

Journal of Organometallic Chemistry, 107 (1976) 307–314
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XXXV *. OPTISCH AKTIVE CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL- MOLYBDÄN- UND -WOLFRAM-KOMPLEXE MIT VON BENZALDIMINEN ABGELEITETEN CHELATLIGANDEN

HENRI BRUNNER * und JOACHIM WACHTER

*Chemisches Institut der Universität Regensburg, D 8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. September 1975)

Summary

Cyclopentadienyldicarbonyl-molybdenum and -tungsten complexes with chelating ligands derived from Schiff bases of benzaldehyde are formed in the reaction of $C_5H_5M(CO)_3Cl$ with benzaldiimines and of $NaC_5H_5M(CO)_3$ with *o*-bromobenzaldiimines, respectively. Using *S*-(-)- α -phenylethylamine as the amine component, mixtures of diastereoisomers are formed, from which (+)₃₆₅-Mo and (+)₃₆₅-W complexes can be obtained optically pure by fractional crystallisation. Their epimerisation, measured polarimetrically in the temperature range between 0 and 30°C in toluene, follows a first-order rate law and represents a pentatopal rearrangement at the metal atom.

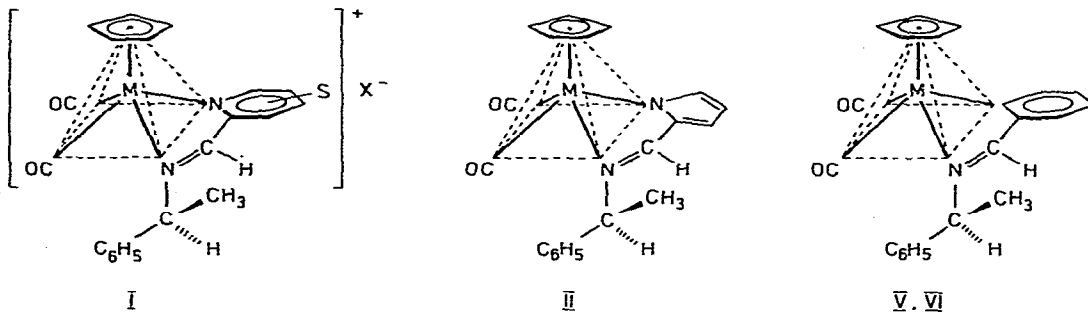
Zusammenfassung

Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän- und -wolfram-Komplexe mit von Schiffbasen des Benzaldehyds abgeleiteten Chelatliganden werden durch Umsetzung von $C_5H_5M(CO)_3Cl$ mit Benzaldiminen bzw. von $NaC_5H_5M(CO)_3$ mit *o*-Brom-benzaldiminen dargestellt. Bei Verwendung von *S*-(-)- α -Phenyläthylamin als Aminkomponente entstehen Diastereomerenmische, aus denen die (+)₃₆₅-Mo- und (+)₃₆₅-W-Komplexe durch fraktionierte Kristallisation optisch rein erhalten werden können. Ihre in Toluol im Temperaturbereich zwischen 0 und 30°C polarimetrisch vermessene Epimerisierung folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung und stellt eine pentatopale Gerüstumlagerung am Metallatom dar.

* XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Quadratisch pyramidale Verbindungen des Typs $C_5H_5M(CO)_2L^1L^2$ ($M =$ Molybdän, Wolfram) mit unsymmetrischen zweizähligen Chelatliganden L^1L^2 enthalten ein Asymmetriezentrum am Metallatom [2,3]. In optisch aktiver Form sind Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän- und -wolfram-Komplexe bisher nur mit den Schiffbasen von Pyridincarbaldehyd-(2) und Pyrrolcarbaldehyd-(2) mit *S*-(-)- α -Phenyläthylamin bekannt [4-6]. Die Epimeren wandeln sich in Lösung durch Konfigurationsänderung am Metallatom ineinander um, wobei die Epimerisierungsgeschwindigkeiten sehr stark von den Substituenten am Pyridinring abhängen [6-8].

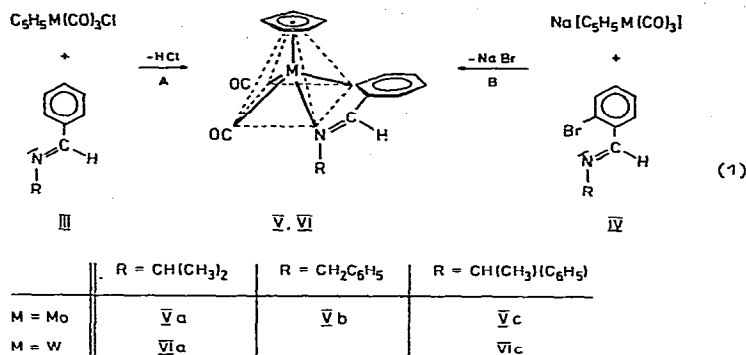


Diese Untersuchungen sollten nun von den Verbindungen I und II mit über unterschiedliche N-Atome gebundenen Chelatliganden auf die Komplexe V und VI mit über C- und N-Atome gebundenen Chelatliganden ausgedehnt werden. Als über C- und N-Atome gebundenen Chelatliganden sollten die in *ortho*-Stellung metallierten Schiff-Basen des Benzaldehyds mit primären Aminen dienen. Verbindungen des Typs $C_5H_5Mo(CO)_3C_6H_5$ sind zwar relativ instabil [2,9,10], der Chelateffekt sollte jedoch zur Stabilisierung der Komplexe V und VI beitragen.

Darstellung und Diastereomerentrennung

Die Darstellung der Komplexe V und VI wurde zunächst mit Hilfe der Orthometallierungsreaktion versucht. Wie bei der Umsetzung von $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$ mit Benzchinolin [11] entstehen jedoch auch bei der Reaktion von $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ mit den Schiffischen Basen des Benzaldehyds in siedendem Toluol nach Schema 1 Teil A die orthometallierten Derivate V nur in geringen Ausbeuten neben viel $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ und unlöslichen Zersetzungsprodukten. Etwas besser sind die Ausbeuten beim Kochen von $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ und Benzaldehydiminen in Pyridin am Rückfluss. In höheren Ausbeuten dagegen führt die Umsetzung von $Na[C_5H_5M(CO)_3]$ ($M = Mo, W$) mit den Schiffbasen des 2-Brom-benzaldehyds nach Schema 1 Teil B zu den orangefarbenen Komplexen Va—Vc, VIa und VIc. Während sich die Mo-Verbindungen Va—Vc bereits in siedendem THF bilden, entstehen die W-Komplexe VIa und VIc in DMF erst ab $120^\circ C$. Sämtliche Verbindungen sind in festem Zustand weitgehend luftstabil, in Lösung dagegen stark luftempfindlich. Wie ein Vergleich der Schmelzpunkte, der IR- und 1H -NMR-Spektren zeigte, ist der nach Schema 1 Teil B

SCHEMA 1



dargestellte Komplex Vb identisch mit dem nach Schema 1 Teil A erhaltenen. Das beweist, dass die Orthometallierung am Phenylring des Benzaldimins und nicht am Phenylrest der Benzylgruppierung eintritt.

Die Diastereomerenpaare (+)-Vc/(–)-Vc bzw. (+)-VIc/(–)-VIc können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Aus Äther/Pentan-Gemischen kristallisieren bevorzugt die bei 365 nm rechtsdrehenden Isomeren (+)-Vc bzw. (+)-VIc aus. Das leichter lösliche W-Diastereomere (–)-VIc reichert sich bei der Kristallisation in der überstehenden Lösung an ($[\alpha]_{365}^{20} -2900^\circ$; 3 mg/ml Toluol). Zur Charakterisierung der leichter löslichen Diastereomeren (–)-Vc und (–)-VIc können die Epimerisierungsgemische verwendet werden, die bei 20°C die (–)-drehenden Isomeren im Überschuss enthalten.

Wegen der geringen kinetischen Stabilität von (+)-Vc ist der spezifische Drehwert von (+)-Vc für 0°C angegeben. Die übrigen Drehwerte wurden bei 20°C gemessen (Tab. 1).

Spektren

In den IR-Spektren von Va–Vc, VIa und VIc (Tab. 2) sind die CO-Valenzschwingungen gegenüber $[C_5H_5M(CO)_4][PF_6]$ [12] um etwa 200 cm^{-1} bzw. gegenüber $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ [2] um $100\text{--}110\text{ cm}^{-1}$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Durch die Bindung des Chelatliganden über das Arylkohlen-

TABELLE 1

SPEZIFISCHE DREHWERTE $[\alpha]_{\lambda}^0$ VON (+)-Vc UND $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ VON (+)-VIc SOWIE VON DEN EPIMERISIERUNGSGEMISCHEN (+)-Vc/(–)-Vc UND (+)-VIc/(–)-VIc, GEMESSEN IN TOLUOLLÖSUNG (3 mg/ml), SCHICHTDICKE 0.1 cm

λ (nm)	$[\alpha]_{\lambda}^0$ (°) (+)-Vc	$[\alpha]_{\lambda}^{20}$ (°)		
		(+)-VIc	(+)-Vc/(–)-Vc	(+)-VIc/(–)-VIc
365	+5020	+3655	–2400	–1230
436	–1100	–2540	+ 625	+1150
546	+ 120 ^a	+ 100	– 525	– 605
579	^a	^a	– 360	– 360

^a Sehr kleiner Drehwinkel.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN (cm^{-1}) VON Va—Vc, VIa UND VIc, AUFGENOMMEN IN KBr

	ν (CO)	ν (C=N)
Va	1943 ^a , 1855 ^a vs	1580m
Vb	1925, 1835s	1578m
Vc	1933, 1845vs	1580m
VIa	1931 ^a , 1841 ^a s	1580m
VIc	1931 ^a , 1841 ^a vs	1583m

^a In CH_2Cl_2 -Lösung.

stoff- sowie das Azomethinstickstoffatom wird die Elektronendichte am Metallatom beträchtlich erhöht und an die CO-Gruppen weitergegeben. Die C=N-Valenzschwingungsfrequenz des freien Liganden nimmt bei der Komplexbildung um etwa 45 cm^{-1} ab [13].

Die Enantiomerenpaare der Komplexe Va, Vb und VIa enthalten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein scharfes Cyclopentadienyl- und Azomethinsignal. Dagegen unterscheiden sich die Diastereomeren (+)-Vc und (–)-Vc bzw. (+)-VIc und (–)-VIc in der Lage der Cyclopentadienylsignale. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Diastereomergemische treten je 2 C_5H_5 -Signale auf, deren Integrale zur Bestimmung der optischen Reinheit herangezogen werden können. Auch im Bereich der Azomethinprotonen und der Methylgruppen sind geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den Diastereomeren (+)-Vc und (–)-Vc bzw. (+)-VIc und (–)-VIc vorhanden (Tab. 3). Die Kopplungskon-

TABELLE 3

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER SCHIFFBASEN III UND IV UND DER KOMPLEXE V UND VI: τ -WERTE^a UND MULTIPLIZITÄTEN^b

	Lösungsmittel	N=CH	C_6H_5	H^3 m	H^4, H^5 m	H^6 m	C_5H_5	CH	CH_3
IIIb	CDCl_3	1.83	2.80	d	d	2.31	—	5.30 ^e	—
Vb	CDCl_3	1.59	2.70	2.23	d	1.90	5.14	4.80 ^e	—
IVa	CDCl_3	1.37	—	2.49	2.78	2.00	—	76.40	28.75
	Benzol- d_6	1.47	—	2.72	3.40	1.95	—	76.54	28.84
Va	CDCl_3	1.63	—	2.31	2.91	1.96	4.77	75.66	28.70
	Benzol- d_6	2.06	—	2.46	d	1.78	5.27	76.02	28.59
									29.21
									28.93
VIa	CDCl_3	1.61	—	2.34	3.03	1.93	4.80	75.64	28.69
	Benzol- d_6	1.96	—	2.40	d	1.79	5.25	75.86	28.56
									29.20
									28.87
IVc	CDCl_3	1.30	2.70	d	d	1.67	—	45.44	28.47
(+)-Vc	CDCl_3 ^c	1.59	2.66	2.25	2.91	1.86	4.75	44.52	28.28
(–)-Vc	CDCl_3	1.39	2.66	2.25	2.92	1.94	5.13	44.49	28.24
(+)-VIc	CDCl_3 ^c	1.50	2.67	2.22	2.94	1.79	4.65	44.36	28.27
(–)-VIc	CDCl_3 ^c	1.22	2.67	2.11	2.95	1.87	4.97	44.28	28.21

^a Gerät Varian T-60; Standard i.-TMS. ^b Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; m = Multiplett (angegeben: Schwerpunkt). ^c Gerät Varian XL-100. ^d Überlagerung durch andere Signale. ^e CH_2 -gruppe des Benzylrestes.

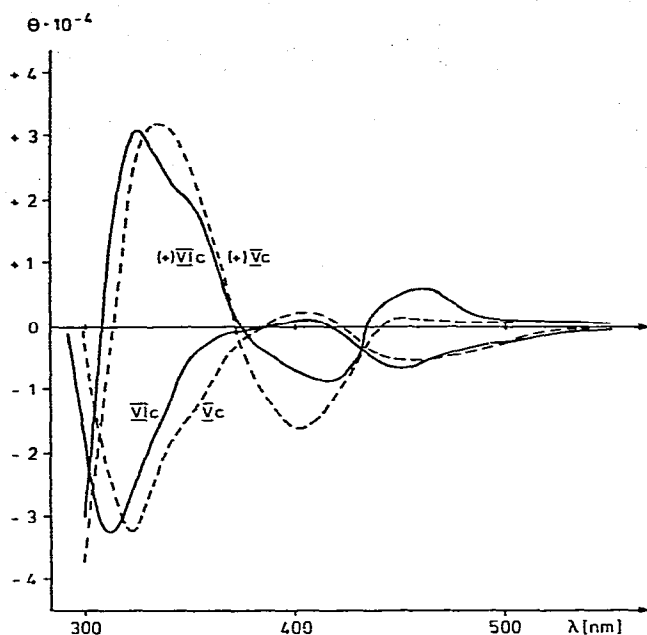


Fig. 1. CD-Spektren von (+)-Vc und (+)-VIc sowie von den Gleichgewichtsgemischen Vc und VIc in etwa 10^{-3} M Toluollösung;

stanten $J(\text{CH}_3, \text{CH})$ innerhalb des Isopropyl- bzw. des *S*-(—)- α -Phenyläthyl-Restes betragen in allen Fällen 6–7 Hz. Die Integrale der Signale sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar.

In den Komplexen Va und VIa sind wegen der Asymmetrie an den Metallatomen die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes magnetisch nicht äquivalent. Die Aufspaltung in zwei gleichintensive Dubletts ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Während die Schwerpunkte der Methyl dubletts beim Mo-Komplex Va in CDCl_3 um 5.5 Hz, in Benzol- d_6 jedoch um 16.5 Hz auseinander liegen, betragen die Unterschiede bei der Wolframverbindung VIa 6.5 bzw. 18.5 Hz (Tab. 3). Die beiden diastereotopen CH-Protonen des Benzylkomplexes Vb erscheinen dagegen nur als Singulett.

Die Protonen H^3 bis H^6 des *o*-substituierten Benzolringes ergeben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein *ABCD*-System (Tab. 3). Von den drei Multipletts wird das bei tiefstem Feld dem Proton H^6 in Nachbarschaft zum Metallatom zugeordnet, das zweitniedrigste dem Proton H^3 neben dem Azomethinsubstituenten. Diese Zuordnung wird durch den Vergleich des komplexgebundenen Aromaten mit den freien Schiffbasen gestützt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (+)-Vc und (+)-VIc in CDCl_3 enthalten nur je 1 Cyclopentadienylsignal und beweisen damit die optische Reinheit der Verbindungen. Für die Gleichgewichtsgemische, die sich bei der Epimerisierung in CDCl_3 einstellen, ergibt die Integration der C_5H_5 -Signale folgende Verhältnisse: (+)-Vc:(—)-Vc = 29:71 und (+)-VIc:(—)-VIc = 26:74.

Die Massenspektren zeigen für alle vermessenen Verbindungen einen intensiven Molekülpeak sowie eine stufenweise Abspaltung der Carbonylgruppen.

Die UV-Spektren der Komplexe Vc und VIc enthalten je eine starke Bande bei 445 nm ($\epsilon = 3740 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bzw. 453 nm ($\epsilon = 4080 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Sie zeigen damit im Vergleich zu den Spektren der Komplexe I eine starke Blauverschiebung des Hauptmaximums [5]. Die CD-Spektren sind in Fig. 1 wiedergegeben. (+)-Vc und (+)-VIc wurden bei 0°C vermessen, wobei eine langsame Epimerisierung während der Messung nicht zu verhindern war. Ausserdem wurden die CD-Spektren der Gleichgewichtsgemische aufgenommen, die (–)-Vc bzw. (–)-VIc angereichert enthalten.

Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung

Im festen Zustand sind die Komplexe (+)-Vc, (+)-VIc und (–)-VIc konfigurationsstabil, in Lösung jedoch epimerisieren sie bereits bei Raumtemperatur durch Konfigurationsänderung am Metallatom. Die Abnahme der Drehwerte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde für die optisch rein erhältlichen Verbindungen (+)-Vc und (+)-VIc in Toluol bei 365 nm in Schritten von 5°C polarimetrisch verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht (Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung der beiden Diastereomeren ineinander) werden aus dem Diagramm $\log [(\alpha_t) - (\alpha_\infty)]$ gegen die Zeit t ermittelt. Näheres ist den vorausgegangenen Veröffentlichungen zu entnehmen [6–8]. Die bei +20°C für die Epimerisierung von (+)-VIc erhaltene Geschwindigkeitskonstante wurde für die Epimerisierung einer Probe, die (–)-VIc angereichert enthielt, bestätigt. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind mit den Aktivierungsparametern in Tab. 4 zusammengestellt.

Diese kinetischen Ergebnisse sind in zweifacher Hinsicht interessant. Die Halbwertszeiten für die nach 1. Ordnung verlaufende Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht bei 20°C betragen für (+)-Vc 11.5 Min und für (+)-VIc

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k (sec^{-1}), HALBWERTSZEITEN $\tau_{1/2}$ (Min) UND AKTIVIERUNGSPARAMETER (BERECHNET FÜR $T = 20^\circ\text{C}$) FÜR DIE EPIMERISIERUNG DER KOMPLEXE (+)-Vc, (+)-VIc bzw. (–)-VIc IN TOLUOLLÖSUNG

T (°C)	(+)–Vc		(+)–VIc		(–)–VIc	
	$k \times 10^4$	$\tau_{1/2}$	$k \times 10^4$	$\tau_{1/2}$	$k \times 10^4$	$\tau_{1/2}$
0.0	0.80	144.4	—	—	—	—
5.0	1.75	66.0	—	—	—	—
10.0	3.02	38.3	0.92	125.6	—	—
15.0	5.62	20.6	1.65	70.0	—	—
20.0	9.96	11.6	3.12	37.0	3.10	37.3
25.0	—	—	5.38	21.5	—	—
30.0	—	—	9.45	12.2	—	—
	(+)–Vc		(+)–VIc			
ΔS^\ddagger (cal grad $^{-1}$ mol $^{-1}$)	– 8.5 ± 0.8		– 8.6 ± 0.9			
ΔG^\ddagger (kcal mol $^{-1}$)	21.4 ± 0.6		21.8 ± 0.7			
ΔH^\ddagger (kcal mol $^{-1}$)	18.9 ± 0.5		19.3 ± 0.4			
E_A (kcal mol $^{-1}$)	19.5 ± 0.5		19.9 ± 0.4			

36.8 Min. Demgegenüber sind bei der Epimerisierung der kationischen Pyridin-komplexe I und der neutralen Pyrrolkomplexe II unabhängig von der Ladung Temperaturen von 75 bzw. 90°C erforderlich, um Halbwertszeiten von 26.3 bzw. 38.6 Min zu erreichen. Die Substitution von Stickstoff in I gegen Kohlenstoff in Vc und VIc führt also zu einer beträchtlichen Herabsetzung der Konfigurationsstabilität. Ferner epimerisiert im vorliegenden Fall die Wolfram-Verbindung VIc schneller als die Molybdänverbindung Vc, während bei den ionischen Pyridinkomplexen I das umgekehrte Verhalten beobachtet wurde [6].

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und unter Verwendung von absolutierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die analytischen Daten sowie die Ausbeuten und Schmelzpunkte der neu dargestellten Komplexe sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Orthometallierung

1.40 g (5 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ werden mit 1.3 g (6.5 mmol) Benzalbenzyl-imin in 100 ml Pyridin zwei Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und zweimal über Kieselgel/Benzol chromatographiert. Dabei trennen sich geringe Mengen $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ als karminroter Vorlauf von der langgezogenen rotorange bis gelborange gefärbten Zone des Produkts Vb ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Rühren des öligen Rückstands mit Pentan erhält man ein dunkelgelbes Produkt, das nach Umkristallisieren aus Äther/Pentan 1:1 bernsteinfarbene Kristalle liefert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-benzaldimin-Komplexe V und VI

1.8 g bzw. 2.4 g (6.8 mmol) $NaC_5H_5Mo(CO)_3$ bzw. $NaC_5H_5W(CO)_3$ werden mit 6.9 mmol der entsprechenden Schiffbase von 2-Brom-benzaldehyd in

TABELLE 5

ANALYTISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND SCHMELZPUNKTE DER KOMPLEXE Va–Vc, VIa UND VIc

	Formel	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Mol.-Gew.	Analysenwerte gef. (ber.) %		
					C	H	N
Va	$C_{17}H_{17}MoNO_2$	20	147 (Zers.)	363.4	56.40 (56.21)	4.50 (4.72)	3.77 (3.86)
Vb	$C_{21}H_{17}MoNO_2$	4	114 (Zers.)	411.3	61.35 (61.32)	4.18 (4.17)	3.35 (3.40)
Vc	$C_{22}H_{19}MoNO_2$	19	134 (Zers.)	425.3	62.14 (62.12)	4.46 (4.50)	3.12 (3.29)
VIa	$C_{17}H_{17}WNO_2$	22	157 (Zers.)	451.2	45.38 (45.26)	3.93 (3.80)	3.15 (3.10)
VIc	$C_{22}H_{19}WNO_2$	11	136 (Zers.)	513.1	51.45 (51.48)	3.73 (3.73)	2.55 (2.72)

200 ml THF bzw. DMF gelöst und zwei Stunden auf 80°C bzw. 120°C erhitzt. Die zu Beginn braune Lösung wird unter kräftiger Gasentwicklung dunkelrot. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und auf eine Säule (Kieselgel/Pentan) aufgetragen. Die Elution erfolgt mit Pentan/Benzol 1:2. Dabei läuft eine dunkelrote Zone voraus, die in eine breite orange Zone übergeht. Die zweite Zone wird zur vollständigen Abtrennung des weinroten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ nochmals über SiO_2 (Pentan/Benzol 1:2) geschickt, wobei sich die verbleibenden geringen Mengen des Dimeren deutlich als roter Vorlauf absetzen und die Produkte in breiten gelborangen bzw. orangeroten Zonen laufen. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öle kristallisieren auf Zusatz von Pentan. Die mikrokristallinen Verbindungen Vc und VIc enthalten laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die den Epimerisierungs-gleichgewichten entsprechenden Verhältnisse (+)-Vc/(–)-Vc und (+)-VIc/(–)-VIc.

Trennung der Diastereomerenpaare (+)-Vc/(–)-Vc und (+)-VIc/(–)-VIc

Die bei 365 nm (+)-drehenden Diastereomeren (+)-Vc und (+)-VIb reichern sich beim Umkristallisieren der Gleichgewichtsgemische aus Äther/Pentan 1:1 in den schwerlöslichen Fraktionen an und sind relativ leicht erhältlich. In einem typischen Arbeitsgang werden 400 mg (0.77 mmol) VIc in 10 ml Äther gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Zusatz von 10 ml Pentan und Abkühlung auf –25°C bilden sich nach etwa 2 Tagen rubinrote Prismen, die noch weitere zweimal umkristallisiert werden. Dabei erhält man 35 mg (9%) der Verbindung (+)-VIc, deren spezifischer Drehwert durch weitere Kristallisation nicht mehr zu verbessern ist. Zur Gewinnung des leichter löslichen Isomeren (–)-VIc wird die Mutterlauge der ersten Kristallisation eingeengt. Man erhält so 70 mg (17%) (–)-VIc.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für Überlassung von S-(–)- α -Phenyläthylamin.

Literatur

- 1 H. Brunner und J. Doppelberger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 923.
- 2 K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 1.
- 3 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 4 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 418.
- 5 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 6 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 632.
- 7 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 339.
- 8 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 423.
- 9 A.N. Nesmeyanov, Y.A. Chapovskii, B.V. Loekshin, A.V. Kisin und E.G. Makarova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 171 (1966) 637.
- 10 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und N.A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 517.
- 11 M.I. Bruce, B.L. Goodall und F.G.A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 343.
- 12 E.O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
- 13 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 770.