

durch Bestimmung ihrer Kristallstruktur als Oxoniumsalz $[(CH_3OH)_2H]BF_4$ mit molekularem Aufbau charakterisieren.

Proben der entsprechenden Zusammensetzung wurden durch Einleiten von Bortrifluorid^[2] in eine Mischung von Fluorwasserstoff und Methanol im Verhältnis 1:2 hergestellt. Einkristallzucht erfolgte auf einem Diffraktometer in beidseitig verschlossenem Teflonschlauch durch langsames Abkühlen im Kaltgasstrom auf $-50^\circ C$. Bei dieser Temperatur wurden auch die Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Sie ergaben^[3] die monokline Raumgruppe $P2_1/c$, die Gitterkonstanten $a=5.197$, $b=14.458$, $c=9.318$ Å und $\beta=94.61^\circ$, vier Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie die in Abbildung 1 wiedergegebene^[4] Atomanordnung.

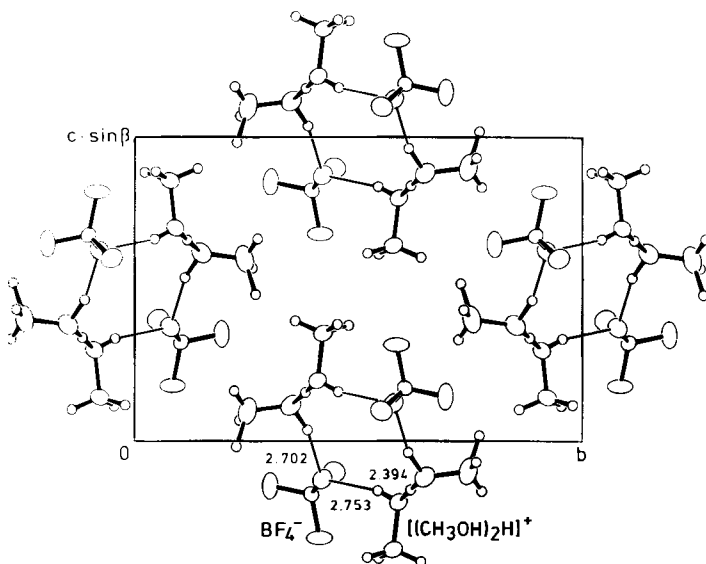


Abb. 1. Kristallstruktur von $C_2H_6O_2BF_4$ in Projektion gegen die a -Achse mit Abständen $O \cdots O$ und $O \cdots F$ der Wasserstoffbrücken in Å.

Das Säureproton verknüpft zwei Methanolmoleküle durch eine sehr kurze Wasserstoffbrücke ($O \cdots O$ -Abstand 2.394

hängigen F-Atome; sein B—F-Abstand ist mit 1.407 Å deutlich länger als die der drei anderen zwischen 1.356 und 1.365 Å.

Auch von der „Stammverbindung“ (ohne Methylsubstitution) $H_3O_2BF_4$ konnten wir Einkristalle erhalten ($F_p = -34^\circ C$) und die Struktur bestimmen. Der $O \cdots O$ -Abstand im $H_3O_2^+$ -Ion beträgt 2.412 Å; die Kationen und Anionen sind entsprechend der größeren Zahl von zur Wasserstoffbrückenbindung fähigen Protonen dreidimensional vernetzt. Es besteht keine Isotypie zu $H_3O_2ClO_4$ ^[5].

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 641]

[1] S. Pawlenko, Z. Anorg. Allg. Chem. 332, 149 (1964).

[2] Zur kürzlich bestimmten Kristallstruktur von Bortrifluorid selbst siehe D. Mootz, M. Steffen, Angew. Chem. 92, 481 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 483 (1980).

Einkristalldiffraktometer Syntax P2, mit modifizierter Kühleinrichtung LT-1; MoK_α , ω -Scan, $2\theta_{max} = 60^\circ$; 1064 signifikante Reflexe, Programmsystem E-XTL, $R = 0.066$.

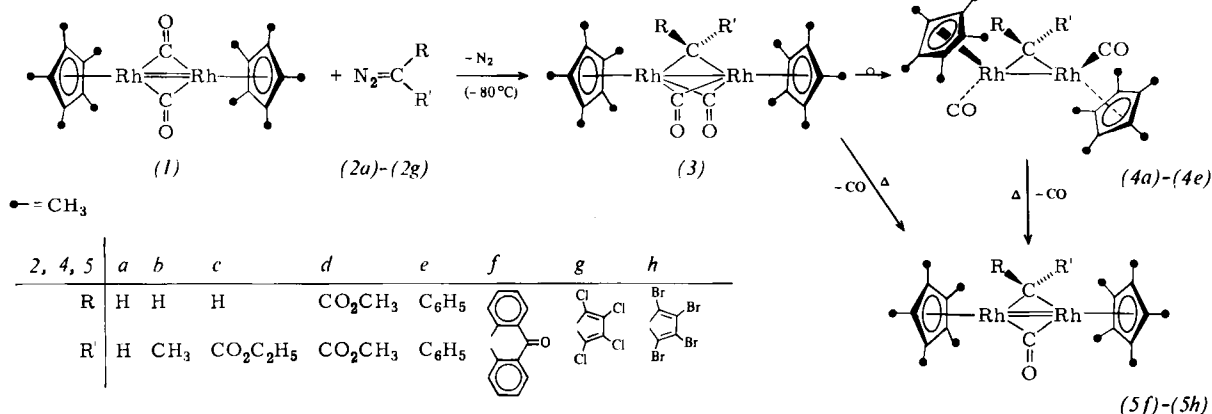
C. K. Johnson: Zeichenprogramm ORTEP II, ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. 1976.

I. Olovsson, J. Chem. Phys. 49, 1063 (1968).

Carben-Addition an reaktive Metall-Metall-Bindungen – ein einfaches Syntheseprinzip für μ -Methylen-Komplexe^[**]

von Wolfgang A. Herrmann, Christine Bauer,
Johann Plank, Willibald Kalcher, Dieter Speth
und Manfred L. Ziegler^[*]

Der Synthese des ersten μ -Methylen-Komplexes^[1a] folgte der rasche Ausbau dieser Verbindungsklasse, wobei Diazotane^[1] und Dihalogenalkane^[2] als die besten Carben-Überträger erkannt wurden^[3]. Von der sich jetzt abzeichnenden präparativen Nutzbarkeit in der Organometall-Chemie abgesehen^[4], beanspruchen μ -Methylen-Komplexe wegen ihrer Reaktionsbereitschaft gegenüber kleinen Molekülen wie H_2 und CO auch Interesse in bezug auf den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese^[2b].



Å) zum Bis(methanol)hydrogen-Kation $[(CH_3OH)_2H]^+$, das auch als ein methylsubstituiertes $H_3O_2^+$ -Ion angesehen werden kann und in einer Kristallstruktur unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet wurde. Seine beiden terminalen OH-Protonen befinden sich hier in *cis*-Stellung zueinander. Kationen dieser Art und BF_4^- -Anionen sind durch Wasserstoffbrücken $O-H \cdots F$ mit $O \cdots F$ -Abständen von 2.702 und 2.753 Å zu molekularen cyclischen Dimeren der Formeleinheit mit innerhalb 0.13 Å planaren zentrosymmetrischen O_4F_2 -Sechsringen verknüpft. Beide unabhängigen Wasserstoffbrücken beanspruchen das gleiche der vier unab-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann [*], Dipl.-Chem. Ch. Bauer, Dr. J. Plank, W. Kalcher

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. D. Speth
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Korrespondenzautor.

[**] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa Hanau, der BASF AG und der Hoechst AG unterstützt. – 15. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, P. Wülknitz, Chem. Ber., im Druck.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische und physikalische Eigenschaften der neuen μ -Methylen-Rhodium-Komplexe (4a)–(4e) sowie (5f) und (5g). Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalysen, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung sowie IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren (EI oder FD) gesichert.

Verb.	IR (νCO) [cm^{-1}] [a]	^1H -NMR (δ -Werte, 90 MHz, CDCl_3 , int. TMS, 29 °C) [b]	Farbe und Fp [c]
(4a) [d]	1933 vs., 1901 sh [KBr] 1941 vs [THF]; 1948 vs [C_5H_{12}]	1.95 [30 H, $^2J_{\text{Rh,H}} \approx 0.35$ Hz]; 5.97 [Pseudotriplett, 2 H]	Leuchtend rote Prismen; ab ca. 50 °C Dunkelfärbung, 169 °C (Zers.)
(4b)	1953 sh, 1933 vs [KBr] 1937 vs [THF]	1.98 [30 H]; 7.09 [m, 1 H; $^2J_{\text{H,H}} = 7.23$ Hz]; 2.28 [d, 3 H]	Tiefrote Prismen; 162–163 °C (Zers.)
(4c)	1974 s, 1951 vs., 1671 s [KBr] 1953 vs., 1677 w [THF]	1.91 [30 H]; 1.23 [t, 3 H, $^2J_{\text{H,H}} = 7.20$ Hz]; 4.10 [q, 2 H]; 5.78 [t, 1 H, $^2J_{\text{Rh,H}} = 1.71$ Hz]	Rote Blättchen; 148–149 °C
(4d)	1965 vs., 1925 sh, 1682 vs [KBr] 1964 vs., 1682 s [THF]	1.82 [30 H]; 3.62 [s, 6 H]	Rote, lichtbrechende Blättchen; 187–188 °C
(4e)	1938 vs [KBr]; 1941 vs [THF]	1.62 [30 H]; 6.2–7.2 [m, 10 H]	Karminrote Mikrokristalle; 145–146 °C (Zers.)
(5f)	1765 vs., 1623 s [KBr] 1778 vs., 1625 s [THF]	1.15 [30 H]; 8.37 [m, 2 H]; 7.1–7.2 [m, 6 H]	Stahlblaue Nadeln; kein Fp < 250 °C
(5g)	1796 vs [KBr]; 1795 vs [THF]	1.59	Blauschwarze, metallisch glänzende Mikrokristalle; kein Fp < 250 °C

[a] Beckman 4240: Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. [b] Die $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Signale erscheinen als Pseudosingulets; die Rh-H-Kopplungen (< 0.5 Hz) wurden nur in Ausnahmefällen exakt ermittelt. [c] Nach Umkristallisation aus *n*-Pentan (4a)–(4e) oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (5f) und (5g). [d] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CDCl_3 , int. TMS; 32 °C; $\approx 10\%$ ^{13}CO -Anreicherung): $\delta = 196.64$ [t; CO, $^1J_{\text{Rh,C}} = 44$ Hz], $\delta = 111.36$ [t; CH_2 , $^1J_{\text{Rh,C}} = 29$ Hz], $\delta = 100.06$ [s, C_5Me_5], $\delta = 10.60$ [s, CH_3]. Die Multiplizität der CO-Resonanz beweist, daß in (4a) im Gegensatz zur C_5H_5 -Verbindung [9b] ein auf der NMR-Zeitskala rascher intramolekularer CO-Austausch stattfindet (Racemisierung der chiralen Metallzentren); bei -40 °C (CD_2Cl_2) tritt nur noch ein Dublett auf ($^1J_{\text{Rh,C}} = 89.7$ Hz).

In Fortführung unserer Arbeiten über Dimetallacyclopropane^[1,4] haben wir mit dem hier exemplarisch beschriebenen Verfahren der Carben-Addition an reaktive Metall-Metall-Bindungen ein weiteres, sehr einfaches, allgemein anwendbares Syntheseprinzip gefunden: Die Diazoalkane (2a)–(2g) reagieren mit Tetrahydrofuran-(THF)-Lösungen der zweikernigen Rhodium-Verbindung (1)^[5] in quantitativen Ausbeuten zu den neuen, im festen Zustand luftstabilen, gut kristallisierenden, stickstofffreien μ -Methylen-Komplexen (4a)–(4e) oder (5f) und (5g) (Tabelle 1). Bemerkenswert ist die außerordentlich hohe Reaktivität von (1)^[6] gegenüber selbst den stabilsten Diazoalkanen, was sich an der bereits bei -80 °C schlagartig [(2a)–(2e)] oder in Minuten [(2f) und (2g)] ablaufenden N_2 -Eliminierung zu erkennen gibt. Hierbei bilden sich durch Carben-Addition an die Metall-Metall-Bindung zunächst die dreifach verbrückten μ -Methylen-Komplexe (3), die z. B. bei Verwendung von Tetrabrom-diazocyclopentadien oder 9-Diazofluoren^[7] als stabile, bei Raumtemperatur haltbare Zwischenstufen isoliert werden können, sich aber in siedendem THF zügig unter CO-Abspaltung in (5) umwandeln.

Neben der CO-Eliminierung bieten die Additionsprodukte (3) auch die Möglichkeit zur intramolekularen Öffnung der Carbonyl-Brücken: Die auf diese Weise zugänglichen Konstitutionsisomere (4a)–(4d) decarbonylieren weder thermisch noch photochemisch (THF, 66 °C, 5 h), während sich das μ -Diphenylmethylen-Derivat (4e) in einer Dunkelreaktion (THF, 25 °C) langsam in (5e) umwandelt. Die durch sukzessive Carben-Addition^[8]/CO-Eliminierung entstandenen Komplexe (5f) und (5g) weisen die auch für (1) charakteristische Struktur auf und spiegeln somit erneut die zwischen μ -Carbonyl- und μ -Methylen-Komplexen bestehende elektronische^[9a] und strukturelle^[9b] Analogie wider.

Die auffallende Abhängigkeit der Produktbildung von der Konstitution der Diazo-Vorstufen ist überwiegend sterischer Natur: Aufgrund der Raumerfüllung sämtlicher cyclischer Carben-Liganden (z. B. 9-Fluorenyliden, 10-Oxo-9,10-dihydro-9-anthryliden, Halogen-flankierte Cyclopentadienylidene) und der sperrigen Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen können sich die ausschließlich Methylen-verbrückten Spezies (4) nicht bilden. Den Beweis hierfür liefern die Molekülstrukturen der typischen Beispiele (4d) und (3h) (Abb. 1 und Tabelle 2): Während die sterisch anspruchslosen

Methoxycarbonyl-Gruppen von (4d) noch ein starkes Kippen der C_5Me_5 -Ringe gegen die Dimetallacyclopropan-Ebene

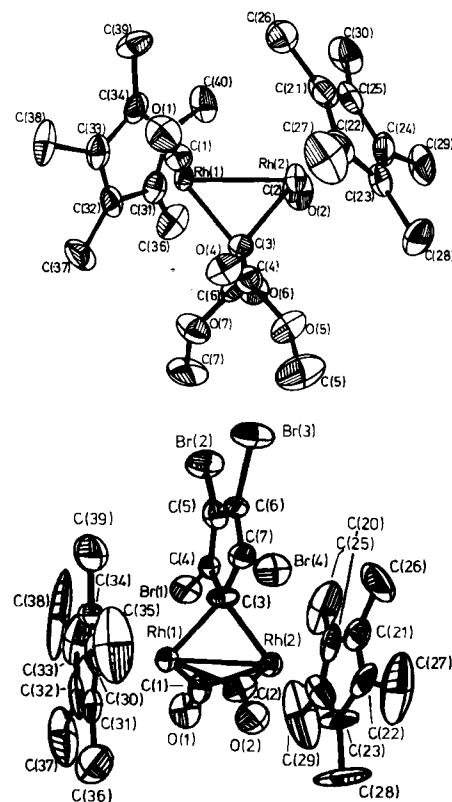


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen des μ -Bis(methoxycarbonyl)methylen-Komplexes (4d) (oben) sowie des μ -Tetrabromcyclopentadienyliden-Komplexes (3h) (unten). Maßstabgetreue Modelle zeigen, daß das starre, in den α -Positionen Bromsubstituierte, planare Fünfring-Carben von (3h) aufgrund starker sterischer Wechselwirkungen mit den CH_3 -Gruppen den Strukturtyp (4) nicht einnehmen kann. – (4d): triklin (aus *n*-Pentan/Ether), Raumgruppe C_1 -P1, $a = 939.4(5)$, $b = 1000.3(3)$, $c = 1678.0(4)$ pm; $\alpha = 75.67(2)$, $\beta = 76.86(3)$, $\gamma = 68.80(3)^\circ$, $Z = 2$; 3815 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($I > 3\sigma(I)$); LP- und Absorptionskorrektur; $2\theta \leq 60^\circ$; $R_w = 0.039$. – (3h): triklin (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$), Raumgruppe C_1 -P1, $a = 893.1(4)$, $b = 1093.8(3)$, $c = 1689.3(3)$ pm; $\alpha = 76.37(2)$, $\beta = 78.25(3)$, $\gamma = 67.08(3)^\circ$, $Z = 2$; 2377 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($I > 3\sigma(I)$); $R_w = 0.042$. Beide Strukturen wurden konventionell mit einem automatischen Syntax-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung des SHELXTL-Programms bestimmt (P3, Data General Nova 3 System).

ne tolerieren und damit die terminale CO-Koordination ermöglichen, zwingt die streng planare Tetrabromcyclopentadienyliden-Brücke in (3h) die Carbonyl-Liganden deshalb zur Verbrückung, weil sie die beiden zueinander parallelen C_5Me_5 -Liganden abstoßt. Hingegen akzeptiert der unsubstituierte C_5H_5 -Ring selbst für ausgedehnte, cyclisch-planare Carben-Liganden noch den Strukturtyp (4)^[10]. Sowohl das hier beschriebene Syntheseverfahren als auch der strukturbestimmende Einfluß der Methylene-Liganden gelten gleichermaßen für den zu (1) analogen Nitrosyl-Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\mu-NO)]_2$ ^[11].

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsparameter der μ -Methylen-Komplexe (4d) und (3h).

	(4d)	(3h)
Bindungslängen [pm]		
Rh(1)—Rh(2)	266.3(1)	261.2(2)
Rh(1)—C(3)	208.3(6)	210.3(15)
Rh(2)—C(3)	207.6(6)	211.8(11)
Rh(1)—C(1)	183.3(9)	203.4(18)
Rh(2)—C(1)	—	205.5(14)
Rh(1)—C(2)	—	202.3(14)
Rh(2)—C(2)	183.7(10)	201.1(20)
C(1)—O(1)	115.5(12)	117.7(19)
C(2)—O(2)	115.1(13)	116.8(21)
Bindungswinkel [°]		
Rh(1), C(1), O(1)	166.6(6)	138.5(9)
Rh(1), C(3), Rh(2)	79.6(2)	76.5(4)
Rh(1), C(2), Rh(2)	—	80.7(7)
Rh(1), C(1), Rh(2)	—	80.1(4)
C(4), C(3), C(7)	—	101.6(9)
C(4), C(3), C(6)	108.2(5)	—
Interplanarwinkel [°] [a]		
Cp(C20–24)/Cp(C30–34)	47.6	7.2
Cp(C30–34)/CR ₂	129.4	6.6
Cp(C20–24)/CR ₂	129.9	0.7
Cp/Rh(1), Rh(2), C(3)	55.9	90.3
Cp/Rh(1), Rh(2), C(3)	55.8	90.3
Rh(1), Rh(2), C(3)/CR ₂	82.1	90.6

[a] Die Interplanarwinkel errechnen sich aus den besten Ebenen der C_5Me_5 -Liganden, der Methylen-Brücken CR₂ [(4d): C(3), C(4), C(6); (3h): C(3–7), Br(1–4)] und aus der Rh(1), C(3), Rh(2)-Ebene. – Der streng planare Tetrabromcyclopentadienyliden-Ligand von (3h) weist alternierende C—C-Bindungslängen auf und ist demnach ein 1,3-Dien-System. – Die C_5Me_5 -Ringe schließen mit dem Rh(1), Rh(2)-Vektor Winkel von 41.2 bzw. 89.6° ein.

dienyliden-Brücke in (3h) die Carbonyl-Liganden deshalb zur Verbrückung, weil sie die beiden zueinander parallelen C_5Me_5 -Liganden abstoßt. Hingegen akzeptiert der unsubstituierte C_5H_5 -Ring selbst für ausgedehnte, cyclisch-planare Carben-Liganden noch den Strukturtyp (4)^[10]. Sowohl das hier beschriebene Syntheseverfahren als auch der strukturbestimmende Einfluß der Methylen-Liganden gelten gleichermaßen für den zu (1) analogen Nitrosyl-Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\mu-NO)]_2$ ^[11].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter O₂- und H₂O-Ausschluß (Schlenk-Technik) durchgeführt.

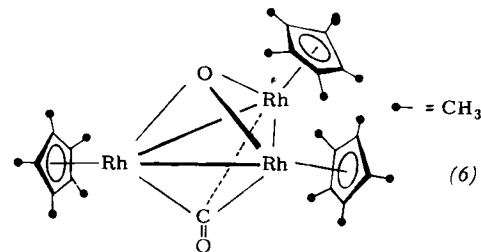
(4a): Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) (1) in 80 cm³ THF wird bei –80 °C mit 10 cm³ einer 0.2 M Lösung von CH₂N₂ in Diethylether versetzt. Die tiefblaue Lösung wird unter N₂-Entwicklung binnen 1–2 min rot. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht im Ölpumpenvakuum das Solvens ab und kristallisiert den ziegelroten Rückstand aus *n*-Pentan (–25/–80 °C) um; Ausbeute 514 mg (94%). Das luftstabile (4a) ist in allen organischen Solventien sehr gut löslich.

(5f): Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) (1) in 60 cm³ THF wird bei –80 °C tropfenweise mit einer Lösung von 110 mg (0.5 mmol) 10-Diazoanthron in 15 cm³ THF versetzt, wobei die Farbe unter CO/N₂-Entwicklung von tiefblau nach blaugrün umschlägt. Man läßt anschließend noch 30 min bei 25 °C rühren, engt im Wasserstrahlvakuum ein und chromatographiert den Rückstand an Florisil (Säule 10 × 1 cm, Wasserkühlung). Mit *n*-Pentan/Benzol (5:1) bzw. Benzol werden zuerst geringe Mengen von $[\eta^5-$

$C_5(CH_3)_5Rh(CO)_2$ bzw. (1) eluiert; (5f) erscheint in einer tiefblauen Zone (Benzol/Diethylether 5:2), deren Eluat im Vakuum eingedampft wird. Umkristallisation des Rückstands aus CH₂Cl₂/Diethylether (–80 °C) ergibt 334 mg (96%) analysenreines (5f). Es ist sehr gut löslich in CH₂Cl₂, mäßig löslich in Ether und nahezu unlöslich in Petroether.

Eingegangen am 19. September 1980,
ergänzt am 11. November 1980 [Z 693]

- [1] a) W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245 (1975); b) Übersicht: W. A. Herrmann, Angew. Chem. 90, 855 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 800 (1978); c) neuere Beispiele zitiert bei: W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] a) K. H. Theopold, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 102, 5694 (1980); b) Ch. E. Sumner, Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, ibid. 102, 1752 (1980); R. C. Brady III, R. Pettit, ibid. 102, 6181 (1980).
- [3] Ein ebenfalls allgemein anwendbares Herstellungsverfahren ist die Addition von Carben-Komplexen $L_nM=CRR'$ an Organometall-Fragmente; siehe z. B. T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 43. CH₂-Derivate sind jedoch nach diesem Verfahren bisher nicht zugänglich.
- [4] W. A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz, M. L. Ziegler, Angew. Chem. 92, 660 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 651 (1980); W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 102, 5906 (1980).
- [5] a) Die Synthese von (1) erfolgt im 6-g-Maßstab durch Umsetzung von $[\eta^5-C_5(CH_3)_5Rh(CO)_2]$ [5b] mit (CH₃)₂NO · 2H₂O [siedendes Aceton, 3 h, Ausb. 80–90%]. Bei der Säulenchromatographie des Rohprodukts an SiO₂ gelang uns daneben die Isolierung des neuartigen, dreikernigen Oxo-Komplexes (6) in 7–10% Ausbeute; tiefviolette, luftstabile Kristalle (aus CH₂Cl₂/Ether),



thermisch bis >265 °C stabil (abgeschmolzene Kapillare); vorzüglich löslich in THF, Methanol und Dimethylformamid, mäßig löslich in Acetonitril und Diethylether, nahezu unlöslich in *n*-Pentan. IR: 1661 vs, 1654 vs, 1648 s (sh) cm^{–1} [ν CO, KBr]; 1655 vs, 1649 vs, 1649 vs, 1643 vs (sh) cm^{–1} [ν CO, CH₂Cl₂]; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 33 °C, int. TMS): δ = 1.81; FD-Massenspektrum: m/e = 758 (M^+), korrekte Elementaranalyse. b) J. W. Kang, P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. 26, 393 (1971).

- [6] Die Anwendung der EAN-Regel auf (1) führt zur Formulierung einer Rh=Rh-Doppelbindung [vgl. A. Nutton, P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. 166, C21 (1979)], was eine Analogie der Carben-Additionen zur Cyclopropanierung von Alkenen nahelegt. Da jedoch über Metall-Metall-Mehrfachbindungen immer noch größte Unklarheiten bestehen und Bindungsordnungen selten eindeutig zu ermitteln sind, warnen wir vor einer Überbewertung solcher Formalismen [vgl. z. B. I. Bernal, J. D. Korp, M. G. Reiser, W. A. Herrmann, ibid. 130, 321 (1977)].
- [7] (3f), Ausbeute 100%, bildet anthrazitfarbene, metallisch glänzende, vollkommen luftstabile Nadeln (Fp = 179 °C, Zers.). IR (ν CO): 1842 vs, 1788 vs [KBr] und 1846 s, 1792 vs [THF]; ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS, 33 °C): δ = 1.36 [s, 30H], δ = 7.0–7.8 [m, 8H].
- [8] Glatte Additionen haben wir auch mit CH₂-analogen Molekülen beobachtet: So ergibt (1) mit SO₂ den tiefroten, luftstabilen Komplex $\mu-SO_2[(\eta^5-C_5(CH_3)_5)Rh(CO)_2]$ in 98% Ausbeute. IR (ν CO): 1980 vs [KBr] und 1985 vs [THF]; ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS, 29 °C): δ = 2.00 [s]; FD-Massenspektrum (aus Aceton): m/e = 596 (M^+).
- [9] a) P. Hofmann, Angew. Chem. 91, 591 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 554 (1979); vgl. A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 63, 29 (1980); b) W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, J. Organomet. Chem. 140, 73 (1977).
- [10] M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, I. Steffl, Chem. Ber. 113, 1377 (1980).
- [11] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Organomet. Chem. 204, C21 (1981); ibid., im Druck. – (4a) wurde inzwischen auch von anderen Arbeitsgruppen synthetisiert: A. D. Clauss, P. A. Dimas, J. R. Shapley, ibid. 201, C31 (1980); F. G. A. Stone et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 1171.