

Umsetzungen des Pentamethylcyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexes $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ mit Chlor, Brom und Iod

Max Herberhold*, Jürgen Peukert und Wolfgang Milius

Bayreuth, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 16. August 1999

Herrn Prof. Dr. Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Reactions of the Pentamethylcyclopentadienyl Halbsandwich Complex $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ with Chlorine, Bromine and Iodine

Keywords: Halogens, O ligands, Sandwich complexes, Tantalum, X-Ray

Abstract. The reaction of $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with chlorine leads to Cp^*TaCl_4 (**2a**), whereas the corresponding reactions with bromine or iodine give the oxo-bridged complexes $[\text{Cp}^*\text{TaX}_3]_2(\mu\text{-O})$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**3b**), I (**3c**)). The oxygen atom apparently stems

from a carbonyl ligand. In the presence of air, the binuclear complexes **3a,b** are converted into mononuclear $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{O})\text{X}_2$ (**4b,c**). The X-ray structural determination of $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3b**) confirms a linear Ta-O-Ta bridge with a Ta-O distance of 190,4(1) pm.

Die oxidative Decarbonylierung des vierbeinigen Vanadium-Halbsandwichkomplexes $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ mit den Halogenen Chlor, Brom oder Iod ergibt – unter strengem Luftausschluß – die paramagnetischen Trihalogenide Cp^*VX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), in denen Vanadium (d^1) die formale Oxidationszahl +4 besitzt [1]. In Gegenwart von Luft entstehen sofort die diamagnetischen Oxodihalogenide, $\text{Cp}^*\text{V}(\text{O})\text{X}_2$, mit Vanadium (d^0) in der höchstmöglichen Oxidationszahl +5. Bei Entzug von Halogenoliganden werden unter Bildung einer Oxobrücke zweikernige Komplexe $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{O})\text{X}]_2(\mu\text{-O})$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) erhalten [1,2]; für $\text{X} = \text{Cl}$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [1].

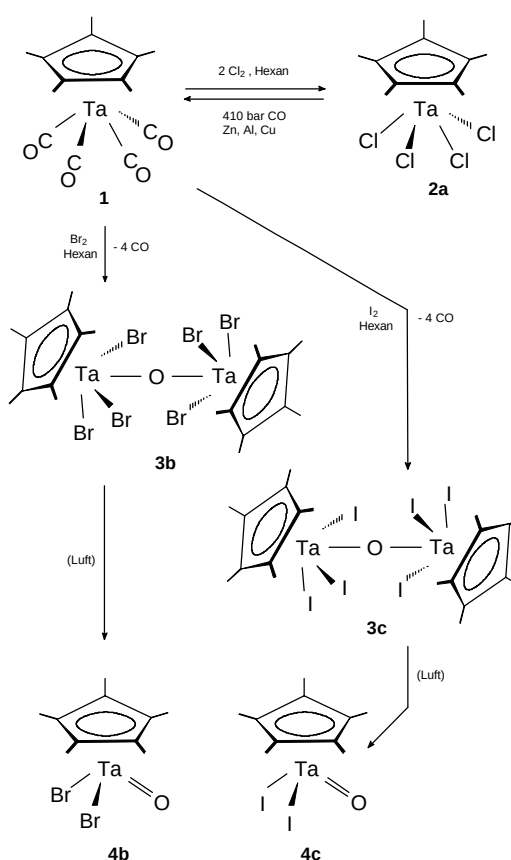
Die einkernigen Komplexe mit unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden, CpVX_3 und $\text{CpV}(\text{O})\text{X}_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br), waren von E. O. Fischer *et al.* bereits 1960 beschrieben worden [3]. Die Edukte $\text{CpV}(\text{O})\text{Cl}_2$ [3–10], $\text{CpV}(\text{O})\text{Br}_2$ [3, 7] und insbesondere $\text{Cp}^*\text{V}(\text{O})\text{Cl}_2$ [1, 2, 7–9, 11–14] bzw. $\text{Cp}^*\text{V}(\text{O})\text{Br}_2$ [1, 7] sind ausführlich untersucht und häufig präparativ eingesetzt worden. Röntgenstrukturanalysen an $\text{CpV}(\text{O})\text{Cl}_2$ [10] und $\text{Cp}^*\text{V}(\text{O})\text{Cl}_2$ [11] bestätigen die einkernige Molekülstruktur im Festkörper.

Im Gegensatz zu $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ sind die entsprechenden Halbsandwichkomplexe der schweren Homologen, $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta), bisher nicht systematisch auf ihre Reaktivität gegenüber Halogenen überprüft worden. Da sich bei orientierenden Untersuchungen ergeben hatte, daß die Chlorierung von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) nicht das zu Cp^*VCl_3 analoge Produkt ergibt, haben wir die Umsetzungen von **1** mit Halogenen genauer untersucht.

Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wird die oxidative Decarbonylierung des zu $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ analogen Tantal-Halbsandwichkomplexes $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) mit den Halogenen Cl_2 , Br_2 und I_2

beschrieben. Die Umsetzungen und die entstehenden Produkte sind in Schema 1 zusammengestellt.



Schema 1 Umsetzungen von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) mit Halogenen

Beim Einleiten von Chlorgas in eine *n*-Hexanlösung von **1** beginnt sofort die Abscheidung des gelben Tetrachlorids, Cp^*TaCl_4 (**2a**), die quantitativ verläuft.

Die vierbeinige Halbsandwich-Verbindung **2a** ist das wichtigste Edukt zur Darstellung metallorganischer Cp^*Ta -Komplexe; sie läßt sich durch Übertragung eines Cp^* -Ringes auf $[\text{TaCl}_5]_2$ darstellen [15–18] und wird insbesondere auch zur Synthese von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) durch reduzierende Hochdruckcarboxylierung (410 bar CO, 100 °C, 100h) [15] verwendet. Eine Kristallstrukturanalyse von Cp^*TaCl_4 (**2a**) konnte bisher nicht durchgeführt werden. Obwohl in der Literatur in der Regel die einkernige Struktur in Gebrauch ist (s.o.), gibt es Hinweise, daß die Moleküle im Festkörper über Chlorbrücken assoziiert sind [19]. Für die Tetrafluoride Cp^*TaF_4 [20] und Cp^*NbF_4 [21] sind Fluorbrücken im Festkörper röntgenographisch nachgewiesen worden. Auch für die Tetrachloride CpTaCl_4 [22], CpNbCl_4 [22] und Cp^*NbCl_4 [19] werden dimere Strukturen im Festkörper in Betracht gezogen. Auf jeden Fall sind die chlorärmeren Komplexe $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ [23] und $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ [24] (in Analogie zu den röntgenographisch charakterisierten Bromverbindungen [23, 24]) zweikernig und enthalten Chlorbrücken.

Bei der tropfenweisen Zugabe einer *n*-Hexanlösung von Brom zur Lösung von **1** in *n*-Hexan fällt sofort und quantitativ der zweikernige Komplex $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3b**) aus. Da Sauerstoff streng ausgeschlossen war, muß die Oxobrücke aus einem Carbonyl-Liganden stammen. Es gab keine Hinweise auf eine primäre Bildung von Cp^*TaBr_4 (**2b**), die in Analogie zur Umsetzung von **1** mit Chlor erwartet worden war. Der Komplex **2b** ist bekannt [23]; er läßt sich wohl am besten aus $[\text{TaBr}_5]_2$ und $\text{Cp}^*\text{SnnBu}_3$ darstellen. Mit Kristallen des zweikernigen Komplexes **3b** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 1).

Die oxidative Decarbonylierung von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) läßt sich wie mit Brom auch mit Iod erreichen, dabei entsteht $[\text{Cp}^*\text{TaI}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3c**). An Luft gehen die zweikernigen Komplexe $[\text{Cp}^*\text{TaX}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3b,c**) langsam in die einkernigen Oxodihalogenide $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{O})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**4b**), I (**4c**)) über (Schema 1).

Es ist erstaunlich, daß die durchaus bekannten Chlorokomplexe $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3a**) [25, 26] und $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**4a**) [26, 27] bei der oxidativen Decarbonylierung von **1** mit Chlor nicht auftreten. Bei der kontrollierten Hydrolyse von Cp^*TaCl_4 (**2a**) [25] entstand **3a** neben einer Reihe zwei- und dreikerniger Komplexe [25], darunter $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})$ [28]. Das Oxodichlorid **4a**, für das eine zweifach oxo-verbrückte Struktur $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-O})]_2$ angenommen wird [26], zersetzt sich in Lösung langsam unter Bildung von **3a** und einem dreikernigen Produkt, $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\mu\text{-O})]_3(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})$ [26].

Die Röntgenstrukturanalyse des Zweikernkomplexes μ -Oxo-bis(tribromo-pentamethylcyclopentadienyl-tantal), $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3b**), der mit zwei Molekülen CHCl_3 kristallisiert, zeigt ein zentrosymmetrisches Molekül mit einer linearen Ta–O–Ta -Brücke (Abb. 1). Das Sauerstoffatom befindet sich im Inversionszentrum. Der Abstand Ta–O entspricht mit 190,4(1) pm genau den Werten, die für das analog gebaute $[\text{Cp}^*\text{TaMe}_3]_2(\mu\text{-O})$ (190,9(7) pm [25]) und für die ebenfalls zentrosymmetrischen Dekahalogeno-oxo-ditantalat-Anionen, $[\text{X}_5\text{Ta–O–TaX}_5]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}$ 187,5(1) pm [29], $\text{X} = \text{Cl}$ 188,0(1) pm [30] und $\text{X} = \text{Br}$ 187,7(2) pm [31]) gefunden wurden. Diese Abstände Ta–O sind kürzer als die Summe

der Kovalenzradien (134 + 66 = 200 pm) und weisen somit auf Mehrfachbindungsanteile in der Ta–O–Ta-Brücke hin [vgl. 31, 32].

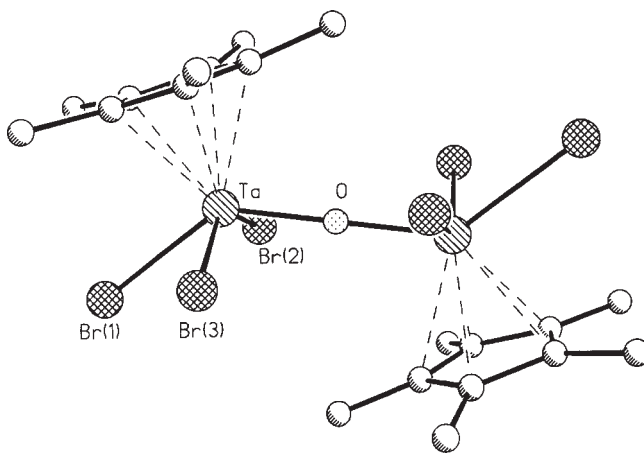


Abb. 1 Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3b**). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°): Ta–O 190,4(1), Ta–Br(2) 254,5(1), Ta–Br(3) 253,1(1), Ta–Cp*(Zentrum) 211,3; Ta–O–Ta 180,0, Cp*–Ta–O 114,1, Cp*–Ta–Br(1) 109,7, Cp*–Ta–Br(2) 108,5, Cp*–Ta–Br(3) 108,4, Br(1)–Ta–Br(2) 81,7(1), Br(1)–Ta–Br(3) 81,7(1), Br(2)–Ta–Br(3) 142,8(1), Br(1)–Ta–O 136,2(1), Br(2)–Ta–O 84,6(1), Br(3)–Ta–O 84,7(1).

Die Decarbonylierung von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) mit Brom oder Iod ist eine brauchbare synthetische Methode, die oxo-verbrückten Zweikernkomplexe $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3b**) und $[\text{Cp}^*\text{TaI}_3]_2(\mu\text{-O})$ (**3c**) in sehr guten Ausbeuten rein zu erhalten.

Wir danken den Herren Dr. K. Öfele und Dr. P. Härter (TU München, Garching) für ihre Hilfe bei der Synthese von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Experimente wurden unter Argon-Atmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten mit getrockneten und Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**1**) wurde durch reduzierende Hochdruckcarboxylierung von Cp^*TaCl_4 (**2a**) nach Literaturvorschrift [15] erhalten (Ausbeute 45–50%); die Synthese von **2a** aus $[\text{TaCl}_5]_2$ und $\text{Cp}^*\text{SnnBu}_3$ in CH_2Cl_2 ist ebenfalls eine Standardmethode [16].

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 250 Spektrometer (^1H -NMR: 250 MHz, ^{13}C -NMR: 62,86 MHz) in CDCl_3 aufgenommen; als Bezugssignale dienen die Lösungsmittelpeaks (^1H -NMR: $\delta/\text{ppm} = 7,24$; ^{13}C -NMR: $\delta/\text{ppm} = 77,0$). Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte an einem Gerät Finnigan MAT 8500 mit Elektronenstoß-Ionisa-

tion (Ionisierungsenergie 70 eV), FD-Massenspektren wurden an einem Gerät Varian MAT 311 A aufgenommen.

Kristallstrukturanalyse: Komplex **3b** wurde bei -34°C auf einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer untersucht, und die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL PLUS V. 4.2 (VMS)). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{OTa}_2 \times 2\text{CHCl}_3$ (1366,5), orangefarbenes Prisma, Kristalldimension $0,35 \times 0,25 \times 0,20$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8,745(2)$, $b = 9,283(2)$, $c = 12,178(2)$ Å, $\alpha = 74,71(3)$, $\beta = 76,84(3)$, $\gamma = 73,36(3)^\circ$; $Z = 1$; $V = 901,2(3)$ Å³; $F(000) = 514$, $\mu = 12,726$ mm⁻¹; Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator); Meßbereich (2θ) $2,0 - 55,0^\circ$; gemessene Reflexe: 4675, symmetrieunabhängige und beobachtete Reflexe: 3922 ($F_0 > 0 \times \sigma(F_0)$); verfeinerte Parameter (SHELXTL PLUS V. 4.2 (VMS)): 167; R/wR: 0,065/0,049 ($w^{-1} = \sigma^2(F_0)$); empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans); min./max. Transmissionsfaktoren: 0,2692/0,7336; alle H-Atome wurden auf berechneten Positionen gemäß dem 'riding model' mit festem, isotropen Temperaturfaktor ($U = 0,08$ Å²) verfeinert; max./min. Restelektronendichte: $3,42/-2,25$ eÅ⁻³.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) von Verbindung **3b** wurden als supplementary publication no. CCDC-134607 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Chlorierung von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (1): Tetrachloro-pentamethylcyclopentadienyl-tantal, Cp^*TaCl_4 (2a)

In eine Lösung von 0,130 g (0,30 mmol) **1** in 40 ml *n*-Hexan wurde 2 min. Chlor eingeleitet, wobei **2a** als gelber Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde 3 mal mit jeweils 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung ist bis $>200^\circ\text{C}$ beständig. Ausbeute 0,135 g (0,29 mmol, 97%). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,61$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 14,2$ und $132,9$. – EI-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 421–425 (28%, $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3^+$), 385–387 (10%, $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2^+ - 1$), 351 (10%, Cp^*TaCl^+), 135 (100%, Cp^{*+}); vgl. [16].

Bromierung von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (1): μ -Oxo-bis(tribromo-pentamethylcyclopentadienyl-tantal), $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (3b)

Eine Lösung von 1 ml (19,52 mmol) Brom wurde so lange tropfenweise zu einer Lösung von 0,428 g (1 mmol) **1** in 60 ml *n*-Hexan gegeben, bis kein oranger Niederschlag mehr ausfiel. Das Produkt **3b** wurde 5 mal mit jeweils 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. *Fp.* 198°C , Ausbeute 0,554 g (0,49 mmol, 98%). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,85$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 16,0$ und $133,8$. – EI-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 556 (98%, $\text{Cp}^*\text{TaBr}_3^+$), 492 (75%, $\text{Cp}^*\text{TaOBr}_2^+$), 475 (36%, $\text{Cp}^*\text{TaBr}_2^+$), 412 (36%, $\text{Cp}^*\text{TaOBr}^+$), 395 (23%, $\text{Cp}^*\text{TaBr}^+ - 1$), 135 (100%, Cp^{*+}).

Iodierung von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$ (1): μ -Oxo-bis(triiodo-pentamethylcyclopentadienyl-tantal), $[\text{Cp}^*\text{TaI}_3]_2(\mu\text{-O})$ (3c)

Es wurden 0,255 g (1,0 mmol) Iod (I_2) in 12 ml Toluol gelöst und diese Lösung langsam zu einer Lösung von 0,288 g

(0,67 mmol) **1** in 80 ml *n*-Hexan gegeben; dabei fiel **3c** als brauner Feststoff aus, der 5 mal mit jeweils 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Zers. oberhalb 105°C , Ausbeute 0,45 g (0,32 mmol, 95%). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,93$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12,7$ und $104,7$. – EI-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 697 (48%, $\text{Cp}^*\text{TaI}_3^+$), 586 (50%, $\text{Cp}^*\text{TaOI}_2^+$), 569 (30%, $\text{Cp}^*\text{TaI}_2^+ - 1$), 459 (100%, Cp^*TaOI^+), 441 (38%, $\text{Cp}^*\text{TaOI}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 135 (10%, Cp^{*+}). – FD-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 697 (100%, $\text{Cp}^*\text{TaI}_3^+$), 586 (65%, $\text{Cp}^*\text{TaOI}_2^+$).

Oxidation von $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ (3b): Dibromo-oxo-pentamethylcyclopentadienyl-tantal, $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{O})\text{Br}_2$ (4b)

Rühren einer Suspension von 0,151 g (0,134 mmol) **3b** in 50 ml *n*-Hexan über Nacht an Luft ergab gelbes **4b**. Läßt man **3b** als Feststoff einige Tage an Luft stehen, erhält man ebenso die bis $>200^\circ\text{C}$ beständige Verbindung **4b**. Ausbeute 0,129 g (0,262 mmol, 98%). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,39$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 13,0$ und $129,2$. – EI-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 492 (100%, $\text{Cp}^*\text{TaOBr}_2^+/\text{M}^+$), 410 (48%, $\text{Cp}^*\text{TaOBr}^+ - 2$), 357 (4%, TaOBr_2^+), 135 (20%, Cp^{*+}). – FD-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 492 (100%, $\text{Cp}^*\text{TaOBr}_2^+/\text{M}^+$).

Oxidation von $[\text{Cp}^*\text{TaI}_3]_2(\mu\text{-O})$ (3c): Diiodo-oxo-pentamethylcyclopentadienyl-tantal, $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{O})\text{I}_2$ (4c)

Rühren einer Suspension von 0,224 g (0,159 mmol) **3c** in 50 ml *n*-Hexan über Nacht an der Luft ergab hellbraunes **4c**. Läßt man **3c** als Feststoff einige Tage an Luft stehen, erhält man ebenso **4c**. *Fp.* 132°C (Zers.). Ausbeute 0,177 g (0,302 mmol, 95%). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2,23$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12,1$ und $125,1$. – EI-MS: m/e ($I_{\text{rel.}}$): 586 (61%, $\text{Cp}^*\text{TaOI}_2^+/\text{M}^+$), 458 (100%, $\text{Cp}^*\text{TaOI}^+ - 1$), 135 (5%, Cp^{*+}).

Literatur

- [1] M. Herberhold, W. Kremnitz, M. Kuhnlein, M. L. Ziegler, K. Brunn, Z. Naturforsch. **1987**, 42b, 1520
- [2] C. D. Abernethy, F. Bottomley, R. W. Day, A. Decken, D. A. Summers, R. C. Thompson, Organometallics **1999**, 18, 870
- [3] E. O. Fischer, S. Vigoureux, P. Kuzel, Chem. Ber. **1960**, 93, 701
- [4] E. O. Fischer, S. Vigoureux, Chem. Ber. **1958**, 91, 1342
- [5] H. J. de Liefde Meijer, G. J. M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **1965**, 84, 1418
- [6] S. J. Scailova, A. V. Savickij, R. J. Vlaskina, Zh. Obsch. Khim. **1966**, 36, 1059
- [7] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, H.-J. Kneuper, J. Organomet. Chem. **1987**, 319, C21
- [8] J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **1988**, 348, 369
- [9] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, J. Organomet. Chem. **1989**, 362, 321
- [10] C. Stoll, I.-P. Lorenz, H. Nöth, T. Seifert, Z. Naturforsch. **1998**, 53b, 153
- [11] F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin, P. White, Organometallics **1986**, 5, 2165
- [12] F. Bottomley, L. Sutin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1987**, 1112
- [13] C. D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, R. C. Thompson, Organometallics **1997**, 16, 1865

- [14] A. Aistars, C. Newton, T. Rübenstahl, N. M. Doherty, *Organometallics* **1997**, *16*, 1994
- [15] W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal, M. Creswick, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3558
- [16] R. D. Sanner, S. T. Carter, W. J. Bruton Jr., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 157
- [17] V. C. Gibson, J. E. Bercaw, W. J. Bruton Jr., R. D. Sanner, *Organometallics* **1986**, *5*, 976
- [18] H. Yasuda, T. Okamoto, A. Nakamura, in *Organometallic Syntheses*, Vol. 4; R. B. King and J. J. Eisch (Eds), 1988, 22
- [19] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127
- [20] H. W. Roesky, F. Schruppf, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 713
- [21] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, Y. M. Xu, F. Schruppf, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *580*, 131
- [22] M. J. Bunker, A. De Cian, M. L. H. Green, J. J. E. Moreau, N. Siganporia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2155
- [23] C. Ting, L. Messerle, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 171
- [24] C. Ting, N. C. Baenziger, L. Messerle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1133
- [25] P. Jernakoff, C. de Méric de Bellefon, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **1987**, *6*, 1362; P. Jernakoff, C. de Méric de Bellefon, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 329
- [26] V. C. Gibson, T. P. Kee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 656
- [27] V. C. Gibson, T. P. Kee, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3199
- [28] D. Kwon, M. D. Curtis, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3489
- [29] J. C. Dewan, A. J. Edwards, J. Y. Calves, J. E. Guerschais, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 978
- [30] F. A. Cotton, R. C. Najjar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1866
- [31] J. Beck, G. Bock, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 119
- [32] K. Dehnicke, H. Prinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 171

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Max Herberhold
Universität Bayreuth
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Universitätsstraße 30
D-95440 Bayreuth
FAX: Internat. code (0)921 55 2157
e-Mail: max.herberhold@uni-bayreuth.de