aber in seiner Struktur als symmetrischer Sandwichkomplex immer angezweifelten Ferrocenderivates. Aus der Reihe der hochphenylierten Ferrocenderivate 1,3,1',3'-Tetraphenylferrocen [7, 8], 1,2,3,4,5-Pentaphenylferrocen [8], 1,2,3,1',2',3'-Hexaphenylferrocen [7, 8] und 1,2,3,4,1',2',3',4'-Octaphenylferrocen [8, 9] konnten inzwischen die Röntgenstrukturanalysen für das Pentaphenyl-[10] und Octaphenylferrocen [11], sowie für das Kation von Pentaphenylcyclopentadienyl(meta xylol)eisen(II) tetrachloroferrat(III) [12] nachgetragen werden. Sie alle zeigen eine Sandwichstruktur mit η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden. In der vorliegenden Arbeit soll über die Synthese eines weiteren, sterisch hochbelasteten Cyclopentadienylliganden, des 1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

cyclopentadiens berichtet werden. Seine Natrium-, Thallium(I)- und Eisen(II)-komplexe sind in organischen Lösemitteln weit besser löslich als die der bereits bekannten hochsubstituierten Metallocene und damit besser zum Aufbau diskotischer Metallocene geeignet, was wir durch all-*para* -Acylierung der an den Cyclopentadienylliganden gebundenen Phenylringe [2, 3, 13] erreichen.

Synthese und Eigenschaften

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien (3)

Ausgehend von käuflichem Tetraphenylcyclopentadienon gelingt die Synthese von **3** in Anlehnung an die Darstellung von Pentaphenylcyclopentadien [14] in *ca.* 50% Gesamtausbeute, wobei die Ausbeute der beiden Zwischenstufen jeweils oberhalb 80% liegt. So reagiert Tetraphenylcyclopentadienon mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium und nach anschließender Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure zu weiß-gelbem 1-Butyl-1-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (1), das mit HBr in Eisessig bei 110°C rot-oranges 1-Bromo-1-butyl-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (2) bildet. Dessen Reaktion mit n-Butyllithium und die Hydrolyse des dann gebildeten Lithiumsalzes führten zum hellbeige gefärbten Kohlenwasserstoff **3**.

0939–5075/97/0100–0040 \$ 06.00 © 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved. K







Da keine fünf gleichen Substituenten am Cyclopentadienring gebunden sind, muß für 2 und 3 aufgrund der Ladungsdelokalisierung im Ring mit der Bildung von Isomerengemischen gerechnet werden, wie dies bei (4-tert-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadien [15] der Fall ist. Die Delokalisierung der Ladung ist bei 2 auf die Bildung einer Carbenium-Zwischenstufe beim Austausch von OH⁻ (bzw. H₂O) gegen Br⁻ im Zuge einer S_N1-Reaktion und bei 3 auf die Bildung einer Carbanion-Zwischenstufe bei der Reduktion von CBr zu CH zurückzuführen. Aus einem Vergleich der NMR Spektren von 2 und 3 mit dem von Tetraphenylcyclopentadien [15, 16] geht jedoch klar hervor, daß nicht das statistische Gemisch aus 20% 2,4-, 40% 3,5- und 40% 1,4- Dienderivat, sondern ausschließlich das 2,4-Dienderivat vorliegt. So zeigen die ¹H-NMR-Spektren von 1, 2 und 3 jeweils ein Triplett für die Methylgruppe des Butylrestes, sowie ein Multiplett für die beiden mittleren Methylenglieder der Butylkette. Für das direkt am Cyclopentadienylring sitzende CH₂ findet man für 1 und 2 ein Triplett, für 3 dagegen wegen der Kopplung mit dem Cyclopentadien-Wasserstoffatom (C₅H) Schema 2.

ein Multiplett, sowie ein Triplett für dieses C_5 H-Atom. Die Signale der Phenylwasserstoffatome fallen aufgrund nahezu gleicher chemischer Verschiebung für die drei Verbindungen zusammen, so daß sie lediglich ein Multiplett liefern. Die ¹³C-NMR-Signale von **1**, **2** und **3** sind nahezu deckungsgleich. Lediglich für das C_5 X-Kohlenstoffatom (X = OH, Br, H) wird eine deutliche Verschiebung in Abhängigkeit vom Substituenten (X) beobachtet. Die EI-Massenspektren von **1**, **2** und **3** zeigen bei 120 - 180°C Probentemperatur den Molekülpeak mit mittlerer Intensität, sowie die mit der Theorie übereinstimmenden Fragmente, die durch Abspaltung von X und Propyl-, Butyl- oder Phenylgruppen entstehen.

Natrium-, Thallium(I)- und Eisen(II)-Komplexe

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien (3) reagiert in THF mit 2 Äquivalenten NaNH₂ in einer Ausbeute von 86% unter Bildung von 1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadienylnatrium (4). Das in aprotischen Lösemitteln wie THF gut lösliche, beige Natriumsalz ist im festen Zustand einige Zeit luftstabil, wird jedoch in THF oder DMSO-Lösung von Luftsauerstoff und Wasser zersetzt. **3** reagiert mit Thalliumethylat in THF unter Lichtausschluß zu leuchtend gelbem 1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadienylthallium(I) (**5**), das wie der Natriumkomplex **4** als Feststoff einige Zeit luftstabil ist, sich jedoch in Lösung nicht nur bei Kontakt mit Luft und Feuchtigkeit, sondern auch unter Lichteinwirkung schnell zersetzt. 1,1'-Dibutyl-2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaphenylferrocen wird durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des Natriumkomplexes **4** mit FeCl₂ in THF als rotes, säurestabiles Eisensalz in nur sehr geringen Ausbeuten erhalten.

4, 5 und 6 zeigen weitgehende Übereinstimmung in ihren ¹H- oder ¹³C-Kernresonanzspektren. Die Spektren von 5 zeigen keine Kopplung von ¹H- oder ¹³C mit ²⁰³Tl/²⁰⁵Tl. Damit besteht in Lösung keine gerichtete Wechselwirkung zwischen Thallium und dem Cyclopentadienylliganden. Wie der Natriumkomplex 4 liegt der Thalliumkomplex 5 in Lösung vollständig dissoziiert vor. Die Massenspektren des Thallium- (5) und Eisen(II)-Komplexes (6) zeigen bei Probentemperaturen von 160 bzw. 225°C die Molekülionen. Im Massenspektrum von 5 wird das Molekülion mit der korrekten Isotopenverteilung ²⁰³Tl/²⁰⁵Tl (natürliche Häufigkeit 29.5/70.5%) und der rel. Intensität von 100% registriert. Die weiteren Signale geben die Abspaltung von Butyl- und Propylgruppen, die des gesamten Liganden sowie dessen Zersetzungsprodukte wieder. Das Massenspektrum des Ferrocens 6 zeigt neben dem in geringer Intensität auftretenden Molekülion das um eine Butylgruppe verminderte Molekülion als Basispeak. Das weitere Fragmentierungsmuster ist geprägt von der schrittweisen Abspaltung der Butylgruppen sowie der Zersetzung des Liganden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in Schlenk-Kolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die für die säulenchromatographische Reinigung eingesetzten Eluierungsmittel wurden zusätzlich über eine Vigreux-Kolonne destilliert. - ¹Hund ¹³C-NMR: Bruker WH 270 (270 bzw. 67,89 MHz), bei 25°C gegen TMS. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffatomen wurde durch ¹H-¹³Cheterokorrelierte Spektren getroffen. - MS: Varian MAT-311 A (Elektronenstoßionisation, 70 eV). CH-Analysen: Perkin-Elmer 240C CHN-Elementar-Analyzer.

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien-1-ol (1): Zu einer Suspension von 10,0 g (26 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (Merck) in 100 ml Diethylether werden bei 0°C unter intensivem Rühren 35,6 ml (57 mmol) einer n -Butyllithium Lösung (1,6 mol/l in Hexan, Merck) so zugetropft, daß die Innentemperatur 10°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die auf RT abgekühlte Lösung unter Eisbadkühlung langsam mit 50 ml Wasser und 50 ml verdünnter HCl versetzt. Das als hellgelber Feststoff ausfallende 1 wird abfiltriert, mit Wasser und Pentan gewaschen und im Vakuum bei 10⁻³Torr getrocknet. Ausb.: 10,0 g (87 %), Schmp.: 168°C, - ¹H-NMR $(CDCl_3)$: $\delta = 0.80$ [t, 3 H, CH₃, J(HH) 6.9 Hz], 1,27 - 1,40 (m, 4 H, CH₂), 1,99 [t, 2 H, 1-CH₂, J(HH) 6.5 Hz], 6.89 - 7.36 (m, 20 H, Phenyl-H), $-{}^{13}C{}^{1}H{}$ -NMR (CDCl₃): δ = 13,92 (CH₃), 22,61 u. 25,18 (CH₂), 35,76 (1-CH₂), 89,69 (C₅OH), 126,75 u. 127,00 (p -Phenyl-C), 127,63, 128,03, 129,55 u. 129,91 (o/m -Phenyl-C), 134,98 u. 135,15 (C₅), 142,75 u. 144,81 (quart, -Phenyl-C), - MS (180°C): m/z (%) = 443 (35) $[M]^+$, 442 (100) $[OC_5Ph_4Bu]^+$, 426 (19) $[C_5Ph_4Bu]^+$, 424 (19) $[C_5Ph_4C_4H_7]^+$, 400 (5) $[C_5Ph_4CH_2]^+$, 399 (12) $[C_5Ph_4CH]^+$, 386 (63) $[HOC_5Ph_4]^+$, 385 (96) $[OC_5Ph_4]^+$, 358 (5) $[Ph_4C_4H]^+$, 357 (20) $[Ph_4C_4]^+$, 279 (29) $[Ph_3C_4]^+$, 179 (12) $[Ph_2C_2H]^+$, 178 (26) $[Ph_2C_2]^+$, 91 (26) [PhCH₂]⁺, 77 (12) [Ph]⁺.

C33H30O (442,60)

Ber. C 89,55 H 6,83 %, Gef. C 88,25 H 6,23 %.

1-Brom-1-butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (2): (Die Umsetzung wird ohne Schutzgas durchgeführt). In 100 ml Eisessig werden 10,0 g (22,6 mmol) 1 bei 110°C gelöst. Zu der orangeroten Lösung werden bei 110°C 5,62 ml (49,7 mmol) einer 48-proz. wäßrigen Bromwasserstofflösung gegeben und 1 h weitergerührt. Der auf 0°C abgekühlten Reaktionsmischung werden 100 ml H₂O zugegeben. Das dabei ausfallende orangerote 2 wird abgesaugt, mit Wasser ausgeschüttelt und im Vakuum bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb.: 9,40 g (82,3 %), Schmp.: 117 - 124°C, - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.65$ [t, 3 H, CH₃, J(HH) 8,0 Hz], 1,05 - 1,25 (m, 4 H, CH₂), 2,47 [t, 2 H, 1-CH₂ J(HH) 7,5 Hz], 6,85 - 7,45 (m, 20 H, Phenyl-H), - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (CDCl₃): δ = 13,73 (CH₃), 22,48 u. 25,96 (CH₂), 31,28 (1-CH₂), 61,81 (C₅Br), 126,43 u. 126,70 (*p* -Phenyl-C), 127,56, 128,68, 128,88 u. 130,12 (o/m - Phenyl-C), 136,55 u. 136,67 (C₅), 144,88 u. 146,20 (quart, -Phenyl-C), - MS (120°C): m/z $(\%) = 507 (11) \text{ u. } 505 (10) [\text{M}]^+, 427 (76) [\text{HC}_5\text{Ph}_4\text{Bu}]^+,$ 426 (100) [HC₅Ph₄Bu]⁺, 384 (28) [C₅Ph₄CH₂]⁺, 383 (44) $[C_5Ph_4CH]^+$, 370 (32) $[HC_5Ph_4]^+$, 179 (10) $[Ph_2C_2H]^+$, 178 (11) $[Ph_2C_2]^+$, 91 (26) $[PhCH_2]^+$, 77 (5) $[Ph]^+$. $C_{33}H_{29}Br$ (505,50)

Ber. C 78,41 H 5,78 %,

Gef. C 76,89 H 5,44 %.

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien-2,4 (3): Zur gelborangen Suspension von 10,0 g (19,8 mmol) 3 in 100 ml THF werden bei -78°C (Trockeneis/Aceton) 13.6 ml (21.8 mmol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1,6 mol/l, Merck) langsam getropft. Nach beendeter Zugabe wird die gelbbraune Reaktionsmischung 1 h gerührt und bei -10°C vorsichtig mit 20 ml einer verdünnten HCl-Lösung versetzt. Die Ausfällung des gelb-beigen 3 wird durch Abtrennen und Einengen der THF-Phase vervollständigt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Diethylether gewaschen. Eine zweimalige Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan (1 : 2) bei -30°C ergibt ein hellbeiges Kristallpulver. Ausb.: 6,9 g (82,1 %), Schmp.: 147 - 149°C, - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.64$ [t, 3 H, CH₃, J(HH) 7,5 Hz], 0,97 - 1,10 (m, 4 H, CH₂), 1,80 (m, 2 H, 1-CH₂), 4,31 [t, 1 H, C₅H, J(HH) 5,0 Hz], 7,05 - 7,25 $(m, 20 \text{ H}, \text{Phenyl-H}), -{}^{13}\text{C}{}^{1}\text{H}-\text{NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 13,80$ (CH₃), 22,68 u. 24,64 (CH₂), 28,60 (1-CH₂), 54,69 (C₅H), 126,25 u. 126,41 (p -Phenyl-C), 127,63, 127,95, 128,96 u. 130,19 (o/m - Phenyl-C) 136,32 u. 136,62 (C₅), 144,03 u. 145,20 (quart.-Phenyl-C), - MS (160°C): m/z (%) = 427 (37) [M]⁺, 426 (100) [C₅Ph₄Bu]⁺, 383 (37) [C₅Ph₄CH]⁺, 370 (8) [C₅Ph₄H]⁺, 306 (12) [Ph₃C₅HCH₂]⁺, 305 (44) $[Ph_3C_5CH_2]^+$, 291 (29) $[Ph_3C_5]^+$, 179 (10) $[Ph_2C_2H]^+$, $178 (12) [Ph_2C_2]^+, 91 (43) [PhCH_2]^+.$

C33H30 (426,60)

Ber. C 92,91 H 7,09 %,

Gef. C 92,79 H 7,14 %.

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienylnatrium (4): Zu 1,0 g (2,34 mmol) 3, gelöst in 150 ml THF werden 91 mg (2,3 mmol) festes NaNH₂ (Merck) gegeben, bei Raumtemperatur 20 h gerührt und über eine D4-Fritte filtriert. Die Lösung wird bis auf 15 ml eingeengt und mit 30 ml Hexan versetzt. Nach 12 h bei -30°C wird das Lösungsmittel vom ausgefallenen braunen 4 abdekantiert, dieses zweimal mit 20 ml Diethvlether gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb.: 905 mg (86,2 %), Zersetzungsbereich: 135 - 141°C, - ¹H-NMR (D₈-THF): $\delta = 0.62$ [t, 3 H, CH₃, J(HH) 7.2 Hz], 0.94 - 1.25 (m, 4 H, CH₂), 2.45 [t, 2 H, 1-CH₂, J(HH) 7.0 Hz], 6,85 - 7,26 (m, 20 H, Phenyl-H), - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR $(D_8$ -THF): $\delta = 14,07 (CH_3), 23,02 \text{ u}. 26,84 (CH_2), 32,12$ (1-CH₂), 122,86, 123,24 u. 123,55 (C₅), 126,35 u. 126,94 (p -Phenyl-C), 128,17, 128,50, 129,11 u. 129,62 (o/m -Phenyl-C), 142,63 u. 145,29 (quart.-Phenyl-C).

C₃₃H₂₉Na (448,58) Ber. C 88,36 H 6,52 %, Gef. C 87,92 H 6,40 %.

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl-

thallium(I) (5): Zu einer Lösung von 1,0 g (2,34 mmol) 3 in 10 ml THF wird unter intensivem Rühren die Lösung einer äquimolaren Menge TlOC₂H₅ (0,6 g, 2,3 mmol) in 10 ml THF bei R. T. zugetropft. Nach 24 h Rühren unter Lichtausschluß wird das gebildete Rohprodukt über eine D4-Fritte abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen und das verbleibende, leuchtendgelbe 5 bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb.: 1,11 g (75,3 %), Zers. ab 155°C. - ¹H-NMR (D₆-DMSO): δ =0,60 [t, 3 H, CH₃, J(HH) 7,0 Hz], 0,92 - 1,33 (m, 4 H, CH₂), 2,42 [t, 2 H, 1-CH₂, J(HH) 7,0 Hz], 6,90 - 7,35 (m, 20 H, Phenyl-H), $-{}^{13}C{}^{1}H$ -NMR $(D_6\text{-}DMSO)$: $\delta = 14,00 (CH_3), 23,26 u. 26,67 (CH_2),$ 32,10 (1-CH₂), 121,96, 122,72 u. 123,05 (C₅), 126,20 u. 127,78 (p -Phenyl-C), 128,12, 128,47, 129,07 u. 130,38 (o/m -Phenyl-C), 144,78 u. 146,04 (quart.-Phenyl-C), -MS (160°C): m/z (%) = 630 (100) u. 628 (44) [M]⁺, 587 (47) u. 585 (19) [TlC₅Ph₄CH₂]⁺, 426 (15) [C₅Ph₄Bu]⁺, 383 (25) [C₅Ph₄CH₂]⁺, 305 (10) [Ph₃C₅CH₂]⁺, 205 (87) u. 203 (38) [T1]⁺.

C₃₃H₂₉Tl (629,98)

Ber. C 62,92 H 4,64 %,

Gef. C 63,55 H 4,79 %.

1,1'-Dibutyl-2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaphenylferrocen (6): Ein Gemisch aus 1,3 g (2,9 mmol) 4 und 0,2 g (1,4 mmol) wasserfreiem FeCl₂ wird unter Rühren mit 200 ml THF versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in einem Gemisch aus CHCl₃ und verd. HCl aufgenommen. Nach Ansäuern mit konz. HCl bis auf pH 1 werden die Phasen getrennt, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das braunrote Rohprodukt wird chromatographisch mit CH2Cl2/Hexan eluiert und aus CHCl₃/Pentan kristallisiert. Ausb.: 0,15 g (11,6 %), Schmp.: 286°C. - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.63$ [t, 6 H, CH₃, J(HH) 7,2 Hz], 0,98 - 1,13 (m, 8 H, CH₂), 2,48 [t, 4 H, 1-CH₂, J(HH) 7,1 Hz], 7,04 - 7,54 (m, 40 H, Phenyl-H). - ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (CD₂Cl₂): δ = 13,69 (CH₃), 22,79 u. 26,40 (CH₂), 31,70 (1-CH₂), 85,44, 87,37 u. 93,21 (C₅), 126,28 u. 127,29 (p - Phenyl-C), 127,92, 128,41, 128,97 u. 129,66 (o/m - Phenyl-C), 143,84 u. 146,63 (quart. - Phenyl-C), - MS (225°C): m/z (%) = 907 (8) [M]⁺, 906 (7) [M $(-H)^+$, 851 (66) [M - C₄H₈]⁺, 850 (100) [M - Bu]⁺, 795 (9) $[M - 2 C_4 H_8]^+$, 794 (15) $[M - Bu - C_4 H_8]^+$, 427 (31) $[HC_5Ph_4Bu]^+$, 426 (30) $[C_5Ph_4Bu]^+$.

C₆₆H₅₈Fe (907,03)

Ber. C 87,40 H 6,45 %, Gef. C 86,96 H 6,41 %.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 335, "Anisotrope Fluide", Teilprojekt C1) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- H. Schumann, C. Janiak, Adv. Organomet. Chem. 33, 291 (1992).
- [2] H. Schumann, H. Kucht, A. Kucht, Z. Naturforsch. 47b, 1281 (1992).
- [3] H. Schumann, A. Kucht, H. Kucht, A. Lentz, L. Esser, R. Weimann, Z. Naturforsch. 48b, 297 (1993).
- [4] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, Angew. Chem. **106**, 1827 (1994); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 1731 (1994).
- [5] D. W. Slocum, S. Johnson, M. Matusz, S. Duraj, I. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen; Polym. Mater. Sci. Eng. 49, 353 (1983) 353.
- [6] D. W. Slocum, S. Duraj, M. Matusz, I. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen, in J. E. Sheats, C. E. Carraher(Jr.), C. U. Pittmann (Jr.) (Herausg.): Metal Containing Polimeric Systems S. 59, Plenum Press, New York, N.Y. (1985).
- [7] P. L. Pauson, J. Am. Chem. Soc. 76, 2187 (1954).

- [8] S. McVey, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1965, 4312.
- [9] V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc. 77, 3012 (1955).
- [10] M. J. Aroney, I. E. Buys, G. B. Dennis, L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Lay, A. F. Masters, Polyhedron 12, 2051 (1993).
- [11] M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, Organometallic 5, 1116 (1986)
- [12] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, Z. Anorg. Allg. Chem., zur Publikation eingereicht.
- [13] H. Schumann, K. Sühring, R. Weimann, J. Organomet. Chem. 496, C5 (1995).
- [14] K. Ziegler, B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 455, 266 (1925).
- [15] H. Schumann, C. Janiak, J. J. Zuckerman, Chem.Ber. 121, 207 (1988).
- [16] H. M. N. Bandara, N. D. S. Rajasekera, S. Sotheeswaran, Tetrahedron **30**, 2587 (1974).