

DIE ISOMERIEVERHÄLTNISSE BEI METALL-KOMPLEXEN DES TYPES $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2^*$

R. D. FISCHER UND A. VOGLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

UND K. NOACK

Cyanamid European Research Institute, Genf (Schweiz)

(Eingegangen den 8. Juni 1966)

EINLEITUNG

Vor kurzem war eine gewisse Klärung von Unstimmigkeiten bei der Deutung der IR- und Raman-Spektren von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (I) sowie hinsichtlich der daraus abzuleitenden Struktur insoweit gelungen, als gezeigt werden konnte, daß in Lösung eine weniger symmetrische Molekülstruktur vorliegen muß als im Kristall¹. Aus der Invarianz des IR-Spektrums von gelösten Proben im Temperaturbereich von $+30^\circ$ bis -110° war weiter geschlossen worden, daß kein Isomeren-Gleichgewicht für das etwas schwer zu deutende Spektrum verantwortlich sein dürfte. Eine Struktur mit C_s -Symmetrie war vorgeschlagen worden, die unter der Annahme einer praktisch unterdrückten Kopplung der Brückencarbonylschwingungen mit dem beobachteten IR-Spektrum vereinbar schien.

Mittlerweile sind auch die dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ homologen Komplexe des Rutheniums und Osmiums sowie einige weitere Derivate gut zugänglich geworden^{2,3}. Es lag daher nahe, auch die IR-Spektren dieser Verbindungen genauer zu studieren, um möglicherweise aus ihnen weitere Hinweise auch auf die noch nicht eindeutig festgelegte Struktur des gelösten Eisen-Komplexes (I) zu erhalten.

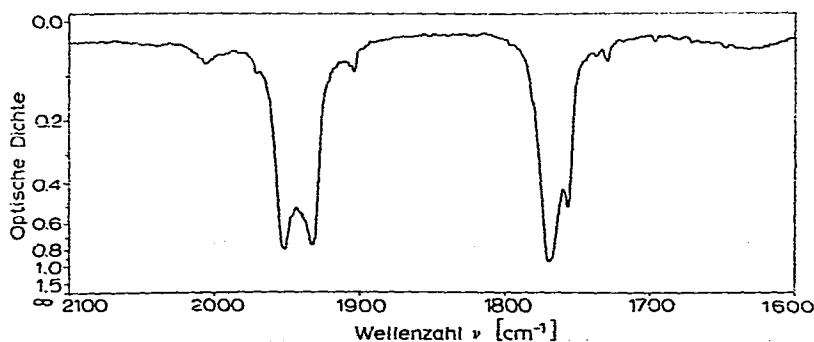


Fig. 1. Infrarotspektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$; KBr-Preßling.

* Auszugsweise von R.D.F. vorgetragen im April 1965 auf der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Mainz; vgl. *Angew. Chem.*, 77 (1965) 724, bzw. *Internat. Ed.*, 4 (1965) 700.

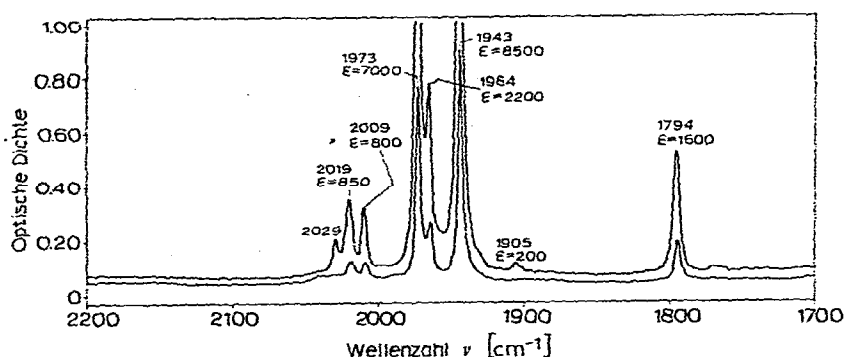


Fig. 2. Infrarotspektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$; Heptanlösung bei Raumtemperatur.

MESSERGEBNISSE

Fig. 1 zeigt das IR-Spektrum van $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ (II) im $\nu(\text{C-O})$ -Bereich aufgenommen am KBr-Preßling, und Fig. 2 zum Vergleich die Aufnahme einer Heptan-Lösung bei Raumtemperatur. Das Spektrum der KBr-Tablette stimmt praktisch in allen charakteristischen Größen (Bandenzahl und Form, Frequenzen und relative Intensitäten) mit dem des festen Fe-Komplexes (I) überein¹. In Lösung jedoch weicht das Spektrum von (II) (vgl. Tabelle 1) sehr von dem der Fe-Verbindung

TABELLE 1

IR-ABSORPTION IN LÖSUNG

Cp = Cyclopentadienyl, C_5H_5

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{C-O})$ -Frequenzen (cm^{-1})					
(I)	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2^a$	TT ^b	2005	1961		1794.5	
		HT	2015	1973	1938		
(II)	$[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2^d$	TT	2004	1960		1785	
		HT	2013	1969	1938		
(III)	$[\text{CpOs}(\text{CO})_2]_2$	c	2040	1986		1948	
		d	2025	1980		1941	
(IV)	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}^d$		1994	1969		1932	
(V)	$[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}^d$		2002	1978		1937	

^a Heptan-Lösung, PE 521. ^b TT = Tieftemperaturform; HT = Hochtemperaturform. ^c Hexan-Lösung, PE 21, LiF-Prisma. ^d CS_2 -Lösung, PE 21 LiF-Prisma.

ab. Es enthält insgesamt sechs $\nu(\text{C-O})$ -Banden, davon fünf im Absorptionsbereich endständiger CO-Gruppen und eine im typischen Brücken-CO-Gebiet. (Die Bande bei 2029 cm^{-1} wächst im Laufe der Zeit und ist daher als einem Zersetzungsprodukt zugehörig anzusprechen.) Dagegen zeigt das Spektrum von (I) nur zwei Banden von terminalen, und eine von Brücken-CO-Liganden, sofern man von einigen nur sehr schwachen, weiteren Banden vorerst absieht. Zugleich fällt auf, daß zwei der kürzer-

welligen Banden und die Brücken-CO-Absorption von (II) recht ähnliche Frequenzen und relative Intensitäten wie die drei Banden von (I) aufweisen. Andererseits besteht auch eine gewisse Ähnlichkeit der restlichen Absorptionen von (II) mit den jeweils drei Banden der offensichtlich CO-Brücken-freien Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ (IV), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ (V) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ (III) (vgl. Tabelle 1). Diese Befunde deuten darauf hin, daß (II) in Lösung aus einem Isomerengemisch bestehen könnte, von dem nur eine Komponente CO-Brücken enthält. Ganz ähnliche Verhältnisse sind bereits von Lösungen des Oktacarbonyldikobalts bekannt⁴. In analoger Weise wie dort durften wir nun auch im vorliegenden Fall von Untersuchungen des IR-Spektrums bei verschiedenen Temperaturen weitere Informationen erwarten.

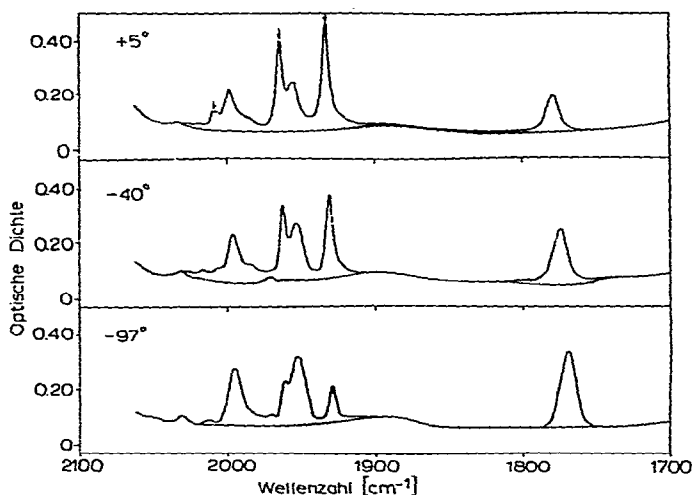


Fig. 3. Infrarotspektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$; CS_2 -Lösung; $+5^\circ$, -40° , -97° .

Fig. 3 zeigt drei Lösungsspektren (CS_2) von (II), aufgenommen bei $+5^\circ$, -40° und -97° . Es ist deutlich zu sehen, daß mit der Temperaturniedrigung wesentliche Veränderungen des Spektrums einhergehen. Alle beobachteten relativen Intensitäts- und auch Frequenzverschiebungen erweisen sich als reversibel. Die Absorptionen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: innerhalb der einen (mit einem Pfeil markierte Banden) nehmen die Absorptionsintensitäten mit sinkender Temperatur ab, während die Intensitäten von Banden der zweiten Gruppe zugleich ansteigen. Die erste Bandengruppe gehört somit offenbar einer Isomerenform an, deren relative Stabilität mit fallender Temperatur abnimmt. Sie enthält keine CO-Brücken. Der zweiten, bei tiefen Temperaturen stabileren Form sind außer der Brücken-CO-Bande auch jene beiden kürzerwelligen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Absorptionen zuzuschreiben, die praktisch unverändert ebenfalls im Lösungsspektrum von (I) erscheinen. In der "Hochtemperaturform" müssen die beiden Molekülhälften wegen des Fehlens von Carbonylbrücken allein durch eine direkte Metall-Metall-Bindung zusammengehalten werden. Ein Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht darf auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen sowie völlig negativ verlaufener EPR-Messungen an Lösungen ausgeschlossen werden².

Die überraschenden Befunde bei der Ru-Verbindung (II) veranlassten uns nun

auch zu einem neuerlichen Studium des Fe-Komplexes (I). Bereits zuvor¹ hatten wir drei sehr schwache, damals unerklärbare Absorptionen im $\nu(\text{C-O})$ -Gebiet bei 2015, 1973 und 1938 cm^{-1} beobachtet (vgl. das Spektrum in Fig. 1 von Ref. 1). Überraschenderweise fallen nun gerade diese drei Banden fast völlig mit denen der brückenlosen Form von (II) (vgl. Tabelle 1) zusammen. Somit liegt die Vermutung nahe, daß auch in der Fe-Verbindung ein geringer Anteil eines brückenlosen Isomeren mit der verbrückten Form im Gleichgewicht vorliegt. Da die drei zusätzlichen Banden jedoch auch in hochkonzentrierten Lösungen nur sehr intensitätsschwach bleiben (mit molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von ca. 100, gegenüber $\epsilon \approx 8000$ im Fall der "starken" Banden), konnten die in Ref. 1 beschriebenen Messungen bei relativ tiefen Temperaturen keine Auskunft über ein solches Gleichgewicht geben. Wegen der geringen Löslichkeit der Substanz bei niedrigen Temperaturen waren die hier erreichten Konzentrationen viel zu klein, um die schwachen Banden genauer beobachten zu können. Auch sollte gerade der Anteil der unverbrückten "Hochtemperaturform" bei tiefen Temperaturen weit zurückgedrängt sein.

Indessen konnten wir nun beim Aufheizen einer nahezu gesättigten Lösung von (I) in Nonan bis auf ca. 100° feststellen, daß die Bande bei 1938 cm^{-1} reversibel bis auf etwa des Doppelte ihrer Intensität bei Raumtemperatur anwächst. Die beiden weiteren schwachen Banden liegen zu dicht neben den sehr intensiven Banden der verbrückten Form, so daß ihre Intensitätsänderungen mit steigender Temperatur nicht mehr deutlich genug verfolgt werden konnten. Die klare Analogie aller Beobachtungen an der Fe-Verbindung mit denen am besser überschaubaren Spektrum des Ru-Homologen, sowie insbesondere die eindeutig temperaturabhängige Absorptionsintensität bei 1938 cm^{-1} , sollten für die sichere Annahme ausreichen, daß tatsächlich bereits in der Fe-Verbindung geringe Anteile einer unverbrückten Isomerenform mit der verbrückten Form im Gleichgewicht stehen. Aus den Extinktionskoeffizienten läßt sich ein ungefährender Anteil von etwas unter einem Prozent der brückenlosen Form abschätzen.

Die Existenz des interessanten Isomeren-Gleichgewichts in Lösungen sowohl der Ru-, als auch der Fe-Verbindung liefert zugleich einige neue Aspekte zur Diskussion der nunmehr nicht allein auf (I) beschränkten, *verbrückten* Isomerenform. Insbesondere wäre denkbar, daß die *unverbrückte* Form im Fall einer praktisch freien Drehbarkeit um die Metall-Metall-Bindung eine Art Mittlerrolle zwischen *cis*- und *trans*-Strukturen spielen könnte.

DISKUSSION DER MÖGLICHEN STRUKTUREN ALLER INSGESAMT AUFTRETENDEN ISOMERENFORMEN

1. Strukturen im festen Zustand

Von der Fe- und der Ru-Verbindung, (I) und (II), sind die Röntgenstrukturen bekannt^{5,6}. Im Kristall besitzen beide Komplexe die gleiche zentrosymmetrische Molekülstruktur. A. Cotton und Mitarbeiter haben bereits gezeigt, daß das IR-Spektrum von festem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit diesem Molekülbau vereinbar ist⁷.

Das Festkörperspektrum des Ru-Komplexes (II) ist fast identisch mit dem der Fe-Verbindung (I), so daß dieselben Argumente für (II) wie für (I) gelten. Wie bei (I) beobachtet man übrigens auch bei (II) interessante Unterschiede zwischen dem Spektrum einer frisch gepreßten und einer durch längeres Liegenlassen "gealterten"

KBr-Tablette¹. Frisch gepreßte, meist klare Tabletten zeigen ein der Lösung ähnliches Spektrum. Meist werden die KBr-Tabletten mehr oder weniger schnell trübe und zeigen dann das für den Festkörper (auch Nujolpaste) charakteristische Spektrum. Demnach bilden (I) und (II) nur in völlig rekristallisiertem KBr ihre eigentlichen "Festkörper-Konfiguration" aus; die während des Tabletten-Pressens vorliegende quasi-flüssige KBr-Phase verhält sich dem Komplex gegenüber offenbar wie ein echtes Lösungsmittel, ohne jedoch zu dem beschriebenen Isomerengleichgewicht Anlaß zu geben.

Die Festkörperspektren der Komplexe (III), (IV) und (V) zeigen keinerlei Absorptionen im Brücken-CO-Bereich. Die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ (V) weist in Nujol und KBr nur zwei $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden auf (vgl. Fig. 4a); hier schließen wir daher auf das Vorliegen der gleichfalls zentrosymmetrischen C_{2h} -Konfiguration B. Auf gewisse Besonderheiten deuten indessen die Nujol- und KBr-Spektren des homologen Fe-Komplexes (IV) hin (Fig. 4b): Am Ort der kürzerwelligen Bande von

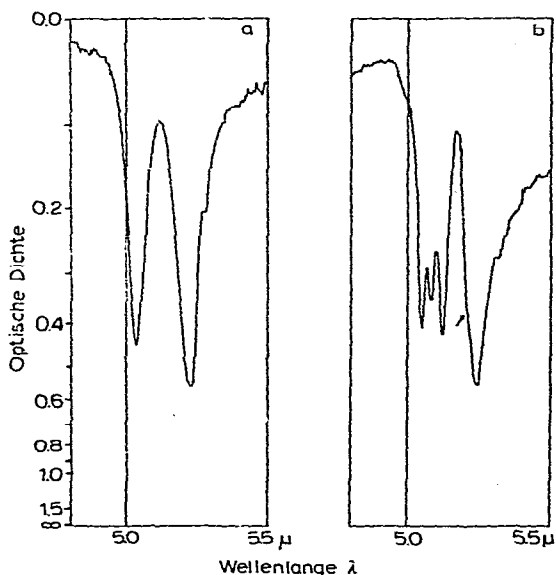


Fig. 4a. Infrarotspektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$; Fig. 4b. desgl. von $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ (in Nujol).

(V) erscheinen hier drei scharfe Absorptionen, und auch die längerwellige Bande enthält eine schwach angedeutete Schulter (Pfeil). Ob diese Bandenaufspaltungen auf intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallgitter oder auf besondere Molekülkonfigurationen zurückzuführen sind, dürfte erst nach Kenntnis der Kristallstruktur zu entscheiden sein.

Die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ (III) zeigt im wesentlichen wieder nur zwei Absorptionen terminaler CO-Liganden wie Komplex (V). Die Annahme des Strukturtyps B liegt gleichfalls nahe; allerdings ließen sich hier die Bandenflanken nicht ganz frei von Schultern erhalten, so daß das Vorliegen von Struktur B nicht eindeutig erwiesen ist. Eine Röntgenstrukturuntersuchung von (III) ist im Gange⁶.

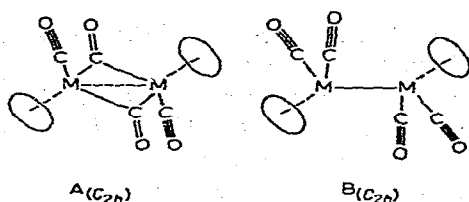


TABELLE 2

IR-ABSORPTION EINIGER FESTER PROBEN^a

Nr.	Verbindung	$\nu(C-O)$ -Frequenzen (cm^{-1})				Phase
(I)	$[CpFe(CO)_2]_2$	1958	1936	1771	1757	KBr ^b
(II)	$[CpRu(CO)_2]_2$	1957	1940	1773	1761	KBr ^b
(III)	$[CpOs(CO)_2]_2$	1972 1971		$\sim 1927br$ $\sim 1927br$		KBr Nujol
(V)	$[CpRu(CO)_2]_2Hg$	1986 1984		1912 1914		KBr Nujol
(IV)	$[CpFe(CO)_2]_2Hg$	1978 1967 1951		1916sh 1907		} Nujol

^a Cp = Cyclopentadienyl, C_5H_5 ; br = breit; sh = Schulter. ^b Gealterte KBr-Tablette.

2. Strukturen in Lösung

(a) *Unverbrückte Isomere.* Die wahrscheinlichste räumliche Anordnung dieser allein durch eine direkte M-M-Bindung zusammengehaltenen Isomerenform läßt sich relativ leicht eindeutig ermitteln: Die in Lösung gemessenen Dipolmomente aller drei homologen Komplexe $[C_5H_5M(CO)_2]_2$ (vgl. Tabelle 3) liegen durchweg hoch genug, um selbst bei Berücksichtigung von mitunter recht hohen Anteilen der Atom-polarisation noch auf das Vorliegen von nicht zentrosymmetrischen Molekülen

TABELLE 3

DIPOLMOMENTE IN LÖSUNG

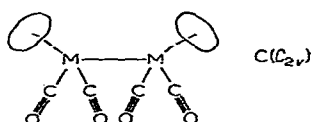
Verbindung	Dipolmoment (D)	Literatur
(I)	2.37 ± 0.05^a , 3.10 ± 0.1^b	9 bzw. 8
(II)	2.75 ± 0.12^b	9
(III)	2.58 ± 0.11^b	9

^a In Cyclohexan. ^b In Benzol.

schließen zu lassen. Diese Feststellung gilt gleichermaßen für die Os-Verbindung (III), bei der kein Anteil von einer unverbrückten Form festgestellt werden kann, wie auch für die Fe-Verbindung (I), die mit mindestens 99% als verbrückte Form im Gleichgewicht vorliegt. Auch die unverbrückte Form des Ru-Komplexes, die in CS_2 -Lösung bei Raumtemperatur zu etwa gleichem Anteil wie die verbrückte auftritt, muß einen

gewissen Beitrag zum effektiven Gesamt-Dipolmoment des Gemisches leisten, da andernfalls das Moment der verbrückten Form des Ru-Komplexes rund doppelt so hoch wie das des homologen Fe-Isomeren ausfallen würde.

Nur mit einem nicht-zentrosymmetrischen Bau ist auch das Erscheinen von jeweils drei $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen terminaler CO-Gruppen vereinbar. Die einzig sinnvolle Molekülanordnung, für die genau drei Absorptionen zu erwarten sind, hat praktisch nur die *cis*-Konfiguration C der im Fall von (V) wohl im Festkörper vorliegenden C_{2h} -Struktur B. Sowohl in B, als auch in C müssen somit alle vier CO-Liganden als äquivalent angesehen werden.



Wie bereits erwähnt (vgl. Tabelle 1), sind in Lösung auch die $\nu(\text{C-O})$ -Spektren der merkuriierten Derivate $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ und Ru) nahezu identisch mit denen der direkt durch M-M-Bindungen zusammengehaltenen Stammsubstanzen. Man darf hieraus also einmal schließen, daß die über ein Hg-Atom verbrückten Komplexe in Lösung ebenfalls den C_{2v} -Strukturtyp C bevorzugen. Andererseits liefert die Analogie der Spektren auch eine unabhängige Bestätigung unserer Strukturannahmen und für eine sinnvolle Bandenzuordnung im Fall der völlig unverbrückten Komponenten von (I) und (II).

Es erscheint noch bemerkenswert, daß sich auch einige analoge, kationische Komplexsysteme $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2\text{X}\}^+$ in ihrem spektroskopischen und damit sehr wahrscheinlich auch in ihrem strukturellen Verhalten eng an das der hier besprochenen Verbindungen anschließen (vgl. Tabelle 4). Sämtliche CO-Absorptionen dieser

TABELLE 4

IR-ABSORPTIONEN EINIGER KATIONISCHER KOMPLEXE* $\{[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2\text{X}\}^+$

Komplex	CO-Frequenzen (cm^{-1})	Lösungsm.	Lit.
$\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{H}\}_2\text{SO}_4$	2068 ms 2045 ss 2022 ss	konz. H_2SO_4	10
$\{[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2\text{H}\}_2\text{SO}_4$	2070 ms 2049 ss 2020 ss	konz. H_2SO_4	
$\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}[\text{PF}_6]$	2062 ss 2049 ms 2012 s	Aceton	11
$\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{Br}\}[\text{BF}_4]$	2079 s 2066 s 2024 s	Nitrobenzol	11
$\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{Cl}\}[\text{BF}_4]$	2083 ssh 2058 s 2008 s	Aceton	11

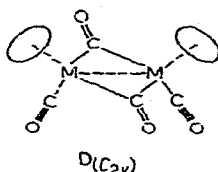
* Cp = Cyclopentadienyl, C_5H_5 ; ss = sehr stark, s = stark, ms = mittelstark, sh = Schulter.

Kation-Komplexe erfahren lediglich die übliche Verschiebung nach höheren Wellenzahlen. Ob hier streng lineare oder gewinkelte M-X-M-Anordnungen vorliegen, ist allerdings aus den CO-Spektren allein nicht zu ersehen.

(b) *Die CO-verbrückte Form.* Unter strenger Wahrung sämtlicher Symmetrieregeln läßt sich keine brauchbare Molekülstruktur mit zwei terminalen und zwei Brücken-CO-Gruppen konstruieren, mit der das tatsächlich gefundene $\nu(\text{C-O})$ -Spektrum exakt vereinbar wäre. Das Auftreten von nur *einer* scharfen Brücken-CO-Absorption bei den verbrückten Isomeren des Fe- und des Ru-Kom-

plexes zwingt uns somit zu gewissen *Näherungsannahmen* bezüglich der internen Schwingungskopplungs-Verhältnisse.

Zunächst könnten wir Struktur D formulieren, für die wir strenge Koplanarität der beiden CO-Brücken fordern wollen. Hier läßt sich grundsätzlich das schon



mehrfach bewährte "Prinzip der lokalen Symmetrie" anwenden. Die Vernachlässigung der gegenseitigen Kopplung von terminalen und Brücken-CO-Schwingungen führt dann, wie in Tabelle 5 angegeben, auf die auch experimentell gefundene Banden-

TABELLE 5

AUSWAHLREGELN DER INFRAROTAKTIVEN CARBONYL-SCHWINGUNGEN

Vereinfachung (a): Separation nach lokalen Symmetrien der terminalen und der Brücken-CO-Schwingungen.

Vereinfachung (b): Vernachlässigung der Kopplung zwischen den CO-Brücken.

Strukturform	strenge Symmetrie	Exakte Erwartung für terminale Brücken-CO-Lig.	Erwartung nach Vereinfachung (a)	Erwartung nach Vereinfachung (a) + (b)
A	C_{2h}	A_u	B_u	
B	C_{2h}	$A_u + B_u$		
C	C_{2v}	$A_1 + B_1 + B_2$		
D	C_{2v}	$A_1 + B_2$	$A_1 + B_2$	B_u
E1	C_s	$2A'$	$A' + A''$	$2A'$ B_1
E2	C_{2v}	$A_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$ B_1
E3	C_{2v}	$A_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$ B_1

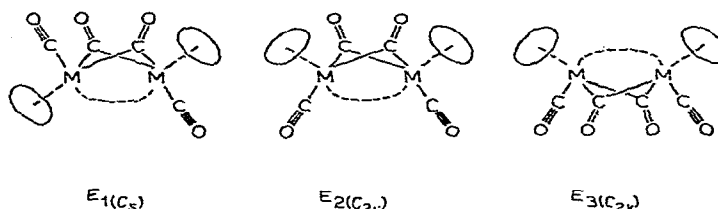
zahl*. Anders ausgedrückt: bei den sich genau gegenüberliegenden Brückencarbonylen führt nur deren asymmetrische Schwingung (B_2 oder B_u) zu einer Dipolmomentänderung, während bei der symmetrischen Schwingung (A_1 oder B_g) keine Dipolmomentänderung eintritt und sie daher infrarot inaktiv ist.

Eine weitere Möglichkeit bestünde in einer Preisgabe der CO-Brücken-Koplanarität. So zeigt etwa das Lösungs-Spektrum von $Co_2(CO)_8$, daß bei einem Knickwinkel¹² von ca. 120° eine Bandenaufspaltung von (in Hexan) nur 9 cm^{-1} zustandekommt⁴. Falls wir im vorliegenden Fall einen noch erheblich dichter bei 180° gelegenen Knickwinkel annehmen dürften, könnten sich gegebenenfalls sowohl die Bandenaufspaltung als auch das Intensitätsverhältnis: $I_s[\text{sym. } \nu(C-O)\text{-Brücke}]/$

* Leider läßt sich die Anwendbarkeit des "Prinzips der lokalen Symmetrie" gewöhnlich erst *a posteriori* auf Grund anderweitiger Strukturuntersuchungen rechtfertigen. Im hier vorliegenden Fall handelt es sich um eine versuchsweise Anwendung dieses Prinzips zur Deutung des sonst schwer verständlichen Spektrums.

I_a [asym. $\nu(\text{C-O})$ -Brücke] noch weiter verringern. Es wäre somit denkbar, daß die Bande der sym. $\nu(\text{C-O})$ -Brückenschwingung bei entsprechend schwacher Kopplung und geringer Knickung in einer Flanke der weitaus intensiveren asym. Schwingung "verlorengehe".

Im Fall nicht-koplanarer CO-Brücken kommen grundsätzlich die drei Strukturen E1-E3 in Frage. Ein notwendiges gemeinsames Strukturelement dieser drei

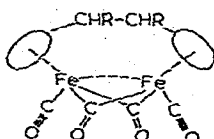


Formen ist eine direkte, jedoch nicht mehr lineare M-M-Bindung ("Bananenbindung"), wie sie bereits bei mehreren anderen Carbonylkomplexen als sicher nachgewiesen gelten darf^{12,13}. Während Struktur D als die eigentliche *cis*-Form der zentrosymmetrischen Festkörperstruktur A aufzufassen ist, leitet sich E1 von dieser durch Abknicken der CO-Brücken ab. Die Strukturen E2 und E3 entstehen formal aus D, ebenfalls bei Aufgabe der CO-Brücken-Koplanarität. Auf Grund der großen Ähnlichkeit der drei Strukturen D, E2 und E3 kommt für eine Diskussion praktisch nur die Alternative zwischen ihnen und Struktur E1 näher in Betracht.

Form E1 enthält als einzige zwei unterschiedlich koordinierte Zentralatome und somit auch je zwei nicht völlig identische, terminale CO- bzw. C_5H_5 -Liganden. Die Unterschiede sollten für beide Ligandenpaare um so deutlicher hervortreten, je stärker der CO-Brücken-Knickwinkel von 180° abweicht. Da (I) und (II) jeweils nur ein einziges, scharfes ^1H -NMR-Signal liefern, scheinen jedoch eher zwei äquivalente Ringe vorzuliegen. Allerdings ist wegen der starken Kopplung der Ringprotonen unter einander die chemische Verschiebung ziemlich unempfindlich gegenüber Umgebungseinflüssen. Der Abstand der beiden terminalen CO-Banden von (I) beträgt bei einem Intensitätsverhältnis von 1:2.03 (in C_2Cl_4) bereits 44 cm^{-1} . Unter Zugrundelegung der Struktur C1 würde diese große Wellenzahl-Differenz zusammen mit der beachtlich starken IR-Aktivität beider terminalen Schwingungen jedoch weder mit der Beobachtung nur einer Brücken-Absorption, noch mit dem NMR-Befund gut in Einklang stehen.

Während für Struktur E1 bisher noch kein denkbare Vorbild existiert, konnten Mills und Mitarbeiter kürzlich zeigen, daß die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{CNC}_6\text{H}_5$ ¹⁴ eine am ehesten der Form E3 vergleichbare Molekülstruktur besitzt⁶. Darin ist lediglich eine CO-Brückenposition durch eine Isonitril-Brücke ersetzt. Der Knickwinkel der Brücken ist mit 166° in der Tat größer als bei $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen von gelöstem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ in ihrer verbrückten Isomerenform (vgl. Tabelle 1) liegen bei recht ähnlichen Frequenzen¹⁴ wie die am KJ-Preßling erhaltenen Banden des Isonitril-Komplexes: 2004, 1949 und 1795 cm^{-1} .

Ferner haben Weiss und Mitarbeiter⁸ die Verbindung (VI) mit $\text{R} = \text{H}$ beschrieben, die sicher nur eine D bzw. E2 oder E3 analoge Struktur besitzen kann.



Leider sind hier nur die $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen eines KBr-Preßlings ohne Intensitätsangaben bekannt: 1976, 1961, 1919 und 1770 cm^{-1} . Diese Daten sind für weitere Vergleiche zu unvollständig.

Etwas näher befaßt haben sich King und Bisnette²⁵ mit der Struktur der verwandten Verbindung (VII) mit $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen dieses nur als Aufschlammung in Halogenkohlenwasserstoff-Öl untersuchten Komplexes liegen bei 2000 s, 1984 s, 1937 s, 1778 s und 1768 s cm^{-1} . Die Beobachtung dreier terminaler und zweier Brücken-CO-Banden ließe wiederum an das Vorliegen von Isomeren denken.

Schließlich konnte Hayter bei Phosphin- und Arsin-verbrückten Komplexen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{ZX}_2)(\text{CO})]_2$ ($\text{X} = \text{Methyl, Phenyl}$; $\text{Z} = \text{P, As}$) die beiden—im Fall planarer Fe_2Z_2 -Ringe—den Strukturen A und D entsprechenden *trans*- und *cis*-Formen getrennt isolieren und ihre Konfigurationen NMR-spektroskopisch eindeutig identifizieren¹⁵. Überraschenderweise zeigen von den drei untersuchten *cis-trans*-Isomeren-Paaren auch die *cis*-Verbindungen in CS_2 -Lösung nur eine Absorptionsbande endständiger CO-Gruppen. Hier stehen sich die beiden CO-Gruppen entweder streng parallel gegenüber, oder aber ihre gegenseitige Schwingungskopplung ist vernachlässigbar klein.

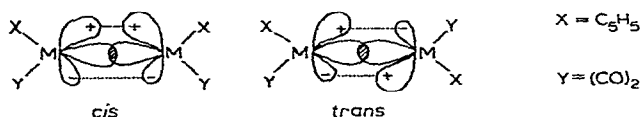
Vom Standpunkt einer sehr raschen, intramolekularen Isomeren-Umwandlung in Lösung wäre wiederum Form E3 optimal. Man kann sich leicht vorstellen, daß hierzu die zwei CO-Brücken nur je eine Bindung zu einem der beiden Metallatome zu lösen und anschließend um relativ kleine Winkel in ihre neuen terminalen Positionen einzuschwenken brauchten. ^1H -NMR-Messungen an Lösungen des Ru-Komplexes haben ergeben, daß bis -80° keinerlei Aufspaltung des einzigen hier auftretenden Signals zu finden ist. Die Isomerisierungs-Reaktion besitzt daher eine möglicherweise nur kleine Aktivierungsschwelle.

Obwohl jetzt also Struktur E3 als vorläufiger Favorit gelten kann, scheint uns die Diskussion um die endgültige Struktur der verbrückten Form dennoch nicht völlig abgeschlossen. Leider liefern die gemessenen Dipolmomente angesichts der recht hohen Atompolarisations-Anteile kaum nähere Informationen über die Strukturen als die Möglichkeit, das Vorliegen eines Symmetriezentrums auszuschließen. Nach Messungen von Beck¹⁶ bzw. Lindner⁹ weisen selbst in Lösung eindeutig zentrosymmetrisch gebaute Verbindungen wie $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) effektive Dipolmomente zwischen 0.90 und 1.80 Debye auf. Indessen könnten genauere Auswertungen von IR-Absorptionsintensitäten sowie der sauberen Raman-Spektren möglicherweise noch neue Interpretationshilfen beisteuern.

ZUR URSACHE FÜR DAS AUFTRETEN VON *cis*-STRUKTUREN

Wie die obigen Beobachtungen zeigen, werden innerhalb des Kristallverbandes praktisch immer die hochsymmetrischen *trans*-Strukturen stabilisiert, während die

gleichen Verbindungen sogar in unpolaren Lösungsmitteln—d.h. als praktisch freie Moleküle—überraschenderweise die entsprechenden *cis*-Konfigurationen* bevorzugen. Dieses anomale Verhalten dürfte letztlich wohl nur valenztheoretisch zu begründen sein. Insbesondere liegt die Annahme nahe, die unbedingt erforderliche, direkte M–M-Bindung brauche hier nicht notwendigerweise aus einer reinen, völlig rotationssymmetrischen σ -Bindung zu bestehen. Wegen der Verschiedenheit der Koordinationspartner oberhalb und unterhalb der Brücken-CO-Ebene von Struktur D sollte man allerdings erwarten, daß diese Ebene für zusätzliche π - oder δ -Anteile an der M–M-Bindung zwar als eine Knotenebene, aber nicht mehr streng als Spiegelebene gelten kann. Für π - und δ -Anteile senkrecht zu dieser Ebene können wir den Sachverhalt schematisch folgendermaßen andeuten:



Die freie *cis*-Form könnte hierbei auf Grund ihrer besseren d_π - d_π - bzw. d_δ - d_δ -Überlappingsbedingungen energetisch ein wenig gegenüber der *trans*-Form begünstigt werden. Wären die hier betrachteten nicht-rotationssymmetrischen Metall-Orbitals ausschließlich nicht- bzw. antibindender Natur, so sollte durch ihre gegenseitige Abstoßung umgekehrt die *trans*-Konfiguration stabilisiert werden. Angesichts der leichten und quantitativen *trans-cis*-Umwandlung beim Lösen bzw. Auskristallisieren der Komplexe dürfte allerdings die Energiedifferenz zwischen der *cis*- und der *trans*-Form, bzw. die Aktivierungsenergie für die Umwandlung nur klein sein.

Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang die bereits erwähnte Beobachtung, daß auch einige Verbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2\text{X}$ ohne eine direkte M–M-Bindung in Lösung gleichfalls *cis*-konfiguriert auftreten. Beispiele: $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ (vgl. Tabelle 1); die Kationen $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{H}\}^+$, $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{H}\}^+$, $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\}^+$ ($X = \text{Cl}$, Br oder J , vgl. Tabelle 4). Alle diese Komplexe zeigen in Lösung ein für den nichtverbrückten Strukturtyp B charakteristisches $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Spektrum. Im Fall des protonierten Komplexes wäre zwar denkbar, daß die π - bzw. δ -Bindungsanteile beider Metallatome das Proton quasi "umhüllten" und daß damit die direkte M–M-Bindung teilweise noch erhalten bliebe. In den übrigen genannten Komplexen könnten sich die Halogen- bzw. Hg-Atome mit ihren entsprechenden p -Funktionen an den π -Bindungen zum Metall beteiligen.

Hierzu erscheint bemerkenswert, daß eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2]_2\text{O}$ einen ganz dem Strukturtyp B analogen Molekülbau mit völlig linearer Ti–O–Ti-Anordnung ergeben hat¹⁸. Aus dem Auftreten dieser seltenen, linearen Sauerstoff-Brücke ist auch bereits früher gefolgert worden, daß beträchtliche d_π - p_π -Anteile zu den Ti–O-Bindungen beitragen sollten. Demnach wäre auch bei den hier betrachteten Komplexen eine Neigung zur linearen M–X–M-Gruppierung nicht ganz ausgeschlossen.

* Auch der bereits früher beschriebene Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$ ¹⁷ dürfte auf Grund seines Dipolmoments und wegen des Auftretens zweier terminaler $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden als *cis*-konfiguriert anzusehen sein.

ÜBERBLICK ÜBER DIE INSGESAMT AUFGEFUNDENEN ISOMERIE-BEZIEHUNGEN

Nach unseren bisherigen Erfahrungen an Komplexverbindungen der Typen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2\text{X}\}$ können wir nun grundsätzlich zwischen den folgenden isomeren Strukturtypen unterscheiden:

- A: *trans*-verbrückt (C_{2h})
 B: *trans*-unverbrückt (C_{2h})
 C: *cis*-unverbrückt (C_{2v} bzw. C_s)
 D bzw. E: *cis*-verbrückt (C_{2v})
-

Die Verbindungspfeile sollen die bisher nachgewiesenen, direkten Isomerisierungswege zeigen. Wie aus Tabelle 6 klar zu ersehen ist, tritt innerhalb der homologen

TABELLE 6

ÜBERSICHT ÜBER DIE PHASEN-ABHÄNGIGKEIT DER STRUKTURVERHÄLTNISSE

Phase	Verbindung					
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VII)
kristallin-fest	A	A	B (?)	B (?)	B	C + E (?)
gelöst-fest (KBr-Pressling)	A + D bzw. E	A + D bzw. E	B	B	B	
gelöst-flüssig	C + D bzw. E	C + D bzw. E	C	C	C	

Verbindungsreihe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$ mit steigender Ordnungszahl von M—und damit zugleich auch mit zunehmendem M—M-Abstand—eine wachsende Bevorzugung der CO-Brücken-freien Formen ein. Die Ausbildung von Gleichgewichten zwischen den Formen C und D bzw. E in Lösung zeigt, daß von einer der konkurrierenden Strukturformen in die andere durchaus ein kontinuierlicher Übergang besteht. Außerdem erweisen sich diese Gleichgewichte als lösungsmittelabhängig. Darüber hinaus finden sich Anzeichen für feinere Unterschiede in der Molekülkonfiguration bei Variation des Lösungsmittels.

Angesichts der hier festgestellten, überraschenden Vielfalt an Isomeriemöglichkeiten lag es nahe, die bislang ausschließlich an Komplexen der Eisen-Reihe gewonnenen Erfahrungen auch an weiteren Systemen ähnlichen Bautyps zu erproben, so vor allem etwa an den von King und Bisnette¹⁹ beschriebenen Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2]_2$. Im Fall der Mn-Verbindung ist die Mannigfaltigkeit der insgesamt denkbaren Isomerenformen ganz besonders groß: Von den vier Grundformen (a) bis (d): (a) 2 CO-Brücken pro Molekül, (b) 2 NO-Brücken pro Molekül, (c) je eine CO- und NO-Brücke pro Molekül und (d) je eine terminale CO- und NO-Gruppe pro Metallatom, bei nur reiner Mn—Mn-Bindung, wären jeweils noch *cis*- und *trans*-Konfigurationen möglich, so daß maximal acht Isomere nebeneinander im Gleichgewicht auftreten könnten.

Vorläufige Untersuchungen haben indessen ergeben^{20,*}, daß hier die Spektren von KBr-Preßlingen und von Lösungen identisch sind, und daß über einen Temperaturbereich von +23° bis −106° keine Veränderungen im Absorptionsbereich der

* Herrn Dr. R. B. KING, Pittsburgh, sei für die Überlassung der Substanzen gedankt.

CO- und NO-Streckschwingungen auftreten. In diesem Fall scheint wohl allein Form (c) mit je einer CO- und NO-Brücke vorzuliegen. Ob dabei die Cyclopentadienyl-Ringe *cis* oder *trans* zueinander stehen, läßt sich anhand der vorliegenden Informationen nicht entscheiden.

Über die quantitativen und mehr thermodynamischen Aspekte des Lösungs-gleichgewichtes zwischen verbrückter und unverbrückter Form des $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ -Komplexes soll in der nachfolgenden Arbeit berichtet werden²⁶.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die meisten Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 521 Gitterspektrophotometer aufgenommen. Jedes Spektrum wurde an Linien von gasförmigem CO geeicht. Die Frequenzgenauigkeit beträgt $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Die Spektren der Komplexe (III), (IV) und (V) wurden an einem Perkin-Elmer Modell 21 mit LiF-Prisma erhalten; die Frequenzgenauigkeit beträgt hier $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Die verwendete Kühlkuvette ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden⁴; hinsichtlich einiger Verbesserungen vgl. Ref. 21. Die Heizkvetten waren jeweils von einem Heizmantel umgeben, durch den die Thermostatenflüssigkeit gepumpt wurde (je nach Temperaturbereich Wasser oder Paraffinöl). Vor allem beim Heizen war auf peinlichsten Sauerstoff-Ausschluß zu achten. Lösungen von (I) mußten durch Vorschalten eines Silizium- oder Germaniumfilters vor dem sichtbaren Lichtanteil des Nernstbrenners geschützt werden.

Die Darstellung der Komplexe (I) und (II) erfolgte nach den Angaben in Ref. 2 bzw. 22, die von (IV) nach Ref. 23.

Verbesserte Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ (III)

Die Synthese des Osmium-Komplexes (III) wurde gegenüber der früher beschriebenen³ unter erheblicher Verbesserung der Ausbeute folgendermaßen modifiziert: 0.345 g (1 mMol) $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ ²⁴-dargestellt aus OsCl_3 durch Überleiten von CO—und 0.88 g (10 mMol) NaC_5H_5 werden unter strengem Luftausschluß in 30 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Benzol suspendiert. Die Suspension wird in einem 100 ml-Autoklaven aus V2A-Stahl bei 220° drei Stunden lang gerührt. Anschließend filtriert man durch eine G3-Fritte (mit CaCO_3 als Filterhilfe) und wäscht mit Benzol nach. Das Filtrat chromatographiert man über Al_2O_3 "neutral" der Aktivitätsstufe IV mit Benzol. Die gelbe Zone wird aufgefangen; man wiederholt die Chromatographie noch 1–2mal. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand für einige Zeit bei 80° im Hochvakuum belassen. Man entfernt die sich am Schlenkrohrhals abscheidenden öligen Verunreinigungen und sublimiert die Substanz anschließend im HV bei 130–160°. Chromatographie und Sublimation werden nochmals wiederholt. Schließlich erhält man den Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ analysenrein. Ausbeute 135 mg, entsprechend 40% der Theorie bezogen auf $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$.

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ (V)

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ (0.444 g, 1 mMol) und 4 g 3%-iges Natriumamalgam (ca. 4 mMol) werden mit 30 ml Äthylenglykoldimethyläther 4 Stunden lang in einem Scheidetrichter geschüttelt. Zu der dunkelroten Lösung werden 0.5 g (2 mMol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ gegeben; sodann trennt man die Lösung von überschüssigem Amalgam

und zurückgebildeten Quecksilber. Zum Entfernen restlicher Hg-Flitter filtriert man durch eine G3-Fritte mit CaCO_3 als Filterhilfe. Nach dem Abziehen des Glykoläthers nimmt man den Rückstand mit 10 ml Benzol auf und chromatographiert über Al_2O_3 der Aktivitätsstufe II-III. Nach dem Einengen des Anteils der gelben Zone werden aus der konzentrierten Lösung durch vorsichtige Zugabe von wenig Petroläther feine gelbe Kristalle ausgefällt, die man anschließend mit wenig Petroläther wäscht und im Hochvakuum bei Raumtemperatur trocknet; Schmp. 176° ; Ausbeute 0.36 g, entsprechend 56% der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge an (II).

DANK

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER sei für seine Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit herzlich gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist R.D.F. für finanzielle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Fräulein I. HÖFLINGER und D. HASSEL sei für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme der Spektren gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine genaue Untersuchung der $\nu(\text{C-O})$ -Spektren von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bei Temperaturen zwischen -100 und $+100^\circ$ führt zu dem Ergebnis, daß die Lösungen beider Komplexverbindungen Gleichgewichtsgemische zweier strukturisomerer Molekülformen enthalten. Bei tiefen Temperaturen erweist sich die bislang allein vermutete Form mit zwei Brücken-CO-Liganden als die stabilere, bei höheren Temperaturen dagegen eine Isomerenform mit einer reinen Metall-Metall-Bindung und vier terminalen CO-Gruppen. Im Fe-Komplex überwiegt bei Raumtemperatur noch ganz die "Tiefemperaturform", während im Ru-Komplex beide Isomere in etwa vergleichbar großen Anteilen auftreten. Die homologe Os-Verbindung bildet hingegen sowohl in Lösung, als auch in fester Phase nur noch eine Form ohne Carbonylbrücken aus. In Lösung erscheinen beide Isomerenformen ausschließlich *cis*-konfiguriert oder haben jedenfalls das Symmetriezentrum der im Kristallverband offensichtlich vorhandenen *trans*-Konfiguration verloren. Diese bemerkenswerte Neigung der praktisch freien Moleküle zur Ausbildung der *cis*-Formen läßt sich möglicherweise unter der Annahme von π - bzw. auch δ -Anteilen an der Metall-Metall-Bindung verstehen. Verschiedene gleichfalls untersuchte Derivate vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{X} = \text{Hg}, \text{H}$ oder Halogen) schließen sich in ihrem spektroskopischen und wahrscheinlich auch strukturellen Verhalten eng an das der "Hochtemperaturform" der entsprechenden Stammsubstanzen an.

SUMMARY

A detailed spectroscopic study of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ in the carbonyl stretching frequency region at temperatures between -100° and $+100^\circ$ has shown that, in solution, both complex compounds exist as an equilibrium mixture of two structurally isomeric molecular forms. At low temperatures the proposed form with two bridging carbonyl groups appears to be more stable whereas, at higher temperatures, the isomeric form with a pure metal-metal bond and four terminal carbonyl groups is favoured. In the iron complex the "low temperature"

form still predominates at room temperature while with the ruthenium complex both isomers are present in approximately equal proportions. The homologous osmium compound is present only as a form without carbonyl bridges both in solution and in the solid state.

In solution both isomers seem to appear exclusively in a *cis*-configuration or at least a form without a centre of symmetry, while in the crystal the *trans*-configuration is apparently preferred. This remarkable tendency of the free molecules to adopt only the *cis*-configuration may be ascribed to some participation of π - and δ -contributions in the metal-metal bond.

Similar studies on derivatives of the type $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{X} = \text{Hg}, \text{H}$ or halogen) have led to closely similar spectroscopic and structural results in that an analogous non-bridged form is present in these materials.

LITERATUR

- 1 K. NOACK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1383.
- 2 E. O. FISCHER UND A. VOGLER, *Z. Naturforschg.*, 17b (1962) 421; A. VOGLER, Dissertation, T.H. München, 1965.
- 3 E. O. FISCHER UND K. BITTLER, *Z. Naturforschg.*, 17b (1962) 274.
- 4 K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1925.
- 5 O. S. MILLS, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 620.
- 6 O. S. MILLS, Privatmitteilungen.
- 7 F. A. COTTON, A. D. LIEHR UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 175; F. A. COTTON, in J. LEWIS UND R. G. WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York, London, 1960.
- 8 E. WEISS, W. HÜBEL UND R. MERENYI, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1115.
- 9 H. H. LINDNER, Dissertation, Universität München, 1964.
- 10 A. DAVISON, W. MCFARLANE, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 11 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 16; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 342 (1966) 156.
- 12 G. G. SUMNER, H. P. KLUG UND L. E. ALEXANDER, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 732.
- 13 L. F. DAHL UND C. H. WEI, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 328.
- 14 K. K. JOSHI, O. S. MILLS, P. L. PAUSON, B. W. SHAW UND W. H. STUBBS, *Chem. Commun.*, (1965) 181.
- 15 R. G. HAYTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3120.
- 16 W. BECK, Privatmitteilung.
- 17 E. O. FISCHER, H. SCHUSTER-WOLDAN UND K. BITTLER, *Z. Naturforschg.*, 18b (1963) 429.
- 18 P. CORRADINI UND G. ALLEGRA, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5510.
- 19 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2527; *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 20 K. NOACK, unveröffentlicht.
- 21 F. CALDERAZZO, K. NOACK UND U. SCHAEERER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 265.
- 22 B. F. HALLAM, O. S. MILLS UND P. L. PAUSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 313.
- 23 E. O. FISCHER UND R. BÖTTCHER, *Z. Naturforschg.*, 10b (1955) 599.
- 24 W. MANCHOT UND J. KÖNIG, *Ber.*, 58 (1925) 229.
- 25 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 26 K. NOACK, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 151.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 135–149