Darstellung und Charakterisierung der Spezies $R-C_7H_7Mo(CO)_3$ und die Röntgenstrukturanalyse von $\eta^6-CH_3-C-CH(CH_3)-C_7H_7Mo(CO)_3$

Synthesis and Characterisation of the Species $R-C_7H_7Mo(CO)_3$ and the X-ray Structure Determination of $\eta^6-CH_3-C-CH(CH_3)-C_7H_7Mo(CO)_3$

Margret Sommer, Klaus Weidenhammer, Henning Wienand und Manfred L. Ziegler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Z. Naturforsch. **33b**, 361–365 (1978); eingegangen am 30. Dezember 1977

Synthesis of $R-C_7H_7Mo(CO)_3$, X-ray

The species $R-C_7H_7Mo(CO)_3$ ($R = -CH_2COCH_3, -CH(CH_3)COCH_3, -CH(CH_3)(CH_3)_2COCH_3$) have been synthesized by electrolyzing $[\eta^7-C_7H_7Mo(CO)_3]^+$, $\eta^7-C_7H_7Mo(CO)_2Br$ and the dimers $[C_7H_7Mo(CO)_3]_2$ and $(C_7H_7)_2Mo(CO)_3$, respectively, in suitable ketones and HBr. 1H NMR spectra and the X-ray structure determination of $(CH_3-CO-CH(CH_3)-C_7H_7)Mo(CO)_3$ revealed the $CH_3-CO-CH(CH_3)$ -group being bonded to the cycloheptatriene ligand *via* the α -carbon atom of the ethyl group.

Elektrolysiert man $\eta^7-C_7H_7Mo(CO)_2Br$ (**1**) bzw. $[\eta^7-C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ (**2**) in Ketonen (Aceton, Ethylmethylketon, 4-Methylpentanon(2)) als Lösungsmittel und 48-proz. HBr als Elektrolytzusatz, so entstehen nach längerer Reaktionsdauer neben den Hauptprodukten $(C_7H_7)_2Mo(CO)_3$ (**3**) und $[C_7H_7Mo(CO)_3]_2$ (**4**) Spezies der Zusammensetzung $R-C_7H_7Mo(CO)_3$ mit $R = CH_3-CO-CH_2$ (**5**), $CH_3-CO-CH(CH_3)$ (**6**) und $CH_3-CO-CH(CH_3)_2$ (**7**). **5** entsteht auch bei der Elektrolyse von **3** bzw. **4** unter gleichen Bedingungen. In beiden Fällen sind die Stromausbeuten sehr niedrig. Die elektrochemische bzw. elektrokatalytische Reduktion von aliphatischen Ketonen ist hinreichend untersucht worden; sie führt in Abhängigkeit vom pH und den verwendeten Elektroden zu Alkanen, Alkoholen und Carbonsäuren [1]. Aliphatische Ketone sind nur schwer reduzierbar, die Reaktionen sind jedoch in saurer Lösung erleichtert, da in einem vorgelagerten Schritt die leichter reduzierbare protonierte Form entsteht. Dabei können Organometallverbindungen durch Reaktion mit den Metallelektroden entstehen [2]. Über elektrochemisch induzierte Reaktionen von aliphatischen Ketonen mit metallorganischen Substraten wie **1**, **2**, **3** und **4** ist unseres Wissens bisher nicht berichtet worden.

Experimentelles

*A. Darstellung der Spezies $R-C_7H_7Mo(CO)_3$ ($1-6-\eta^7-Propanon(2)-cycloheptatrien$)-(tricarbonyl)molybdän(0), $CH_3-CO-CH_2-C_7H_7Mo(CO)_3$ (**5**)*

1. 3 g (10 mmol) **1** werden unter Zusatz von 10 g $ZnBr_2$ und 1 ml HBr (48%) bei 5 V (3.17 mA/cm²) in 200 ml Aceton unter N_2 elektrolysiert (Zn-Stäbe 70 mm, $\varnothing$ 7 mm). Nach 24 h Reaktionszeit (Reaktionslösung ändert ihre Farbe von grün nach rotbraun) zeigt sich dünnschichtchromatographisch nur das bekannte Dimerisationsprodukt **3**. Anschließend wird unter Sieden weitere 24 h elektrolysiert, wonach auf der Dünnschichtplatte eine zweite rote Substanz zu sehen ist. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und säulenchromatographisch aufgetrennt (Säule 1000 $\times$ 25 mm, Kieselgel 0,05–0,2, Benzol/Methylenchlorid 2:1). Es wurden zwei Zonen eluiert. Die schneller wandernde rote Zone wurde anhand ihres Schmelzpunktes (126 °C), der Elementaranalyse sowie des IR-Spektrums als $(C_7H_7)_2Mo(CO)_3$ (**3**) erkannt. (Ausbeute 50 mg = 1,4% bezogen auf **1**). Die zweite ebenfalls rote Substanz ergibt – aus Petrolether (30–40)/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert – nadelförmige Kristalle. Die Ausbeute beträgt 25 mg (~1% bezogen auf **1**), die Stromausbeute 0,05%. Schmp. 71 °C.

Analyse

Ber.	C 47,58	H 3,69	Mo 29,23	O 19,50,
Gef.	C 47,42	H 3,48	Mo 28,72	O 19,49.

ν_{CO} -Banden (CH_2Cl_2): 1980 (vs), 1910 (vs), 1880 (vs), 1710 (vs) cm⁻¹.

2. 5 g (= 14 mmol) **2** werden mit 15 ml HBr (48%) in 200 ml Aceton wie unter **1.** beschrieben elektrolysiert. Bei Zugabe der HBr schäumt die

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. L. Ziegler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1.

Lösung auf und wird grün (Bildung von 1), nach Beendigung der Elektrolyse ist sie rotbraun. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1., es werden 3 Substanzen beobachtet, die beiden Dimerisierungsprodukte 3 und 4, die anhand von Literaturdaten [3] charakterisiert wurden, und 5.

Spannung [V]	5	10	15
Zeit [h]	48	48	100
Stromdichte [mA/cm ²]	3,17	7,92	11,41
Stromausbeuten [%]	0,05	0,033	0,023
Ausbeuten [mg]	25	15	36
Ausbeuten [%]	0,5	0,3	0,8

(bez. auf 2)

3. 50 mg des gemäß 1. bzw. 2. hergestellten 3 bzw. 4 wurden in 300 ml Aceton gelöst und wie oben beschrieben bei 10 V (7,92 mA/cm²) elektrolysiert. Die anfängliche Dunkelfärbung der roten Lösung verschwindet nach Zugabe von 5 ml HBr (48%), sie tritt nach 20 h Elektrolysedauer wieder auf. Die Lösung wurde auf 40 ml eingengt und anschließend auf Kieselgel mit CH₂Cl₂ über eine Niederdrucksäule (1,5 atm, 400 × 25 mm) gereinigt. Es wird eine rote Zone beobachtet, die mit Mo(CO)₆ verunreinigt ist. Das Hexacarbonyl wird durch Sublimation eliminiert. 5 wurde anhand seines IR-Spektrums (ν_{CO}) charakterisiert.

(1-6- η -7-Butanon(2)-(3)-cycloheptatrien)-(tricarbonyl)molybdän(0),
CH₃-CO-CH(CH₃)-C₇H₇-Mo(CO)₃ (6)

5 g (= 14 mmol) von 2 werden in 200 ml Methyl-ethylketon gelöst und nach Zugabe von 15 ml HBr (48%) bei 10 V (6,34 mA/cm²) elektrolysiert. Die zunächst grün werdende Lösung färbt sich mit zunehmender Reaktionsdauer rotbraun. Nach 42 h wird das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Trennung erfolgt auf Kieselgel (500 × 25 mm Säule) mit CH₂Cl₂; es ergibt sich zunächst eine rote Zone, die nochmals über Kieselgel (500 × 25 mm Säule) mit Benzol/CH₂Cl₂ (4:1) getrennt wird. Es werden zunächst die roten Dimerisierungsprodukte 3 und 4 und dann das rotbraune 6 eluiert. Die rotbraunen Kristalle schmelzen bei 102 °C, sie werden aus Pentan umkristallisiert.

Spannung [V]	10	15
Zeit [h]	42	120
Stromdichte [mA/cm ²]	6,34	6,34
Stromausbeuten [%]	0,051	0,053
Ausbeuten [mg]	14	44
Ausbeuten [%]	0,3	0,9

(bez. auf 2)

ν_{CO} -Banden (Pentan): 1990(vs), 1925(vs), 1905(vs), 1715(vs) cm⁻¹.

(1-6- η -7-Methylpentanon(2)-(3)-cycloheptatrien)-(tricarbonyl)molybdän(0),
CH₃-CO-CH-CH(CH₃)₂-C₇H₇Mo(CO)₃ (7)

5 g 2 (= 14 mmol) werden wie bei 6 beschrieben in Isobutylmethylketon elektrolysiert und nach einer

Reaktionszeit von 14 Tagen wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Neben den Dimerisierungsprodukten 3 und 4 wird eine weitere rote Zone erhalten. Die ölige Substanz läßt sich nicht zur Kristallisation bringen. ν_{CO} -Banden (Pentan): 1995(vs), 1930(vs), 1905(vs), 1715(vs) cm⁻¹.

Eine Steigerung der Ausbeute von 5, 6 und 7 konnte im wesentlichen nur durch längere Reaktionszeiten erreicht werden. Mit Diethylketon bzw. Methylpropylketon war eine entsprechende Reaktion nicht zu beobachten.

B. Röntgenstrukturanalyse von 6

Die Verbindung 6 kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$. Die röntgenographischen Daten sind in Tab. I aufgeführt, die Atomkoordinaten sowie die thermischen Parameter können von den Autoren angefordert werden. Die Justierung des Kristalls (0,2 × 0,2 × 0,4 mm) und die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte zunächst grob mittels Drehkristall- bzw. Equinclination-Antiequinclination-Weissenbergaufnahmen (CuK α -Strahlung); Drehachse war die c-Achse. Die Bestimmung der exakten Gitterparameter erfolgte an einem programmgesteuerten Automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED) der Fa. Siemens. Hierzu wurden von 53 Reflexen die Thetawerte bestimmt (MoK α) und nach einem Ausgleichsverfahren [4] die Gitterparameter berechnet. Es wurden die Intensitäten von insgesamt 2965 von Null verschiedenen unabhängigen Reflexen vermessen und in der üblichen Weise korrigiert, auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur wurde ermittelt aus 3d-Patterson- und 3d-Fourieranalysen; die Lagen der Wasserstoffatome wurden einem Modell entnommen. Die Struktur wurde verfeinert nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [5]. Zehn isotrope und vier anisotrope Zyklen ohne die Wasserstoffatome führten zu einem R-Wert von 6,0%; eine abschließende anisotrope Verfeinerung der Lageparameter von Mo, C und O und eine isotrope Verfeinerung aller H-Lagen (4-Zyklen, B=5,5) ergab einen Residualwert von 5,5%.

Tab. I. Röntgenographische Daten von 6
CH₃-CO-CH(CH₃)-C₇H₇-Mo(CO)₃.

$a = 853,97 \pm 0,14$ pm	$a = 106,38 \pm 0,02^\circ$
$b = 820,80 \pm 0,17$ pm	$\beta = 93,05 \pm 0,03^\circ$
$c = 1045,60 \pm 0,32$ pm	$\gamma = 93,88 \pm 0,02^\circ$
$d_{\text{röntg.}} = 1,624$ g/cm ³ , $V = 699,56 \times 10^6$ pm ³ , $Z = 2$	
Raumgruppe C ₁ -P $\bar{1}$ $\lambda = 0,7107$ Å MoK α -Strahlung	
Fünfwertmessung, θ -2 θ -Abtastung („scan-Methode“)	
Vermessener Bereich $75,445 \geq 2\theta \geq 4,072$	
2934 Reflexe, für die $I > 2,568 \cdot \sigma(I)$	
Dimensionen des Kristalls $0,2 \times 0,2 \times 0,4$ mm,	
$R = 5,5\%$	

Diskussion

Die Spezies 5 und 6 wurden durch Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie (im Bereich der ν_{CO} -Banden), durch ihr 1H -NMR-Spektrum und durch ihr Massenspektrum gesichert; von 6 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. 7 wurde wegen seiner öligen Konsistenz und Unbeständigkeit lediglich durch sein IR-Spektrum im ν_{CO} -Bereich und durch sein 1H -NMR-Spektrum charakterisiert.

Das 1H -NMR-Spektrum von 6 zeigt so z.B. im Bereich der Ringprotonen Ähnlichkeit mit dem des $C_7H_8Mo(CO)_3$ (8). Interessant ist die Gruppierung des Ketonrestes, für die die Möglichkeiten a–c in Betracht kommen.

a

b

c

In dem in Frage kommenden Bereich tritt ein Singulett bei 2,0 ppm, ein Multiplett bei 1,5 ppm und ein Dublett bei 0,9 ppm auf. Das Signal bei 2,0 ppm ist eindeutig drei Protonen zuzuordnen; es sollte von einer in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe befindlichen Methylgruppe (Protonen a) herühren. Das intensive Dublett bei 0,9 ppm (Protonen b) resultiert aus der Anordnung $H-C-CH_3$, das Multiplett bei 1,5 ppm kann durch Kopplung von Proton c mit den Protonen b und dem Proton d des Cycloheptatrienringes entstehen. Daraus ergab sich mit ziemlicher Sicherheit für 6 folgende Anordnung, zumal dieser Strukturvorschlag durch Entkoppelungsexperimente untermauert wurde.

Dieser Sachverhalt wurde endgültig durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in den Abbn. 1–3 und den Tabn. II und III veranschaulicht. Das Molybdän-Zentralatom ist oktaedrisch koordiniert, wobei jeweils drei Koordinationsstellen vom Cycloheptatriensystem und den drei CO-Gruppen besetzt werden. Im Gegensatz zum Tropyliumliganden im $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ -Kation (2) und im $C_7H_7Mo(CO)_2Br$ (1) [6] ist der Cycloheptatrienring in 6 erwartungsgemäß nicht eben. Bei 6 liegen sechs Atome C(1), C(3)–C(7)) annähernd in einer Ebene (Ebene E, Abb. 3, Tab. III), das substituierte Kohlenstoffatom (C(2)) weicht erheblich von der Ebene E (71,7 pm) ab. Diese Abweichung liegt in der gleichen

Abb. 1. ORTEP-Plots von $CH_3-CO-C_2H_4-C_7H_7Mo(CO)_3$ (6) aus verschiedenen Blickrichtungen; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Abb. 2. Bindungsparameter von **6**;
Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in Grad.

Tab. II. Bindungslängen [pm] und Winkel [Grad]. Die Standardabweichungen σ (in Klammern) beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). Die Indices entsprechen Abbn. 1 und 2.

Mo	—C(1)	245,2(8)	Mo	—C(2)	299,1(8)	C(14)—O(4)	116,1(13)	C(5)—C(6)	135,3(15)
	—C(3)	244,4(9)		—C(12)	199,5(8)	C(1)—C(2)	149,2(14)	C(6)—C(7)	142,0(14)
	—C(4)	231,5(9)		—C(13)	196,6(8)	C(2)—C(8)	153,5(10)	C(7)—C(1)	139,8(14)
	—C(5)	231,8(8)		—C(14)	194,7(10)	C(2)—C(3)	151,3(10)	C(8)—C(9)	155,2(16)
	—C(6)	231,0(8)		C(12)—O(2)	113,9(10)	C(3)—C(4)	137,1(12)	C(8)—C(10)	149,1(11)
	—C(7)	231,8(8)		C(13)—O(3)	115,3(10)	C(4)—C(5)	141,3(15)	C(10)—C(11)	152,1(14)
C(10)—O(1)		120,1(12)							
C(2)—C(1)—C(7)		124,7(8)	C(1)—C(2)—C(3)		109,0(7)	C(8)—C(2)—C(3)		111,6(6)	
C(2)—C(3)—C(4)		124,9(7)	C(3)—C(4)—C(5)		126,7(8)	C(4)—C(5)—C(6)		129,2(9)	
C(5)—C(6)—C(7)		127,8(9)	C(6)—C(7)—C(1)		127,2(10)	C(2)—C(8)—C(10)		112,4(7)	
C(2)—C(8)—C(9)		111,7(7)	C(9)—C(8)—C(10)		106,2(8)	C(8)—C(10)—C(11)		115,5(8)	
C(8)—C(10)—O(1)		121,8(9)	C(11)—C(10)—O(1)		122,8(9)				
Mo—C(12)—O(2)		178,9(10)	Mo—C(13)—O(3)		176,5(9)	Mo—C(14)—O(4)		178,1(8)

Abb. 3. Abweichungen (pm) der C-Atome des Cycloheptatrienringes aus der besten Ebene E.

Tab. III. Daten zur besten Ebene des Triensystems im 7-Butanon(2)-(3)-cycloheptatrienring; die Zahlen geben die Abweichung von der besten Ebene an (pm).

E	C(1)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
	2,8	2,3	—5,9	4,2	2,1	—5,4
Abstände einiger Atome von der Ebene E						
	C(2)	C(8)	C(9)	C(10)	O(1)	C(11)
	71,7	222,7	292,7	292,0	243,8	428,2
						Mo —175,8

Größenordnung wie bei $(CH_3)_3C-C_7H_7Mo(CO)_3$ (**9**) (61,4 pm [1]). Die Abweichungen der übrigen 6 Ringatome von der Ebene E sind zwar wesentlich geringer, sie scheinen jedoch ebenso wie bei **9** und bei $C_7H_8Mo(CO)_3$ (**8**) [7] systematischer Natur zu sein, obwohl sie innerhalb der Standardabweichungen liegen. So liegen C(1) und C(3) bzw. C(5) und C(6) (2,84 und 2,28 pm bzw. 4,15 und 2,05 pm) oberhalb C(4) und C(7) (—5,90 und —5,38 pm) unterhalb der besten Ebene E. Den selben Sachverhalt trifft man bei **8** und **9** an, so daß angenommen werden darf, daß die bei allen drei Verbindungen beobachteten gleichsinnigen Abweichungen zugunsten einer besseren Gesamtüberlappung der π -Orbitale des gesamten Triensystems erzwungen werden. Die Bindungslängen im Triensystem von **6** entsprechen

denen in anderen konjugierten Trienen (Tab. II); die Bindungen C(2)–C(1) und C(2)–C(3) sind als Einfachbindungen ($149,2 \pm 1,4$ pm bzw. $151,3 \pm 1,0$ pm) zu bezeichnen.

Entsprechend werden auch die Molybdän-Kohlenstoff-Abstände gefunden, wobei die zu C(2) vicinalen Kohlenstoffatome C(1) und C(3) wie bei **9** weiter vom Molybdän entfernt sind ($245,2 \pm 0,8$ bzw. $244,4 \pm 0,9$ pm) als die anderen Kohlenstoffatome des Triensystems (C(4)–C(7)). Letztere Mo–C-Abstände betragen im Mittel $231,5 \pm 0,8$ pm; sie entsprechen damit innerhalb 3σ denen in **9** [1].

Der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff des Siebenringes C(2) ist vom Molybdän $299,1 \pm 0,8$ pm entfernt, der $CH_3COCH(CH_3)$ -Rest steht in exo-Stellung zum Molybdän. Dies steht im Einklang mit dem Massenspektrum von **6**, bei dem das für eine exo-Stellung typische Bruchstück $C_7H_7Mo(CO)_3$ gefunden wurde [8]. Die Atome C(9) und C(10) des Ketylrestes haben in etwa den gleichen Abstand von der Ebene E ($292,7$ bzw. $292,0$ pm, C(8) 223 pm). Während der Carbonylsauerstoff des Restes O(1) zur Ringebene E hin geneigt ist ($243,8$ pm), ist C(11) wesentlich weiter weg ($428,2$ pm).

Die Bindungsparameter bei den drei Carbonylliganden passen sehr gut in das bekannte Bild.

Die bei **6** gefundenen strukturellen Verhältnisse können sicherlich auf die Spezies **5** und **7** übertragen werden. Hierfür sprechen neben den Elementaranalysen die IR-Spektren (s. Präparativer Teil) und vor allem die Massenspektren. So trat sowohl für **5** als **6** der Molekülpeak M^+ auf. Die beobachtete und berechnete Isotopenverteilung für $M^+ = 330$ (**5**) und $M^+ = 344$ (**6**) sind im untenstehenden Diagramm (Abb. 4) aufgetragen. Ein weitgehend analoges Fragmentierungsschema läßt einen ähnlichen Aufbau als sicher erscheinen.

Basenreaktionen gemäß

Abb. 4. Berechnete (Strichdiagramme) und gefundene Isotopenverteilung der Molekülpeaks
 $M^+ = 330 = CH_3-CO-CH_2-C_7H_7Mo(CO)_3^+$ (**5**) und
 $M^+ = 344 = CH_3-CO-C_2H_4-C_7H_7Mo(CO)_3^+$ (**6**).

sind hinreichend bekannt [9]. Eine solche Reaktion würde für die von uns hergestellte Spezies **6** das über die Enolform entstandene Anion $CH_3-CO-\bar{C}H-CH_3$ erfordern, das nukleophil am komplexierten C_7H_7 -Ring in **1** bzw. **2** angreift. Ein radikalischer Reaktionsweg über ein bei der kathodischen Reduktion gebildetes Radikal $CH_3-\dot{C}(OH)CH_3$, das im Falle von Aceton schon diskutiert wurde [2], ist nicht auszuschließen. In jedem Falle aber sollte eine nukleophile Addition vorliegen. Bei Richtigkeit dieser Annahme sollten die Spezies *nicht* aus den Dimeren **3** bzw. **4** zu erhalten sein. Letztere treten bei der Elektrolyse von **1** bzw. **2** immer als Hauptprodukte auf. Wir konnten nun zeigen, daß die Verbindung **5** auch aus den Dimeren **3** und **4** entsteht, so daß auch eine Substitution am komplexierten $(C_7H_7)_2$ -Liganden in **3** bzw. **4** in Betracht zu ziehen ist.

Bei dem von uns ebenfalls untersuchten homologen Chromsystem $[\eta^7-C_7H_7Cr(CO)_3]^{\oplus}$ entstehen ebenfalls die Produkte $R-C_7H_7Cr(CO)_3$ in einer thermischen Reaktion bei Anwesenheit von Basen wie F^- bzw. OH^- . Dies macht einen ionischen Mechanismus für das Chromsystem wahrscheinlich [10].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sach- und Personalmittel.

- [1] F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, S. 42, 153, 200, 217, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [2] G. A. Tedoradze, *J. Organomet. Chem.* **88**, 1 (1975).
- [3] E. A. Abel, M. A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- [4] W. Berdesinski und B. Nuber, *Neues Jb. Mineralog. Abh.* **104**, 113 (1966).
- [5] J. M. Stuart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin (eds): *X-ray System Version 1970*, Computer Science Center, University of Maryland, USA – Version Heidelberg 1973.

- [6] M. L. Ziegler, H. E. Sasse und B. Nuber, *Z. Naturforsch.* **30b**, 22 [1975].
- [7] J. D. Dunitz und P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **48**, 2188 (1960).
- [8] J. Müller und K. Fendel, *Chem. Ber.* **103**, 3128 (1970).
- [9] P. O. Tremmel, K. Weidenhammer, H. Wienand und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **30b**, 699 (1975) und die dort zitierte Literatur.
- [10] F. Zahedi, Diplomarbeit 1978, Universität Heidelberg.