

Übergangsmetall-Carbene-Komplexe, CXXVI [1]

Darstellung und Struktur symmetrischer Hydroxycarbene-Anhydrid-Komplexe des Mangans und Rheniums

Transition Metal Carbene Complexes, CXXVI [1]

Preparation and Structure of Symmetrical Hydroxycarbene Anhydride Complexes of Manganese and Rhenium

Ernst Otto Fischer*, Jiabi Chen und Ulrich Schubert

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **37b**, 1284–1288 (1982); eingegangen am 7. Juni 1982

Cationic Carbyne Complexes, Metal Acylates, Bromocarbene Complex, Molecular Structure

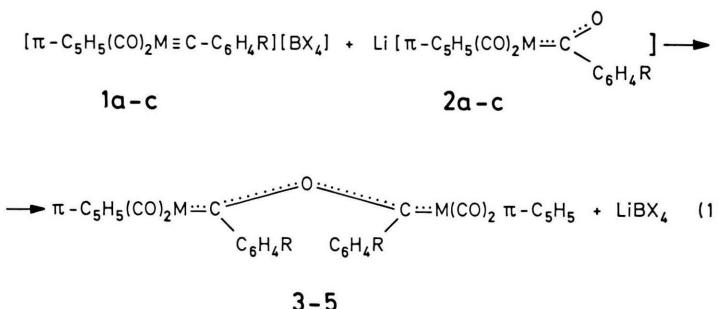
Symmetrical anhydrides of hydroxycarbene complexes of manganese and rhenium, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MC}(\text{R})]_2\text{O}$, ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) are prepared by reaction of cationic carbyne complexes $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MCR}] \text{BX}_4$ with the corresponding metal carbonyl acylates $\text{Li}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MC(O)R}]$. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$ is also obtained by controlled hydrolysis of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5]$. The new complexes are characterized spectroscopically and by an X-ray structure analysis of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$.

Bei der Reaktion von Pentacarbonyldiethylaminocarbin-chrom-tetrafluorborat,

$[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$, mit $\text{NMe}_4[(\text{CO})_5\text{MC(O)R}]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) entstehen die gemischten Hydroxycarbene-Anhydrid-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{R})\text{OC}(\text{NEt}_2)\text{Cr}(\text{CO})_5$ [2]. Symmetrische Hydroxycarbene-Anhydrid-Komplexe des Chroms wurden durch Wasser-Abspaltung aus Aryl(hy-

droxy)carben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{R})\text{OH}$ dargestellt [3].

Analog zur zuerst genannten Synthesemethode lieferte nun die Umsetzung eines Gemisches äquimolarer Mengen von kationischen Carbin-Komplexen des Mangans oder Rheniums $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MCC}_6\text{H}_4\text{R}] \text{BX}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, R} = \text{H, p-CF}_3$, $\text{X} = \text{Br; M} = \text{Re, R} = \text{H, X} = \text{Cl}$) (1) mit den



	M	R	X
1a, 2a, 3	Mn	H	Br
1b, 2b, 4	Mn	$\text{CF}_3-(p)$	Br
1c, 2c, 5	Re	H	Cl

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. O. Fischer.

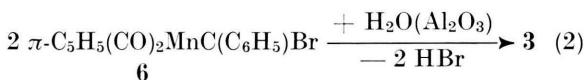
0340-5087/82/1000-1284/\$ 01.00/0

entsprechenden Metallacylaten $\text{Li}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MC(O)C}_6\text{H}_4\text{R}]$ (2) in Methylenechlorid bei -80°C die symmetrischen Hydroxycarbene-Anhydrid-Komplexe des Mangans bzw. Rheniums (3–5).

Die diamagnetischen Verbindungen sind gut löslich in polaren Solventien, mäßig in Pentan. 3 und 4 sind tiefrot, 5 ist scharlachrot. Temperatur- und

Luftempfindlichkeit sind sowohl in Lösung als auch in Substanz sehr ausgeprägt.

3 lässt sich auch durch schonende Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$ (**6**) [4] mit Wasser darstellen. Dazu wurde der sehr feuchtigkeitsempfindliche Bromcarbenkomplex **6** an 5% H_2O enthaltendem Al_2O_3 bei -70°C chromatographiert. Das Eluat enthält den zweikernigen Carbenanhydrid-Komplex **3**.



Zusammensetzung und Struktur der Komplexe **3–5** sind durch Elementaranalyse, IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Röntgenstrukturanalyse von **3** gesichert. Ihre hohe Temperaturempfindlichkeit verhinderte die Aufnahme von Massenspektren.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Komplexe **3–5** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nur zwei Banden. Das stimmt mit

Tab. I. IR-spektroskopische Daten von **3–5** im Vergleich zu entsprechenden Alkoxycarben- und Bromcarben-Komplexen. $\nu(\text{CO})$ -Bereich in cm^{-1} (in CH_2Cl_2).

Verbindung	(CO)	
3	1965	1906
4	1974	1917
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ [5]	1956	1887
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ [4]	1960	1890
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$ [4]	1998	1945
5	1960	1879
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [6]	1950	1870

Tab. II. ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **3–5** in d_6 -Aceton bei -40°C . δ -Werte in ppm. rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$. Intensität und Multiplizität in Klammern.

Komplex	C_6H_5	C_5H_5
3	7,12 (3, m)	6,83 (2, m)
4	7,53 (2, m)	6,85 (2, m)
5	7,05 (5, m)	5,80 (5, s)

Tab. III. ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **3** in d_6 -Aceton bei -35°C . Verschiebungen in ppm. rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 205,07$ ppm.

Carben	CO	$\text{C}_1(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{C}_{2,6}(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{C}_{3,5}(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{C}_{\text{C}_5\text{H}_5}$
327,79	231,96	154,72	126,78	126,21	122,31	88,36

ihrer symmetrischen Bis(dicarbonyl)-Struktur über ein (Tab. I). Die Absorptionen der Komplexe **3–5** sind gegenüber entsprechenden Alkoxycarben-Komplexen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ [5] und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ [4] bzw. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [6] zu größeren Wellenzahlen verschoben.

Der stark elektronenziehende Substituent $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ am Carbenkohlenstoff wirkt sich auf die Frequenz der CO-Valenzschwingung im Carbenanhydridkomplex **4** als deutlich kurzwellige Verschiebung im Vergleich zu **3** aus.

Die Verbindungen **3–5** zeigen in den ^1H -NMR-Spektren (Tab. II) die zu erwartenden Signale.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum wurde nur von Verbindung **3** aufgenommen (s. Tab. III). Die Tatsache, daß dabei nur je ein Signal für die beiden C_{carben} -Atome, die CO-Liganden und die einander entsprechenden C_{phenyl} - bzw. $\text{C}_{\text{cyclopentadienyl}}$ -Atome erscheint, belegt die vorgeschlagene Struktur eines symmetrischen Carbenanhydrid-Komplexes.

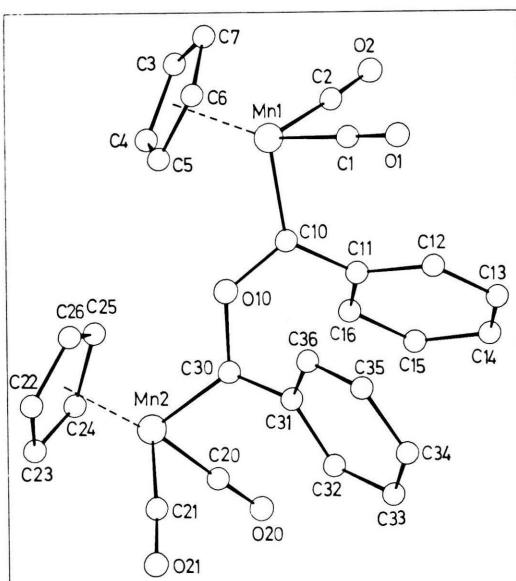


Abb. 1. Ansicht von **3**. Die Wasserstoffatome und die Solvensmoleküle sind nicht gezeichnet.

Röntgenstrukturanalyse von **3** · 3 CH₃I

Die durch Umkristallisieren von **3** aus einem Pentan/Methyliodid-Gemisch erhaltenen tiefroten Kristalle enthalten drei Moleküle CH₃I pro Molekül **3**, die jedoch im Kristallgitter isoliert vorliegen. Die beiden Molekühlhälfte von **3** (s. Abb. 1) sind symmetrieunabhängig, so daß ein intramolekularer Vergleich der Bindungsparameter möglich ist (s. Tab. V).

In beiden Molekühlhälfte finden sich innerhalb der Standardabweichungen gleiche Werte für einander entsprechende Abstände und Winkel. Diese Werte sind in dem für $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Carben-

Tab. IV. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von **3**. I1–3 und C41–C43 bezeichnen die Positionen der Solvens-CH₃I-Moleküle.

Atom	x/a	y/b	z/c
I1	0,7899(2)	0,3963(1)	0,2008(1)
I2	0,1643(2)	0,4137(1)	0,4215(1)
I3	0,8109(2)	0,3325(1)	0,4901(1)
C41	0,765(2)	0,434(1)	0,295(1)
C42	0,186(2)	0,428(1)	0,533(1)
C43	0,890(3)	0,299(2)	0,603(1)
Mn 1	0,4522(3)	0,1545(2)	0,3388(1)
C1	0,496(2)	0,251(1)	0,313(1)
O 1	0,523(1)	0,311(1)	0,296(1)
C2	0,319(2)	0,148(1)	0,252(1)
O2	0,228(1)	0,144(1)	0,196(1)
C3	0,333(2)	0,107(1)	0,393(1)
C4	0,460(2)	0,071(1)	0,423(1)
C5	0,556(2)	0,130(1)	0,454(1)
C6	0,491(2)	0,204(1)	0,447(1)
C7	0,354(2)	0,192(1)	0,408(1)
C10	0,563(2)	0,093(1)	0,308(1)
C11	0,560(2)	0,087(1)	0,232(1)
C12	0,564(2)	0,156(1)	0,190(1)
C13	0,559(2)	0,146(1)	0,120(1)
C14	0,549(2)	0,071(1)	0,089(1)
C15	0,547(2)	0,003(1)	0,131(1)
C16	0,551(2)	0,012(1)	0,201(1)
O10	0,648(1)	0,040(1)	0,356(1)
Mn 2	0,8154(3)	—0,0944(2)	0,3896(1)
C20	0,814(2)	—0,130(1)	0,305(1)
O20	0,810(1)	—0,153(1)	0,249(1)
C21	0,985(2)	—0,075(1)	0,420(1)
O21	1,100(1)	—0,068(1)	0,442(1)
C22	0,834(2)	—0,124(1)	0,498(1)
C23	0,831(2)	—0,198(1)	0,458(1)
C24	0,710(2)	—0,201(1)	0,398(1)
C25	0,635(2)	—0,133(1)	0,401(1)
C26	0,716(2)	—0,086(1)	0,461(1)
C30	0,762(2)	0,007(1)	0,354(1)
C31	0,836(2)	0,071(1)	0,333(1)
C32	0,905(2)	0,052(1)	0,290(1)
C33	0,980(2)	0,110(1)	0,271(1)
C34	0,982(2)	0,189(1)	0,296(1)
C35	0,917(2)	0,209(1)	0,342(1)
C36	0,842(2)	0,150(1)	0,356(1)

Tab. V. Eine Auswahl wichtiger intramolekulare Abstände (in pm) und Winkel (in Grad). Einander entsprechende Werte aus beiden Molekühlhälfte sind einander gegenübergestellt.

Mn 1–C 1	181(2)	Mn 2–C 20	179(2)
Mn 1–C 2	177(2)	Mn 2–C 21	175(2)
Mn 1–C 10	188(2)	Mn 2–C 30	185(2)
Mn 1–C(Cp)	216(2)	Mn 2–C(Cp)	216(2)
(Mittel)		(Mittel)	
C10–O 10	137(2)	C30–O 10	139(3)
C10–C 11	149(2)	C30–C 31	150(3)
C1–Mn 1–C 2	89,0(9)	C20–Mn 2–C 21	89,3(10)
C1–Mn 1–C 10	95,3(8)	C20–Mn 2–C 30	93,7(9)
C2–Mn 1–C 10	92,3(9)	C21–Mn 2–C 30	95,4(9)
Mn 1–C 10–C 11	127,8(13)	Mn 2–C 30–C 31	129,5(13)
Mn 1–C 10–O 10	118,1(12)	Mn 2–C 40–O 10	119,7(13)
O 10–C 10–C 11	113,6(15)	O 10–C 30–C 31	109,9(15)
C10–O 10–C 30	126,9(14)		

Komplexe typischen Bereich. Eine ausführliche Diskussion der Bindungsverhältnisse in solchen Carben-Komplexen und der damit verbundenen strukturellen Details ist an anderer Stelle erfolgt [7].

Die bei **3** gefundene Konformation ist die Folge einer weitgehenden Minimierung sterischer Wechselwirkungen zwischen den beiden Carben-Hälften einerseits und der Phenyl-Substituenten mit den CO-Liganden andererseits. So würde die günstige koplanare Anordnung von Phenyl- und Carben-Ebene in der Spiegelebene des jeweiligen C₅H₅(CO)₂Mn-Fragments zu starken Wechselwirkungen zwischen beiden Molekühlhälfte führen. Die Phenylringebenen sind daher in **3** gegen die Ebenen der sp²-hybridisierten Carbenkohlenstoffatome C10 bzw. C30 49,8° bzw. 41,5° verdreht, was wiederum eine leichte Verdrehung der Carben-Ebenen aus den Spiegelebenen der beiden C₅H₅(CO)₂Mn-Fragmente zur Folge hat. Auch der Winkel von 56,2° zwischen den beiden Carben-Ebenen dürfte der Verminderung intramolekulare sterischer Wechselwirkungen dienen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N₂ in mit Stickstoff gesättigten, über Na, CaH₂ bzw. P₄O₁₀ getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benutzte Aluminiumoxid (Al₂O₃ neutral, Fa. Merck, Darmstadt) wurde durch sechzehnständiges Evakuieren am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und durch Zugabe von 50 ml stickstoffgesättigtem, destilliertem Wasser pro kg Al₂O₃ zur Aktivitätsstufe III desaktiviert und unter N₂ gelagert.

1. [π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(hydroxyphenylcarben)mangan]-Anhydrid (3)

3,85 mmol Li[π -C₅H₅(CO)₂MnC(O)C₆H₅] (**1b**) [8] werden unter Rühren bei —78 °C portionsweise mit einer Lösung von 2,3 g (3,85 mmol) [π -C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅]BBr₄ (**1a**) [5] in 100 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach der vollständigen Zugabe wird auf —50 °C erwärmt, dabei färbt sich das Reaktionsgemisch tiefrot. Nach 2 h wird das Methylenchlorid bei —50 °C im Hochvakuum abgezogen und der Carbenanhydrid-Komplex **3** aus dem Rückstand mit Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers wird die Verbindung mehrmals aus THF/Pentan umkristallisiert. Die verbleibenden tiefroten Kristalle werden im Hochvakuum bei —45 °C mehrere Stunden lang getrocknet. Sie zersetzen sich bei Raumtemperatur rasch. Ausbeute 950 mg (80% bez. auf **1a** des noch ein Solvat-THF enthaltenden Produktes).



Ber. C 62,15 H 4,56 O 15,52 Mn 17,77,
Gef. C 62,01 H 4,51 O 15,10 Mn 18,26.

2. [π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(hydroxy(p-trifluormethylphenyl)carben)mangan]-Anhydrid (4)

1,02 g (4,53 mmol) *p*-BrC₆H₄CF₃ und 4,53 mmol *n*-C₄H₉Li in je 20 ml Ether werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die Reaktionslösung wird 15 min gerührt und anschließend zu 0,92 g (4,50 mmol) C₅H₅Mn(CO)₃ in 80 ml Ether getropft. Die orangefarbene Lösung wird 1 h gerührt, dann auf etwa 20 ml eingeengt und das Lithiumacrylat **2b** durch Zugabe von 200 ml Pentan bei —78 °C ausgefällt. Man läßt das Gemisch zwei Stunden bei —78 °C stehen, dekantiert das Lösungsmittelgemisch, trocknet das zurückbleibende Lithiumsalz **2b** im Hochvakuum und versetzt es anschließend unter Rühren bei —78 °C portionsweise mit einer Lösung von 3,0 g (4,52 mmol)

[π -C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₄CF₃]BBr₄ (**1b**) [4], dargestellt analog [π -C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅]BBr₄ [5]) in 100 ml CH₂Cl₂. Beim Erwärmen auf —50 °C färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot. Die Aufarbeitung erfolgt analog **3**. Dunkelrote Kristalle, die sich bereits bei Raumtemperatur schnell zu zersetzen beginnen. Ausbeute 1,26 g (82% bez. auf **1b**).

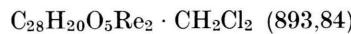


Ber. C 52,81 H 2,66 F 16,71 Mn 16,10,
Gef. C 52,65 H 2,67 F 16,60 Mn 16,37.

3. [π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(hydroxyphenylcarben)rhenium]-Anhydrid (5)

Zu einer Lösung von 2,00 g (3,64 mmol) [π -C₅H₅(CO)₂ReCC₆H₅]BCl₄ (**1c**) [4], dargestellt analog [π -C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅]BCl₄ [5]) in 150 ml

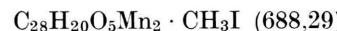
CH₂Cl₂ werden bei —80 °C 1,52 g (3,65 mmol) [π -C₅H₅(CO)₂ReC(OLi)C₆H₅] **2c** [6] portionsweise gegeben. Nach der vollständigen Zugabe erwärmt man auf —60 °C. Dabei färbt sich die Reaktionslösung scharlachrot. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h bei —55 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in einem CH₂Cl₂/Pentan-Gemisch aufgenommen und von unlöslichen Rückständen abfiltriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei —55 °C aus dem Filtrat wird der Carbenanhydrid-Komplex **5** mehrmals aus einem Methylenchlorid/Pentan-Gemisch (1:5) bei —78 °C umkristallisiert. Die verbleibenden Kristalle, die sich bereits bei Raumtemperatur langsam zu zersetzen beginnen, werden im Hochvakuum bei —45 °C mehrere Tage lang getrocknet. Ausbeute 1,31 g (89% bez. auf **1c**) des noch ein Solvat-CH₂Cl₂ enthaltenden Produktes.



Ber. C 38,97 H 2,48 O 8,95 Cl 7,93 Re 41,67,
Gef. C 39,09 H 2,53 O 9,10 Cl 7,46 Re 41,90.

4. [π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(hydroxyphenylcarben)mangan]-Anhydrid (3) durch Umsetzung von π -C₅H₅(CO)₂MnC(C₆H₅)Br mit H₂O auf Al₂O₃

0,8 g π -C₅H₅(CO)₂MnC(C₆H₅)Br [4] werden in einem Gemisch von 200 ml Pentan und 20 ml Methyliodid bei —50 °C gelöst und anschließend auf einer kühlbaren Säule (40 cm × 2,5 cm) über Al₂O₃ (Akt. III, 5% H₂O) bei —70 °C chromatographiert. Mit Pentan/Methyliodid im Verhältnis 5:2 eluiert man eine tiefrote Zone. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird der Rückstand aus einem Pentan/CH₃I-Gemisch umkristallisiert und man erhält tiefrote Kristalle von **3**. Ausbeute 0,49 g (61% bez. auf π -C₅H₅(CO)₂MnC(C₆H₅)Br) des noch Solvat-CH₃I enthaltenden Produktes.



Ber. C 50,61 H 3,37 I 18,44 Mn 15,96 O 11,62,
Gef. C 50,75 H 3,37 I 16,70 Mn 16,32 O 11,48.

Röntgenstrukturanalyse von 3

Kristalldaten: C₂₈H₂₀Mn₂O₅ · 3 CH₃I, monoklin, $a = 1105(1)$, $b = 1666(2)$, $c = 1992(2)$ pm, $\beta = 113,85(8)^\circ$, $V = 3354 \cdot 10^6$ pm³ (—20 °C), Raumgruppe P₂1/c ($Z = 4$), d (ber.) = 1,925 g/cm³. Bestimmung der Zellkonstanten und Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer (Mo-K_α, $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator) bei —20 °C, 4410 unabhängige Reflexe $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$. Die Meßdaten wurden Lorentz- und Polarisations-, aber keiner Absorptionskorrektur unterworfen.

Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (MULTAN/Syntex XTL) mit anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoff-

atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und ihre Parameter nicht verfeinert. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit teilweise anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen $R = 0,075$ und $R_w = 0,058$ für $2398 F_0 \geq 3,9\sigma(F_0)$ (Atomformfaktoren für die ungeladenen Atome lt. International Tables). In Tab. IV sind die Koordinaten der Nicht-Wasserstoffatome, in Tab. V wichtige Abstände und Winkel wiedergegeben. Listen der Wasserstoff-Parameter, der Temperaturfaktoren und der Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-

Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50209, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen und dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit. Fräulein U. Graf und Herrn M. Barth sind wir für die Durchführung der schwierigen Analysen, Herrn J. Riede für die Diffraktometer-Messung besonders verbunden. Chen Jiabi dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das ihm gewährte Stipendium.

- [1] CXXV. Mitteilung: E. O. Fischer, P. Rustemeyer und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] E. O. Fischer und W. Kleine, *J. Organomet. Chem.* **208**, C27 (1981).
- [3] E. O. Fischer, K. Weiss und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **107**, 3554 (1974).
- [4] E. O. Fischer und Jiabi Chen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [5] E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **110**, 1140 (1977).
- [6] E. O. Fischer und A. Riedel, *Chem. Ber.* **101**, 156 (1968).
- [7] U. Schubert, *Organometallics*, im Druck.
- [8] E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).