

Organometallphosphan-substituierte Übergangsmetallkomplexe, XXIV<sup>1)</sup>**Organoelement(IVb)-phosphan-Derivate von Octacarbonyldicobalt**

Herbert Schumann\* und Wolfgang Feldt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 10. August 1978

Octacarbonyldicobalt (1) reagiert mit  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  (2),  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$  (3),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$  (4),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{P}$  (5),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{P}$  (6) und  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]\text{P}$  (7) unter Abspaltung von zwei CO-Liganden und Bildung entsprechender Hexacarbonyldi(organoelement(IVb)-phosphan)-cobalt-Komplexe. Die Schwingungs- und Kernresonanzspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

**Organometal phosphine-substituted Transition Metal Complexes, XXIV<sup>1)</sup>****Organoelement(IVb)-phosphine Derivatives of Octacarbonyldicobalt**

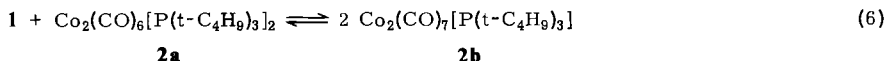
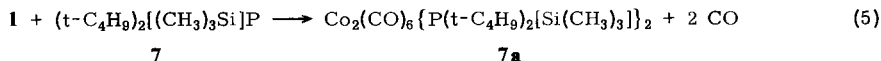
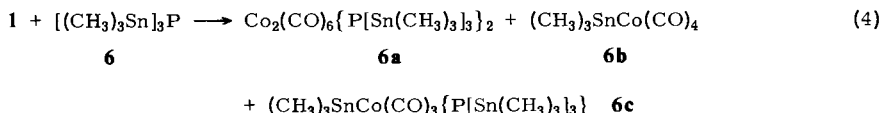
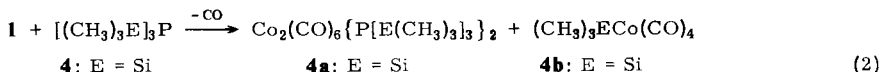
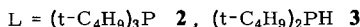
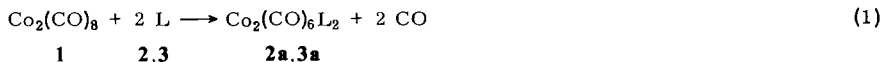
Octacarbonyldicobalt (1) reacts with  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  (2),  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$  (3),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$  (4),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{P}$  (5),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{P}$  (6), and  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]\text{P}$  (7) with displacement of two CO ligands and formation of corresponding hexacarbonyldi(organoelement(IVb)-phosphine)-cobalt complexes. The vibrational and NMR spectra of the new compounds are discussed.

Octacarbonyldicobalt (1) reagiert mit Organophosphanen bei gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenmonoxid entweder unter Valenzdisproportionierung zu ionogenen Komplexen vom Typ  $[\text{trans-L}_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  oder zu Substitutionsprodukten  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ <sup>2)</sup>. Letztere haben im festen Zustand eine CO-brückenfreie Struktur mit Co–Co-Bindung; in Lösung steht diese Struktur jedoch – wie bei 1 – im tautomeren Gleichgewicht mit Spezies, die CO-Brücken enthalten<sup>3)</sup>. Dabei wird eine Struktur bevorzugt, bei der die Phosphanliganden möglichst weit voneinander entfernt sind und sich sterisch nicht hindern<sup>4)</sup>. In diesem Zusammenhang war es nun interessant, welche Verhältnisse in den entsprechenden Komplexen mit dem wohl sterisch anspruchsvollsten Phosphanliganden, dem Tri-*tert*-butylphosphan (2) und einigen seiner metallorganischen Analoga und Derivate vorliegen würden.

**Darstellung und Eigenschaften**

Octacarbonyldicobalt (1) reagiert in Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$ , in Dioxan bei Raumtemperatur und auch in Benzol zwischen  $25$  und  $70^\circ\text{C}$  mit Tri-*tert*-butylphosphan (2) unter Abspaltung von CO und Bildung von braunrotem, unlöslichem Hexacarbonylbis(tri-*tert*-butylphosphan)dicobalt (2a) in fast quantitativen Ausbeuten. Ebenso glatt verläuft die Reaktion von 1 mit Di-*tert*-butylphosphan (3) unter Bildung des entsprechenden braunen

Komplexes **3a**. Dagegen liefert die Umsetzung von **1** mit *tert*-Butylphosphan,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PH}_2$ , kein eindeutig definierbares Reaktionsprodukt.



Einen komplexen Verlauf zeigen auch die Reaktionen von **1** mit Tris(trimethylsilyl)-phosphan (**4**), Tris(trimethylgermyl)phosphan (**5**) und Tris(trimethylstannyl)phosphan (**6**). Beim Rühren der Reaktionspartner in Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$  bilden sich braunrote Lösungen, aus denen nach einer Stunde die erwarteten Komplexe Hexacarbonylbis[tris(trimethylsilyl)phosphan]dicobalt (**4a**) (50% Ausbeute) bzw. dessen Germanium- (**5a**) (75% Ausbeute) oder Zinn-Analogon (**6a**) (70% Ausbeute) als braunrote Niederschläge ausfallen. Darüberhinaus läßt sich aus den überstehenden Lösungen auch Tetracarbonyl(trimethylsilyl)cobalt (**4b**), Tetracarbonyl(trimethylgermyl)cobalt (**5b**) bzw. Tetracarbonyl(trimethylstannyl)cobalt (**6b**) isolieren. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen dieser Nebenprodukte stehen mit Werten von 2104, 2043 und  $2009\text{ cm}^{-1}$  für **4b**, 2098, 2030 und  $2005\text{ cm}^{-1}$  für **5b** und 2084, 2021 und  $1987\text{ cm}^{-1}$  für **6b** im Einklang mit bisherigen Literaturangaben<sup>5-7</sup>). Im Falle der Reaktion von **1** mit **6** konnte als drittes Reaktionsprodukt mit Sicherheit Tricarbonyl-tris(trimethylstannyl)phosphan-trimethylstannylcobalt (**6c**) nachgewiesen werden.

Insgesamt gesehen findet demnach nicht nur eine einfache Substitution von zwei CO-Gruppen von **1** durch das jeweilige Organoelement(IVb)-phosphan statt, sondern letzteres wird auf Grund der Bildung von **4b**, **5b** und **6b** zum Teil selbst an der Element(IVb)-Phosphor-Bindung gespalten, wobei im Falle von **6b** darüberhinaus eine erneute CO-Substitution durch das Ausgangsphosphan **6** zu **6c** erfolgt. Bemühungen um die Aufklärung des Reaktionsablaufes haben gezeigt, daß **6b** und **6** in Benzol bei dessen Siedetemperatur nicht miteinander reagieren. Erst in THF und bei UV-Bestrahlung bildet sich zu 50% die Verbindung **6c**.

Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan (**7**) reagiert mit **1** glatt und ohne Nebenreaktionen unter Substitution von 2 CO-Gruppen und Bildung des Komplexes **7a** in 90proz. Ausbeute.

Die erstmals erhaltenen Komplexe **2a** bis **7a** sind alle bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre stabile Substanzen, die sich zwischen 90 und 140°C zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich mit folgender Abhängigkeit der Löslichkeit von den Liganden: **2a** = **4a** < **7a** < **5a** < **6a** < **3a**. Die Spektren sprechen klar dafür, daß es sich in allen Fällen um zweikernige, disubstituierte Cobaltkomplexe handelt und nicht um ionogene Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , wie sie häufig bei Umsetzungen von **1** mit tertiären Phosphanen entstehen<sup>2, 8, 9</sup>.

Versetzt man eine benzolische Aufschlämmung von **2a** bei Raumtemperatur mit **1**, so beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der viskosen Reaktionslösung ein neues Signal bei  $\delta = 1.36$  mit Kopplungskonstante  $^3J(\text{HP}) = 12.5$  Hz. Wie bereits vom entsprechenden tri-*n*-butylphosphan-substituierten Komplex bekannt ist<sup>10, 11</sup>), stellt sich auch hier ein Komproportionierungsgleichgewicht ein, das bei großem Überschuß von **1** ganz auf der Seite des neuen Komplexes  $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}$  (**2b**) liegt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erscheint nur ein sehr breites Signal bei  $\delta = 123.0$ .

Die Einwirkung von I<sub>2</sub> oder CS<sub>2</sub> auf **2a** bewirkt vollständige Spaltung des Komplexes. Als Spaltprodukte können  $[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PI}]^+[\text{I}]^-$  bzw.  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$  isoliert werden.

## Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren von **2a** bis **7a** in Nujol-Suspension (Tab. 1) werden in Übereinstimmung mit der Theorie die für die Punktgruppe  $D_{3d}$  oder  $C_{3v}$  geforderten 2 CO-Valenzschwingungen ( $a_{2u}$  und  $e_u$ ) gefunden. Während die Lage der Banden bei **3a**, **5a** und **6a** fast mit der für die analogen Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$  mit L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  übereinstimmt<sup>12)</sup>, sind die  $\nu\text{CO}$  bei **2a**, **4a** und **7a** um ca.  $15\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Dies kann nach unserer Meinung

Tab. 1. IR-Spektren der Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ . **2a** in CsBr, **3a** bis **7a** in Nujol, Perkin-Elmer 457, sst = sehr stark, st = stark, m = Mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, v in  $\text{cm}^{-1}$

Zuordnung	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>7a</b>
$\nu\text{CO}$	1955 m	1970 m	1958 m	1970 sst	1975 sst	1955 Sch
$\nu\text{CO}$	1928 sst	1940 sst	1928 sst	1950 st	1950 st	1930 sst
$\nu\text{CO}$ ( <sup>13</sup> C)	1910 Sch		1910 Sch			1910 Sch
	635 m	722 s	724 m	722 m	760 sst	758 s
	585 m	600 s	698 Sch	600 st	720 Sch	722 ss
	532 st	580 ss	688 s	562 Sch	564 Sch	692 Sch
	492 st	535 st	625 st	548 sst	543 sst	688 ss
	428 s	495 st	540 sst	515 m	520 sst	635 ss
	380 ss	485 Sch	492 st	492 st	502 st	584 ss
	275 s	474 m	438 st	465 st	482 sst	540 sst
		420 s	300 s	385 m	458 sst	505 sst
		305 ss		345 s	345 m	472 m
					337 m	433 ss
						315 s
						305 ss

auf sterische Einflüsse, bewirkt durch die besondere Sperrigkeit der Liganden **2** und **7** und – wenn gleich in geringerem Maße – auch des Liganden **4**, zurückgeführt werden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** und **4a** konnten wegen zu geringer Löslichkeit der Verbindungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. **3a**, **5a**, **6a** und **7a** zeigen in verdünnt benzolischer Lösung die erwarteten Dublettsignale für die Trimethylelement(IVb)-Gruppen mit im Vergleich zu den freien Liganden vergrößerten Kopplungskonstanten  $^3J(\text{HP})$ , was im Sinne einer Umhybridisierung der Phosphoratome bei der Komplexbildung zu interpretieren ist <sup>13)</sup> (Tab. 2).

Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ .  $^1\text{H}$ :  $\delta$ -Werte gegen TMS in Benzol, Varian A 60 (60 MHz);  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$ -Werte gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Bruker SXP 4-100 (40.5 MHz). Kopplungskonstanten in Hz.

Verb.	$\delta(^1\text{H})$	$^3J(\text{HP})$	$^2J(\text{H}^{117/119}\text{Sn})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$^1J(\text{P}^{117/119}\text{Sn})$
<b>3a</b>	1.18	14.5		86.6	
<b>5a</b>	0.61	6.0		–97.3	
<b>6a</b>	0.80	3.0	49.0/52.0	–161.5	312.0/347.0
<b>7a</b>	1.40 <sup>a)</sup> 0.51 <sup>b)</sup>	13.0 <sup>a)</sup> 3.5 <sup>b)</sup>			

<sup>a)</sup>  $\text{CH}_3-\text{C}-$ . – <sup>b)</sup>  $\text{CH}_3-\text{Si}$ .

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **3a**, **5a** und **6a** wurden unter Protonenentkopplung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen. Infolge des hohen Quadrupolmomentes von  $^{59}\text{Co}$  ( $I = 7/2$ ) sind die Signale stark verbreitert. In allen Fällen kommt es bei der Komplexbildung zu der erwarteten Entschirmung des Phosphors. Die Koordinationsverschiebung ist beim Zinn-Derivat **6a** am stärksten, was im Einklang mit bisherigen Untersuchungen steht <sup>14)</sup>, bisher aber noch nicht befriedigend erklärt werden kann.

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

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter sorgfältig von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  befreitem Argon ausgeführt.

*Hexacarbonylbis(tri-tert-butylphosphan)dicobalt (2a)*: Eine Lösung von 2.53 g (12.5 mmol)  $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$  (**2**) in 25 ml Benzol wird unter Rühren auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierzu wird eine Lösung von 2.1 g (6.2 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**1**) in 50 ml Benzol getropft, wobei heftige Gasentwicklung einsetzt. Nach Beendigung des Eintropfens wird noch 15 min unter Rückflußkochen gerührt. Nach dem Absitzen des braunroten kristallinen **2a** wird über eine Umkehrfritte filtriert und das in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Reaktionsprodukt mit Pentan gewaschen. Ausb. 4.0 g (95%). In Dioxan oder Benzol bei Raumtemp. werden ebenfalls 95%, in Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$  und langsamem Erwärmen auf Raumtemp. 100% Ausb. an **2a** erzielt. Zers.-P.  $135^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (690.6) Ber. C 52.18 H 7.88 Co 17.07 Gef. C 51.74 H 7.82 Co 17.01

*Hexacarbonylbis(di-tert-butylphosphan)dicobalt (3a)*: Analog aus 900 mg (6.2 mmol) **3** und 1.1 g (3.1 mmol) **1** in 60 ml Benzol bei Raumtemp. Ausb. 1.43 g (80%) braunes **3a**. Zers.-P.  $110^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (578.4) Ber. C 45.69 H 6.62 Co 20.38 Gef. C 45.26 H 6.74 Co 20.61

*Hexacarbonylbis[tris(trimethylsilyl)phosphan]dicobalt (4a)*: Eine Lösung von 2.2 g (8.6 mmol)  $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  (**4**) in 10 ml Pentan wird auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren werden 1.5 g (4.3 mmol) **1** in 70 ml Pentan langsam zugetropft. Die sich bildende braune Suspension wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei starke CO-Entwicklung eintritt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und Absitzen des braunen **4a** wird durch eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand **4a** mehrmals mit Pentan nachgewaschen. Aus der Waschlösung werden geringe Mengen an Tetracarbonyl(trimethylsilyl)cobalt (**4b**) isoliert. Ausb. an unreinem **4a**: 1.5 g (50%). Zers.-P.  $90-94^\circ\text{C}$ .

*Hexacarbonylbis[tris(trimethylgermyl)phosphan]dicobalt (5a)*: Analog **4a** aus 2.84 g (7.4 mmol) **5** und 1.26 g (3.7 mmol) **1** in 80 ml Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$ . Neben wenig **5b** entstehen 2.9 g (75%) rotbraunes **5a**. Zers.-P.  $124^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{Ge}_6\text{O}_6\text{P}_2$  (1054.1) Ber. C 27.35 H 5.16 Co 11.18 Gef. C 26.87 H 4.59 Co 10.79

*Hexacarbonylbis[tris(trimethylstannyl)phosphan]dicobalt (6a)*: Analog **4a** aus 3.1 g (6.0 mmol) **6** und 1.0 g (3.0 mmol) **1** in 80 ml Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$ . Neben sehr wenig **6b** entstehen 2.8 g (70%) schwarzrotes **6a**, Zers.-P.  $90^\circ\text{C}$ . Bei der analogen Umsetzung von 2.0 g (4 mmol) **6** mit 0.7 g (2 mmol) **1** in 60 ml Cyclohexan bei  $60^\circ\text{C}$  entstehen nur 1.6 g (40%) **6a** neben wenig **6b** und geringen Mengen einer weiteren Substanz, die sich aufgrund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums als **6c** erweist ( $\delta \text{CH}_3\text{Sn}-\text{P} = 0.40$ ,  $^3J(\text{HP}) = 3.5 \text{ Hz}$ ,  $\delta \text{CH}_3\text{Sn}-\text{Co} = 0.68$ ,  $^4J(\text{HP}) = 0.5 \text{ Hz}$ <sup>15</sup>).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_6$  (1330.7) Ber. C 21.66 H 4.09 Co 8.86 Gef. C 21.62 H 4.20 Co 9.02

*Tricarbonyl(trimethylstannyl)[tris(trimethylstannyl)phosphan]cobalt (6c)*: 2.34 g (7 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  und 3.66 g (7 mmol) **6** werden in 100 ml THF unter magnetischem Rühren mit einer Hg-Hochdrucklampe (Q 81 Hanau) bestrahlt. Die Umsetzung wird mittels der Abspaltung von CO verfolgt. Hierzu wird ein mit Wasser gefülltes Gasometer mit vorgeschaltetem Trockenrohr ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) verwendet. Nach 3 h Belichtungsdauer wird die Bestrahlung beendet. Die vorher hellgelbe Reaktionslösung hat sich braun gefärbt. Nach Abkühlen der Lösung auf  $-70^\circ\text{C}$  fällt gelbes **6c** aus, das bei  $65^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert wird. Ausb. 2.9 g (51%). Schmp.  $82^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR s. vorangehende Vorschrift. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -281.5$  gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . — IR (Pentan):  $\nu \text{CO}$  1998 und  $1925 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{CoO}_3\text{PSn}_4$  (829.2) Ber. C 21.73 H 4.38 Co 7.11 Gef. C 21.80 H 4.81 Co 7.23

*Hexacarbonylbis[di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphan]dicobalt (7a)*: Analog **4a** aus 3.5 g (16.0 mmol) **7** und 2.7 g (8.0 mmol) **1** in 110 ml Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$ . Ausb. 5.26 g (91%) weinrotes **7a**. Zers.-P.  $140^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}_2$  (722.8) Ber. C 46.53 H 7.53 Co 16.31 Gef. C 46.54 H 7.50 Co 15.88

*Heptacarbonyl(tri-tert-butylphosphan)dicobalt (2b)*: 1 g (2.9 mmol) **1** werden mit 1 g (1.5 mmol) **2a** in 50 ml Benzol 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die vom ungelösten Rückstand filtrierte Lösung zeigt folgende NMR-Signale:  $\delta \text{CH}_3 = 1.36$  (rel. TMS),  $^3J(\text{HP}) = 12.5 \text{ Hz}$ ,  $\delta^{31}\text{P} = 123.0$ , sowie im IR-Spektrum folgende  $\nu \text{CO}$ -Banden: 2078 st, 1988 st, 1935 m, sowie 2070 st, 2040 st, 2018 st, 1858 Sch und 1845 m  $[\text{CO}_2(\text{CO})_8]$ . Beim Versuch der Isolierung von **2b** aus der Benzollösung zerfällt die Verbindung unter Schwarzfärbung.

*Reaktion von 2a mit  $\text{I}_2$* : 1 g (1.5 mmol) **2a** werden in 50 ml Benzol mit 1 g (4 mmol)  $\text{I}_2$  versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Unter heftiger CO-Entwicklung entsteht ein brauner Feststoff, der  $\text{CoI}_2$  und  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PI}_2$  enthält.  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta \text{CH}_3 = 1.18$  (rel. TMS),  $^3J(\text{HP}) = 17.5 \text{ Hz}$ <sup>16</sup>.

*Reaktion von 2a mit  $\text{CS}_2$* : 1 g (1.5 mmol) **2a** werden mit 10 ml  $\text{CS}_2$  in 20 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Unter CO-Entwicklung färbt sich die braune Suspension langsam schwarz. Nach Filtrieren von Ungelöstem wird aus der benzolischen Lösung  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$  gewonnen.  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta \text{CH}_3 = 1.52$  (rel. TMS),  $^3J(\text{HP}) = 14.0 \text{ Hz}$ <sup>17</sup>.

## Literatur

- <sup>1)</sup> XXIII. Mitteil.: H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann und B. Neudert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **430**, 51 (1977).
- <sup>2)</sup> A. Sacco, *Ann. Chim. (Rome)* **43**, 495 (1953); *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.* **21**, 442 (1956); W. Hieber und W. Freyer, *Chem. Ber.* **91**, 1230 (1958).
- <sup>3)</sup> A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1135.
- <sup>4)</sup> D. J. Thornhill und A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 6.
- <sup>5)</sup> Y. L. Baay und A. G. Mac Diarmid, *Inorg. Chem.* **8**, 986 (1969).
- <sup>6)</sup> G. F. Bradley und S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 264.
- <sup>7)</sup> D. J. Patmore und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **6**, 981 (1967).
- <sup>8)</sup> J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **94**, 201 (1975).
- <sup>9)</sup> W. Hieber und W. Freyer, *Chem. Ber.* **93**, 462 (1960).
- <sup>10)</sup> P. Szabo, L. Fekete, G. Bor, Z. Nagy-Magos und L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **12**, 245 (1968).
- <sup>11)</sup> M. van Boven, N. Alemdaroglu und J. M. L. Penninger, *J. Organomet. Chem.* **84**, 65 (1975).
- <sup>12)</sup> L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, *J. Organomet. Chem.* **13**, 235 (1968).
- <sup>13)</sup> H. A. Bent, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 43 (1961).
- <sup>14)</sup> H. Schumann und M. Heisler, *Chem. Ber.* **111**, 1839 (1978).
- <sup>15)</sup> H. Schumann und W. Feldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>16)</sup> W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* **113**, C 35 (1976).
- <sup>17)</sup> W. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **100**, 692 (1967).

[295/78]