

# Übertragung eines *cyclo-E<sub>5</sub>*-Liganden (E = P, As) von einem Eisen- auf ein Ruthenium- und ein Osmium-Zentrum<sup>☆</sup>

Barbara Rink, Otto J. Scherer\* und Gotthelf Wolmershäuser<sup>1=1</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern, BRD

Eingegangen am 21. Juni 1994

**Key Words:** *cyclo-E<sub>5</sub>* ligands (E = P, As) / Transfer reaction / Iron complexes / Ruthenium complexes / Osmium complexes / Sandwich complexes

## Transfer of a *cyclo-E<sub>5</sub>* Ligand (E = P, As) from an Iron to a Ruthenium and an Osmium Center<sup>☆</sup>

The thermolysis of  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)]$  (**1**) and  $[\{\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\}_2]$  (**2**, **3**) affords by *cyclo-E<sub>5</sub>* transfer the sandwich complexes  $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-E}_5)]$  (**4a**, **b**: M = Ru, E = P, As; **4c**: M = Os, E = P). The

crystal-structure analysis of  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Os}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (**4c'**) confirms its sandwich-type structure.

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Syntheseverfahren für Komplexe mit acyclischen, cyclischen und polycyclischen  $\text{P}_n$ - oder  $\text{As}_n$ -Liganden weiß man noch wenig über deren Reaktivität<sup>[1]</sup>. Dominierend sind die Beispiele mit terminaler Koordination von 16-VE-Komplexfragmenten an das oder die nichtbindenden Elektronenpaare der Pnicogen-Atome<sup>[1]</sup>. Die Oxidation von  $\mu_3\text{-P}$ - zu  $\mu_3\text{-PO}$ -Liganden gelang beim  $[\text{Cp}_2^*\text{Ni}_2(\text{P})_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}]$ -Dreikernkomplex<sup>[2]</sup>.  $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$  kann an einem Atom des *cyclo-P<sub>3</sub>*-Liganden alkyliert werden<sup>[3]</sup>; eine P–P-Bindung des Dreirings wird dagegen z.B. bei der Umsetzung mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  gespalten<sup>[4]</sup>. Die Übertragung eines  $\text{E}_n$ -Liganden ist bislang auf den Transfer der  $\text{P}_2$ -Einheit vom  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2)]$  auf das  $[\text{W}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{py})]$ -Fragment beschränkt<sup>[5]</sup>.

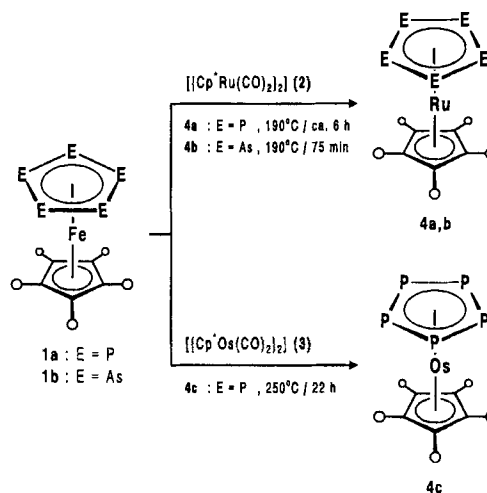
Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, daß die Sandwichkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)]$  (E = P, As) zu vielfältigen Reaktionen herangezogen werden können.

Neben der zusätzlichen terminalen Koordination<sup>[1a]</sup> gelingt auch die Aufstockung zu den kationischen<sup>[1a]</sup> und neutralen<sup>[6]</sup> „Tripeldecker“-Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{E}_5)\text{FeCp}]^+$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{E}_5)\{\text{M}(\text{CO})_3\}]$  (E = P, As; M = Cr, Mo, W) mit jeweils 30 Valenzelektronen. Ausgehend von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)]$  und geeigneten Übergangsmetall-Komplexfragmenten lassen sich ein Molekül mit  $\text{TaP}_5$ -Dewar-Benzol-Gerüst<sup>[7]</sup>, Spirocyclen mit  $\text{P}_5\text{Ir}_2$ -Bausteinen<sup>[7]</sup> und Cluster mit  $\text{Fe}_4\text{P}_9$ - oder  $\text{Fe}_3\text{P}_5$ -<sup>[8]</sup> sowie  $\text{Fe}_2\text{TaP}_5$ -Gerüsten<sup>[9]</sup> aufbauen.

Setzt man  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)]$  und  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2]$  (**2**) im Verhältnis von ca. 4:1 mehrere Stunden in siedendem Decalin um, dann erhält man als Phosphor-haltige Komplexe neben  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_2)_2]$  (**5**)<sup>[10]</sup> (16% Ausbeute)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}_5)]$  (**4a**) mit einer Ausbeute von 63% bezogen auf umgesetztes **2**. Das erstmals aus  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}]$  und  $\text{P}_4$  mit 3% Ausbeute synthetisierte **4a**<sup>[11]</sup> bildet sich mit 16% Ausbeute, wenn man **2** und  $\text{P}_4$  ca. 45 h in siedendem Decalin erhitzt. Die zu **4a** analoge (jetzt ca. 1:1-Stöchiometrie der Edukte)

*cyclo-As<sub>5</sub>*-Übertragung erfordert 75 min Decalin-Rückfluß. Das mit 20% Ausbeute erhältliche  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{As}_5)]$  (**4b**) entsteht in nur halb so guter Ausbeute bei der Cothermolysen von **2** und  $\text{As}_4$ <sup>[12]</sup>.

Schema 1. *cyclo-E<sub>5</sub>*-Übertragung (E = P, As)



Zur Übertragung des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden auf ein  $\{\text{Cp}^*\text{-Os}\}$ -Fragment sind noch drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich. Nach 22stdg. Rühren von **1a** und  $[\{\text{Cp}^*\text{-Os}(\text{CO})_2\}_2]$  (**3**) (Molverhältnis ca. 4:1) in siedendem 1-Methylnaphthalin (250°C!) kann auch das letzte fehlende Glied in der Reihe der Pentaphosphametalloce  $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (M = Fe, Ru, Os) das Osmium-Derivat **4c** mit 9% Ausbeute gewonnen werden.

## Mechanistische Aspekte

Bei Ligand-Verdrängungs-/Übertragungsreaktionen sind auch Beispiele mit carbocyclischen  $\pi$ -Liganden bekannt<sup>[13]</sup>. In einer Reihe von bemerkenswerten Veröffentlichungen<sup>[14]</sup> ist es der Arbeitsgruppe Herberich gelungen, die Bedeutung

[<sup>☆</sup>] Röntgenstrukturanalyse.

von Tripeldeckerkomplexen als Zwischenstufen bei Ringliganden-Übertragungsreaktionen anhand bestimmter Beispiele zweifelsfrei aufzuzeigen.

Überträgt man diese Befunde auf die Sandwichkomplexe **1a**, **b**, dann sollten bei der Übertragung der zum *cyclo*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden isovalenzelektronischen und isolobalen *cyclo*-E<sub>5</sub>-Einheiten (E = P, As) die paramagnetischen 31-VE-Tripeldeckerkomplexe **6** als Zwischenstufe (Übergangszustand) eine wichtige Rolle spielen.

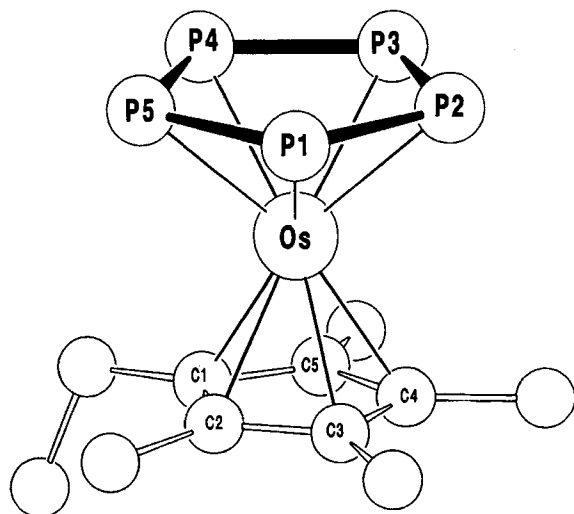
[Cp*Fe(E <sub>5</sub> )MCp*]	<b>6</b>	E	M
<b>a</b>	P	Ru	
<b>b</b>	As	Ru	
<b>c</b>	P	Os	

<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch konnte die möglicherweise kurzlebige (sehr hohe Reaktionstemperaturen!) Verbindung **6** als Zwischenstufe (möglicherweise Übergangszustand) jedoch nicht nachgewiesen werden. Als Nebenprodukte entstanden [{Cp\*Fe}<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**5**)<sup>[10]</sup> und Spuren Decamethylfulvalen (Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>[15]</sup>. Nicht detektierbar (<sup>1</sup>H-NMR) war Decamethylferrocen ([Cp<sub>2</sub>\*Fe]).

#### Kristallstruktur von [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)Os(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (**4c'**) sowie Röntgenstruktur- und NMR-Vergleichsdaten von Pentaphosphametalloenen

Abb. 1 gibt die Kristallstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder, und in Tab. 1 sind Röntgenstruktur- und NMR-Vergleichsdaten von Pentaphosphametalloenen zusammengestellt.

Abb. 1. Struktur von **4c'** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Os 2.455(4), P2–Os 2.441(4), P3–Os 2.437(4), P4–Os 2.436(4), P5–Os 2.447(4), P1–P2 2.088(6), P2–P3 2.100(7), P3–P4 2.127(7), P4–P5 2.121(7), P5–P1 2.109(6), C1–Os 2.222(10), C2–Os 2.225(9), C3–Os 2.229(10), C4–Os 2.214(10), C5–Os 2.218(11); P2–P1–P5 108.6(2), P1–P2–P3 108.6(2), P2–P3–P4 107.6(2), P3–P4–P5 107.8(2), P1–P5–P4 107.4(2)



Die Kristallstrukturanalyse weist **4c'** als einen Sandwichkomplex (Abb. 1) aus, dessen Ebenen der Fünfringliganden lediglich 0.75° von der Parallelität abweichen. Bei der nun kompletten Serie [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)M(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] [M = Fe (**1a'**)<sup>[11]</sup>,

Ru (**4a'**)<sup>[11]</sup>, Os (**4c'**)] zeigt sich, daß die Mittelwerte der in Tab. 1 aufgelisteten Bindungslängen und -winkel beim Osmium- und Ruthenium-Sandwichkomplex wegen des geringen Unterschieds im Kovalenzradius (Fe: 1.16; Ru: 1.25, Os: 1.26 Å) nahezu identisch sind. Der im *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der Pentaphosphametalloene gefundene Mittelwert von 2.10 Å für die P–P-Bindungslänge ist nur geringfügig größer als der für NaP<sub>5</sub> berechnete Wert<sup>[16]</sup> von 2.093 Å.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und δ-Werte der Pentaphosphametalloene [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)M(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (M = Fe, Ru, Os)

	<b>1a'</b> : M = Fe <sup>[11]</sup>	<b>4a'</b> : M = Ru <sup>[11]</sup>	<b>4c'</b> : M = Os
(P–P) <sup>[a]</sup>	2.10	2.10	2.11
(M–P) <sup>[a]</sup>	2.35	2.43	2.44
(M–C) <sup>[a]</sup>	2.09	2.21	2.22
(C <sub>r</sub> –C <sub>r</sub> ) <sup>[a]</sup>	1.415	1.42	1.42
M–P <sub>5</sub> (Zentr.)	1.53	1.65	1.66
M–Cp(Zentr.)	1.71	1.85	1.86
(P–P–M) <sup>[a]</sup>	63.5	64.4	64.4
(P–M–P) <sup>[a]</sup>	53.0/92.5	51.2/88.6	51.2/88.6
(C <sub>r</sub> –C <sub>r</sub> –M) <sup>[a]</sup>	70.2	71.2	71.3
(C <sub>r</sub> –M–C <sub>r</sub> ) <sup>[a]</sup>	39.6	37.5	37.4
Σ(P–P–P)	540.0	540.1	540.0
Σ(C <sub>r</sub> –C <sub>r</sub> –C <sub>r</sub> )	539.9	540.0	540.0
P <sub>5</sub> (Zentr.)–M–Cp(Zentr.)	179.0	178.3	178.1
<sup>1</sup> H-NMR <sup>[b]</sup>	1.08 (s, 15H)	1.25 (s, 15H)	1.39 (s, 15H)
<sup>31</sup> P-NMR <sup>[c]</sup>	153.0 (s)	83.8 (s)	6.5 (s)

<sup>[a]</sup> Mittelwert; C<sub>r</sub> = Ring; Zentr. = Zentrum; Cp' = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et. – <sup>[b]</sup> TMS int., [D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz (**1a**, **4a**) oder 400 MHz (**4c**); Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>. – <sup>[c]</sup> 81 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern.

Während im Eisen-Sandwichkomplex **1a'** die beiden Fünfringe annähernd gestaffelt zueinander angeordnet sind<sup>[11]</sup>, beträgt bei der Osmium-Verbindung **4c'** – in völliger Übereinstimmung mit dem Ruthenium-Analogon **4a'**<sup>[11]</sup> – die Abweichung von der idealgestaffelten Konformation 13°.

Beim Übergang vom leichtesten zum schwersten Homologen der Serie [Cp\*M(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] [M = Fe (**1a**), Ru (**4a**), Os (**4c**)] beobachtet man eine nahezu kontinuierliche Tieffeldverschiebung (Δδ ≈ 0.16 ppm) im <sup>1</sup>H- sowie eine Hochfeldverschiebung (Δδ ≈ 73 ppm) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

#### Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. – <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: Bruker AC 200 und AMX 400. – MS: Finnigan MAT 90. – Ausgangsmaterialien: **1a**<sup>[11]</sup>, **1b**<sup>[12]</sup>, **2**<sup>[17]</sup>, **3**<sup>[18]</sup>; [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)Os(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3'**) wurde analog **3** hergestellt.

**Verbesserte Synthese von 4a**: 188.2 mg (0.32 mmol) **2** und 120 mg (0.97 mmol) P<sub>4</sub> werden in 25 ml Decalin ca. 45 h (IR-Kontrolle) unter Rückfluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der braunrote Rückstand in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit ca. 2 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel II, Säule: 1.5 × 30 cm) ergibt mit Petrolether zunächst überschüssi-

ges **P<sub>4</sub>**, anschließend gelboranges **4a** mit einer Ausbeute von 39.5 mg (16%; bezogen auf **2**).

#### *cyclo-E<sub>5</sub>-Übertragungsreaktionen*

[*Cp\*Ru(η<sup>5</sup>-E<sub>5</sub>)*] {E = P (**4a**), [As (**4b**)]}: 102.0 mg (0.174 mmol) [200.0 mg (0.432 mmol)] **2** und 230.0 mg (0.665 mmol) *Cp\*FeP<sub>5</sub>* (**1a**) [200 mg (0.354 mmol) *Cp\*FeAs<sub>5</sub>* (**1b**)] werden in 18 [20] ml Decalin ca. 6 h [ca. 75 min] unter Rückfluß gerührt (nach dieser Zeit nimmt die Intensität der CO-Banden von **2** kaum mehr ab). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wird bei **4a** der Rückstand mit ca. 60 ml Petrolether extrahiert und dann säulenchromatographisch (Kieselgel II, 1.5 × 30 cm) getrennt. Petrolether eluiert zunächst Spuren von Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, es folgt eine grüne Fraktion mit **1a** (81 mg), der sich eine gelbe Fraktion mit **4a** (57 mg orangegelbe Kristalle) anschließt. Der in Petrolether zunächst schwerlösliche Rückstand wird in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit ca. 0.8 g Kieselgel II verrührt und i.Vak. zur Rieselfähigkeit getrocknet. Mit Petrolether trennt man weitere 3.1 mg **1a** sowie 15.0 mg **4a** ab (Gesamtausbe. 63% bezogen auf umgesetztes **2**). Mit Petrolether/Toluol (5:1) eluiert man eine gelbbraune Fraktion mit [{*Cp\*Fe(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>)*}]<sub>2</sub> (17 mg), mit Petrolether/Toluol (5:3) eine orangefarbene Fraktion mit **2** (16.0 mg). Im Falle von **4b** ergibt die analoge säulenchromatographische Trennung (die vorausgehende Petrolether-Extraktion entfällt hier) Spuren von Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, 120.0 mg nicht umgesetztes moosgrünes **1b**, 90.0 mg **4b** (rote Kristallnadeln; Ausb. 20% bezogen auf umgesetztes **2**) und 40.0 mg unumgesetztes **2**.

[*Cp\*Os(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)*] (**4c**): 103.1 mg (0.135 mmol) **3** und 179.6 mg (0.519 mmol) **1a** werden in 10 ml 1-Methylnaphthalin ca. 22 h unter Rückfluß (Silicon-Ölbad) gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der bräunliche Rückstand sechsmal mit jeweils 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Die grasgrüne Lösung enthält 76.1 mg des im Überschuß eingesetzten **1a**. Anschließend behandelt man den Extraktionsrückstand mit Toluol (6 × 10 ml), entfernt das Lösungsmittel i.Vak., versetzt mit 7 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.5 g Kieselgel II und trocknet zur Rieselfähigkeit. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel II, Säule: 0.6 × 25 cm) ergibt mit *n*-Hexan als Eluens nochmals 10.7 mg überschüssiges **1a**. Toluol eluiert 11.0 mg (9%, bezogen auf umgesetztes **3**) **4c**. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Eluens isoliert man 8.2 mg unumgesetztes, hellgelbes **3**.

*Herstellung von [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>R)Os(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (**4c**): R = Me; **4c'**: R = Et) aus **3** [**3'**] und **P<sub>4</sub>**: 153.2 mg (0.201 mmol) **3** [345.9 mg (0.437 mmol) **3'**] und 360 mg (2.906 mmol) [630 mg (5.085 mmol)] **P<sub>4</sub>** werden in 15 [25] ml 1-Methylnaphthalin 22 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der braune Rückstand mit *n*-Hexan (6 × 5 ml) gewaschen, um Lösungsmittelreste und Spuren von Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>–C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> abzutrennen. Der Reaktionsrückstand wird mit Toluol (6 × 15 ml) extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten gelben Lösungen i.Vak. abgezogen. Den orangegelben Rückstand löst man in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, versetzt mit 0.5 g Kieselgel II und trocknet i.Vak. bis zur Rieselfähigkeit. Die Säulenchromatographie an Kieselgel II (Säule: 0.6 × 25 cm) mit *n*-Hexan ergibt erst mit Toluol als Eluens eine schwachgelbe Fraktion mit **4c** [**4c'**]; Ausb. 3.6 mg (2%; bezogen auf **3**) [31.0 mg (7%; bezogen auf **3'**)] **4c** [**4c'**]. Umkristallisiert aus Benzol oder *n*-Hexan bildet **4c** gelbe Nadelchen [**4c'** gelborangene Würfel]. – **4c**: EI-MS 0.3 mA (35 eV, 120°C, bez. auf <sup>192</sup>Os): *m/z* (%) = 482 (100) [M<sup>+</sup>], 420 (27) [M<sup>+</sup> – P<sub>2</sub>], 254 (27) [OsP<sub>2</sub><sup>+</sup>] sowie weitere*

Peaks. **4c'**: – C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>OsP<sub>5</sub> (494.3): ber. C 26.73, H 3.47; gef. C 27.49, H 3.31.

*Kristallstrukturanalyse von 4c'*<sup>[19]</sup>: C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>OsP<sub>5</sub> (494.3): Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer; Mo-*K<sub>α</sub>*-Strahlung; Graphitmonochromator; Kristallgröße: 0.1 × 0.15 × 0.2 mm; *a* = 7.745(1), *b* = 27.041(4), *c* = 8.545(1) Å; β = 113.83(1)°; *V* = 1637.0(6) Å<sup>3</sup>; monoklin; Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*m*; *Z* = 4; ρ<sub>ber.</sub> = 2.01 g/cm<sup>3</sup>; μ = 79.04 cm<sup>–1</sup>; ω-Scan; Datensammlung von 4050 unabhängigen Reflexen bei 25°C (2 ≤ Θ ≤ 30°), davon 2134 als beobachtet eingestuft [*I* ≥ 3.0σ(*I*); *R* (*R<sub>w</sub>*) = 0.044 (0.040); empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit SHELXS-86; Strukturverfeinerung mit SHELX-76.

☆ Herrn Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] Neueste Übersichten: <sup>[1a]</sup> O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122. – <sup>[1b]</sup> M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55.
- [2] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852–854.
- [3] <sup>[3a]</sup> G. Capozzi, L. Chiti, M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1799–1800. – <sup>[3b]</sup> A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 929–930.
- [4] M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **1987**, *6*, 351–382.
- [5] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. J. Koh, *Polyhedron* **1985**, *4*, 893–895.
- [6] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054; B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1011–1016.
- [7] M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110–1112.
- [8] B. Rink, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1994**.
- [9] T. Mohr, O. J. Scherer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] A. Bjarnason, L. F. Dahl, R. E. Des Enfants II, M. E. Barr, *Organometallics* **1990**, *9*, 657–661; L. F. Dahl, M. E. Barr, *ibid.* **1991**, *10*, 3391–3996.
- [11] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938.
- [12] O. J. Scherer, C. Blath, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C15–C18; C. Blath, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [13] Übersichten: H. Werner, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1972**, *28*, 141–181; A. Z. Rubezhov, S. P. Gubin, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 347–417; A. J. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 1–28; P. E. Garrou, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 95–129.
- [14] G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hofmann, *Organometallics* **1993**, *12*, 4039–4045 und dort zit. Lit.
- [15] P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 141–152.
- [16] T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 500–501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 485–486; R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2121–2124.
- [17] N. A. Bailey, B. L. Radford, J. A. Sanderson, K. Tabatabaian, C. White, J. M. Worthington, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 343–351.
- [18] L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 269–280.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 631, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[240/94]