

nicht bekannt, doch gibt es ähnliche einkernige Komplexe^[8]. Zum Beispiel kann man die Komplexe $[\text{LReO}_3]^+$ ($\text{L} = 1,4,7\text{-Triazacyclonanon}, 1,4,7\text{-Trithiacyclonanon}$) mit **5** vergleichen, wenn man den Pt_3O_3 -Ring als dreizähnigen pseudo-Kronenetherliganden betrachtet^[8]. Die hohe Oxidationsstufe des Rheniumzentrums von **5** konnte mit Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt werden. Die Bindungsenergie für $\text{Re}(4f_{7/2})$ in **5** beträgt 45.6 eV und ist damit nur etwas kleiner als die in Re_2O_7 (46.7 eV)^[9].

Die Elektronenabzählregeln (polyhedral skeletal electron theory) zur Vorhersage der Anzahl von Metall-Metall-Bindungen ist von zentraler Bedeutung für die systematische Untersuchung von Metalleclustern. Bislang konnte der Effekt, den die Erhöhung der Clusterelektronenzahl um 12 Elektronen bewirkt, nur durch den Vergleich von strukturähnlichen Clustern mit unterschiedlichen Metallzentren untersucht werden, beispielsweise bei den Clustern $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4]$ (60 Elektronen, 6 M-M-Bindungen) und $[\text{Cp}_4\text{Co}_4\text{S}_4]$ (72 Elektronen, 0 M-M-Bindungen)^[10]. Die Cluster **1** (54 Elektronen) und **4–6** (66 Elektronen) sind ein besonders aussagekräftiges Beispiel für diesen Effekt, da alle das Pt_3Re -Gerüst enthalten und auch die entsprechenden Cluster mit 58 und 62 Elektronen bekannt sind^[4]. Bislang war keine Reihe von Clustern bekannt, bei denen unter Erhaltung des Clustergerüsts die Summe der Oxidationsstufen der Metallatome um 6 (**1 → 4, 1 → 6**) oder um 12 (**1 → 5**) erhöht werden konnte^[11]. Man findet eine große Ähnlichkeit zwischen der Struktur der $\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O})_3$ -Einheit in Komplex **4** und der vorgeschlagenen Struktur für Carbonylrheniumkomplexe, die an oxidische Träger gebunden sind. Die Chemie von **4** macht es wahrscheinlich, daß oxophile Rheniumzentren an den Grenzflächen zwischen oxidischem Träger und Pt-Re-Katalysatoren vorhanden sind^[1, 12].

Eingegangen am 24. August 1994 [Z 7260]

Stichwörter: Cluster · Katalyse · Komplexe mit Chalkogenliganden · Platinverbindungen · Rheniumverbindungen

- [1] a) J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts. Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1983; b) *Metal Clusters in Catalysis* (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guczi, H. Knozinger), Elsevier, New York, 1986; c) J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 134.
- [2] a) S. L. Ingham, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 166; b) C. K. Schauer, E. Voss, M. Sabat, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7662; c) Y. Chi, L. S. Hwang, G. H. Lee, S. M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1456; d) C. P. Gibson, A. D. Rae, D. R. Tomchick, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, C23; e) F. A. Cotton, P. Lahueria, M. Sanau, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8284; f) C. K. Schauer, D. F. Shriver, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 255; g) A. Colombie, J.-J. Bonnet, P. Pompeyrene, G. Lavigne, S. Sunshine, *Organometallics* **1986**, *5*, 2305; h) R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 246; i) A. Ceriotti, L. Resconi, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, C35; j) G. Lavigne, N. Lugan, J. J. Bonnet, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 423.
- [3] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339.
- [4] J. Xiao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7882.
- [5] J. Xiao, R. J. Puddephatt, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1129.
- [6] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *ibid.* **1984**, *96*, 364 bzw. **1984**, *23*, 383.
- [7] Kristalldaten von $[\text{Pt}_3\{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})_3][\text{PF}_6] \cdot \text{Et}_2\text{O}$: **6** $[\text{PF}_6]$ · Et_2O : monoklin, $P2_1/n$; $a = 17.133(3)$, $b = 23.494(4)$, $c = 19.976(4)$ Å, $\beta = 95.42(1)$ °; $V = 8005(3)$ Å³, $Z = 4$; Siemens-P4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 25^\circ\text{C}$; $R = 0.0813$ für 446 Parameter und 5725 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

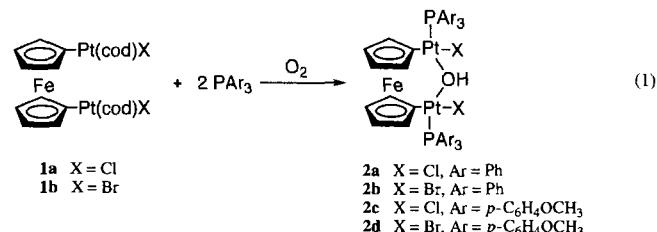
- [8] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1714.
- [9] W. T. Tysoe, F. Zaera, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1988**, *200*, 1.
- [10] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169.
- [11] P. Zanello, *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, *79*, 101.
- [12] a) P. S. Kirlin, F. B. M. van Zon, D. C. Konigsberger, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8439; b) S. K. Purnell, J.-R. Chang, B. C. Gates, *ibid.* **1993**, *97*, 4196; S. M. Augustine, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1989**, *116*, 184.

Reaktionen von 1,1'-Ferrocendiylbis{chloro-[1,2,5,6-η]-1,5-cyclooctadien}diplatin mit Triarylphosphanen und molekularem Sauerstoff**

Toshiya Yoshida, Shigeaki Tanaka, Tomohiro Adachi, Toshikatsu Yoshida, Kiyotaka Onitsuka und Kenkichi Sonogashira*

Bei metallocenhaltigen Übergangsmetallkomplexen sind intramolekulare Metall-Metall-Wechselwirkungen unter Beteiligung des Metallocen-Zentralatoms von großem Interesse^[1]. Im Rahmen unserer Studien an Ferrocenyl-Übergangsmetallkomplexen^[2] haben wir die Reaktivität der 1,1'-Ferrocendiyldiplatin-Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{cod})\text{X})_2\text{Fe}]$ **1** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; cod = 1,5-Cyclooctadien)^[3] untersucht. Die Komplexe **1** reagieren mit zwei Äquivalenten PAr_3 ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) und Sauerstoff zu den neuartigen paramagnetischen μ -Hydroxo-Komplexen **2**. Wir beschreiben hier die Chemie dieser und ähnlichen Komplexe.

Die μ -Hydroxo-verbrückten 1,1'-Ferrocendiyldiplatin-Komplexe **2** wurden in 46–62% Ausbeute in Form luftstabilen grüner Kristalle durch Ligandenaustausch mit zwei Äquivalenten PAr_3 in Gegenwart von molekularem Sauerstoff (CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 6 h) aus den entsprechenden 1,1'-Ferrocendiyldiplatin-Komplexen **1** erhalten, die einen cod-Liganden an jedem Pt-Atom tragen [Gl. (1)]^[4].



Das IR-Spektrum von **2a** zeigt eine OH-Streckschwingungsbande bei 3440 cm^{-1} ^[5]. Das charakteristische, breite $^1\text{H-NMR}$ -Signal der $\mu\text{-OH}$ -Einheit von **2a** liegt bei deutlich höherem Feld ($\delta = -23.5$) als das anderer μ -Hydroxo-Komplexe^[6] und verschwindet nach Zugabe von D_2O . Wegen des Para-

[*] Prof. Dr. K. Sonogashira, T. Yoshida, S. Tanaka, Dr. K. Onitsuka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka City University Sumiyoshi-ku, Osaka 558 (Japan)
Telefax: Int. + 6/605-2769

T. Adachi, Prof. Dr. T. Yoshida
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences
University of Osaka Prefecture

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant-in-Aid Nr. 05236106 für den Forschungsschwerpunkt „Reaktive metallorganische Verbindungen“). Wir danken Prof. A. Ichimura, Osaka City University, für hilfreiche Diskussionen und die Aufnahme des Cyclovoltammograms.

gnetismus der Ferrocendyl-Einheit, der durch das Auftreten eines Resonanzsignals im ESR-Spektrum von **2a** belegt wird, liegen die breiten Signale für die Cyclopentadienyl-Protonen bei $\delta = 36.6$ und 26.6 ^[7]. Das Cyclovoltammogramm von **2a** in CH_2Cl_2 zeigt einen Peak für die reversible Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} ($E_{1/2} = -0.62$ V), wobei auch Zersetzung zu einem unbekannten Produkt ($E_a = -0.37$ V) auftritt (Abb. 1). Um die

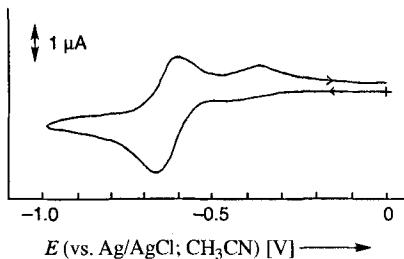
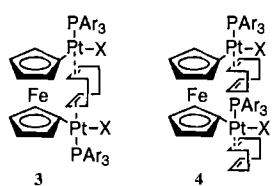


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **2a** (10^{-3} M in CH_2Cl_2); Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s^{-1} , Leitelektrolyt: Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (10^{-1} M), Arbeitselektrode: Pt (Scheibe, Durchmesser 2 mm).

Herkunft der μ -Hydroxo-Einheit zu klären, führten wir mehrere Experimente durch: Bringt man **1a** mit einem Äquivalent Triphenylphosphan pro Platinatom unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zur Reaktion, so erhält man nicht **2a**. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Reaktionsmischung deuten vielmehr auf das Vorliegen reaktiver diamagnetischer Spezies wie **3** und **4** hin.



2a konnte auch nicht durch Zugabe von H_2O , wohl aber nach Zutritt getrockneter Luft erhalten werden. Anscheinend wird das reaktive Zwischenprodukt leicht durch molekularen Sauerstoff oxidiert. Wir nehmen daher an, daß das O-Atom in **2** von O_2 stammt, obwohl wir keine Hinweise auf die Herkunft des H-Atoms der μ -Hydroxo-Gruppe haben.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2c**^[8] ergab, daß das verbrückende O-Atom der OH-Einheit und die beiden Pt-Atome gewinkelt angeordnet sind. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige, im wesentlichen identische Moleküle; eines ist in Abbildung 2 gezeigt. Jedes Platinatom ist quadratisch-planar umgeben; der Diederwinkel zwischen den beiden Platin-Koordinationsebenen beträgt 146.9° . Diese Ebenen schließen Diederwinkel von 87.1 bzw. 63.8° mit dem jeweils dazugehörigen Cyclopentadienyl-Liganden ein. Die beiden mit $2.127(9)$ und $2.13(1)$ Å annähernd gleichlangen Pt-O-Bindungen sind länger als diejenigen in $[\text{NBu}_4][\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-OH})\}_2]$ ($2.07(2)$ Å)^[9] und stimmen überein mit dem für $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{-OH})\}_2]$ gefundenen Mittelwert (2.130 Å)^[10]. Der Pt-O-Pt-Winkel ist mit $138.9(5)^\circ$ deutlich größer als in anderen μ -Hydroxodiplatin-Komplexen, für die $92(2)$ – $101.4(6)^\circ$ gefunden werden^[9, 10]. Die Pt-C-Bindungslängen von $2.0(2)$ und $2.01(2)$ Å liegen im für normale Pt-C-Bindungen in σ -Ferrocenylplatin-Komplexen erwarteten Bereich^[11]. Die beiden Pt-Fe-Abstände von $3.728(3)$ und $3.725(3)$ Å sowie der Pt-Pt-Abstand von $3.990(2)$ Å belegen, daß keine direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten. Das Sauerstoffatom ist $3.49(1)$ Å vom Eisenatom entfernt; dieser Abstand liegt eindeutig im nicht-bindenden Bereich. Die Ferrocendyl-Einheit hat eine gestaffelte Konformation, und der Diederwinkel zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Liganden beträgt 8.5° .

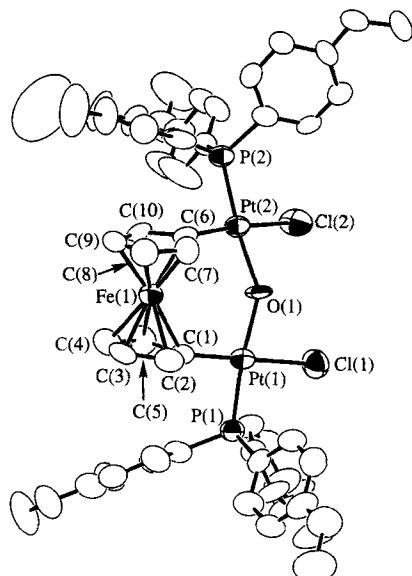
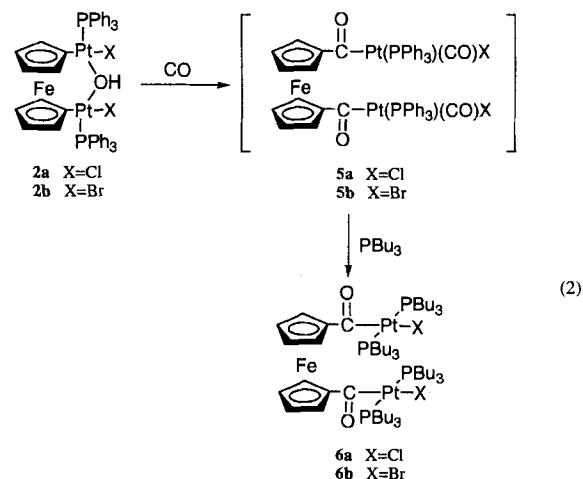


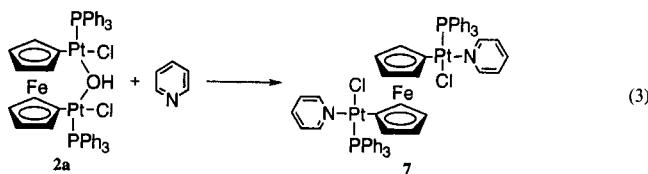
Abb. 2. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt(1)-Cl(1) 2.390(5), Pt(1)-P(1) 2.224(5), Pt(1)-O(1) 2.127(9), Pt(1)-C(1) 2.00(2), Pt(2)-Cl(2) 2.386(5), Pt(2)-P(2) 2.241(5), Pt(2)-O(1) 2.13(1), Pt(2)-C(6) 2.01(2), Cl(1)-Pt(1)-O(1) 83.5(3), P(1)-Pt(1)-O(1) 172.6(3), O(1)-P(1)-C(1) 93.0(5), Cl(2)-Pt(2)-O(1) 82.7(3), P(2)-Pt(2)-O(1) 177.3(3), O(1)-P(1)-C(6) 91.2(6), Pt(1)-O(1)-Pt(2) 138.9(5).

Die Reaktion von **2a** mit CO (30 kg cm^{-2}) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur ergibt braunrotes, festes **5a**. Dieser Komplex konnte nicht rein erhalten werden; seine Struktur folgt aus IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten. Reaktion von **5a** mit Tri-n-butylphosphan im Überschuß ergibt **6a** in Form stabiler, orangefarbener Kristalle [Gl. (2)]. Die im IR-Spektrum von **6a**



auftretende CO-Streckschwingungsbande bei 1600 cm^{-1} deutet darauf hin, daß ein Einschub von CO in die Pt-C-Bindung stattgefunden hat. Die beiden Cyclopentadienyl-Liganden sind nach ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden äquivalent; die *trans*-Anordnung der Phosphor-Liganden am Platin wird durch ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum sowie eine $^2J(\text{P},\text{C})$ -Kopplung für das CO-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6a** belegt. Diese Daten sind in Einklang mit einer Struktur, die durch Einschub von je einem Molekül CO in jede der beiden Pt-C-Bindungen von **2a** entsteht. In ähnlicher Weise entsteht aus **2b** durch Insertion **6b**.

Reaktion von **2a** mit Pyridin führt zum roten Komplex **7** [Gl. (3)]. Dessen Struktur wurde durch Röntgenbeugung be-



stimmt (Abb. 3)^[8]. Offensichtlich wird unter Reduktion des Komplexes die Hydroxo-Brücke von **2a** durch Pyridin gespalten, das dann *trans*-ständig zum Cyclopentadienyl-Liganden an das jeweilige Platinatom koordiniert; über den Verbleib der verbrückenden Hydroxo-Einheit ist nichts bekannt. Die Pt-Atome

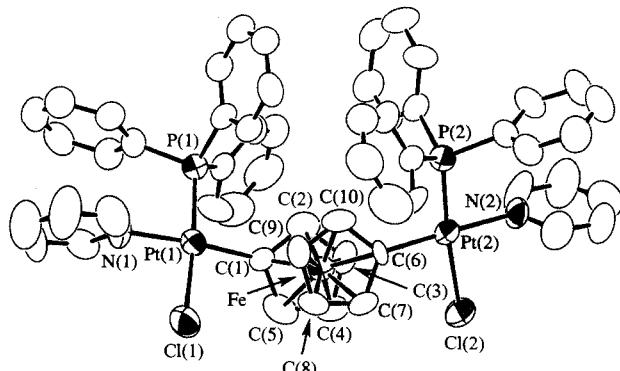


Abb. 3. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Pt(1)-C(1) 2.02(1), Pt(1)-Cl(1) 2.362(4), Pt(1)-P(1) 2.216(4), Pt(1)-N(1) 2.15(1), Pt(2)-C(6) 2.03(1), Pt(2)-Cl(2) 2.361(4), Pt(2)-P(2) 2.208(4), Pt(2)-N(2) 2.15(1).

sind wie erwartet quadratisch-planar umgeben, mit einer Pt-C- σ -Bindung zur 1,1'-Ferrocendiyl-Einheit sowie drei koordinativen Bindungen zu den anderen Liganden (PPh_3 , Pyridin und Cl). Die 1,1'-Ferrocendiyl-Einheit liegt in ekliptischer Konformation vor, wobei die Pt-Koordinationsebenen transoid angeordnet sind; hierdurch werden sterische Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls minimiert. Die beiden Cyclopentadienyl-Liganden sind um 1.6° gegeneinander geneigt. Sämtliche Bindungslängen und -winkel liegen im üblichen Bereich.

Fassen wir zusammen: Die 1,1'-Ferrocendiyl-Einheit in den neuartigen paramagnetischen μ -Hydroxo-verbrückten 1,1'-Ferrocendiylplatin-Komplexen **2** ist nicht nur verbrückender Ligand und Abstandshalter für die beiden Platinatome, sondern dient auch als Elektronenpool. Die Komplexe **2** werden durch CO oder Pyridin zu den diamagnetischen Komplexen **6** bzw. **7** reduziert, deren Reaktivität wir derzeit untersuchen.

Experimentelles

2a: Eine Lösung von **1a** (101 mg, 0.117 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde mit PPh_3 (63 mg, 0.240 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die rote Lösung sich allmählich grün färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der grüne Rückstand in 1,2-Dichlorehthan aufgenommen. Durch langsames Eindunsten dieser Lösung erhielt man **2a** in Form grüner Kristalle (100 mg, 62%). Schmp. 235–240 °C (Zers.). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ (OH); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 36.56$ (br, 4 H; C_5H_4), 26.59 (br, 4 H; C_5H_4), 12.80 (br, 12 H; Ph), 10.89 (br, 12 H; Ph), 10.15 (br, 6 H; Ph), –23.49 (br, 1 H, OH); $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , PPh_3): $\delta = -84.88$ (s); MS (FAB): $m/z: 1168$ [$M - \text{OH}$] $^+$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \times 10^{-2}) = 774$ (6.05), 637 (4.03), 406 nm (27.0).

6a: Eine Lösung von **2a** (48 mg, 0.0347 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde in einem 100-mL-Autoklaven CO (30 kg cm^{-2}) aufgepreßt. Nach 24 h Stehen bei Raumtem-

peratur wurde Tri-*n*-butylphosphan (70 μL , 0.281 mmol) zugegeben und die Lösung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels reinigte man den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (15 mm \times 100 mm; Eluens: CHCl_3). Durch Umkristallisieren aus Hexan erhielt man **6a** in Form orangefarbener Kristalle (19 mg, 37%). Schmp. 131–132 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.61$ (s, 4 H; C_5H_4), 4.23 (s, 4 H; C_5H_4), 1.83 (br., 12 H; CH_2), 1.67 (br., 12 H; CH_2), 1.49–1.39 (m, 48 H; CH_2), 0.92 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 36 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 213.62$ (t, $J(\text{P},\text{C}) = 5.3 \text{ Hz}$; CO), 97.92 (t, $J(\text{P},\text{C}) = 4.2 \text{ Hz}$; C_5H_4 *ipso*), 70.54, 69.49 (C_5H_4), 25.97, 24.23, 21.72, 13.81 (PBu_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , PPh_3): $\delta = 11.72$ ($J(\text{Pt},\text{P}) = 3034 \text{ Hz}$).

7: Eine Lösung von **2a** (35 mg, 0.0295 mmol) in Pyridin (10 mL) wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung änderte sich allmählich von grün zu orangefarben. Man erhielt einen orangeroten Niederschlag (35 mg, 90%). Schmp. 237–241 °C (Zers.).

Eingegangen 18. Juli,
veränderte Fassung am 18. Oktober 1994 [Z 7139]

Stichworte: Phosphane · Platinverbindungen · Sauerstoffaktivierung · Sandwichkomplexe

- [1] D. Seyferth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* **1983**, *2*, 472; S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirashige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura, M. Sato, *ibid.* **1987**, *6*, 526; M. I. Bruce, P. A. Humphrey, O. bin Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tieckink, W. R. Cullen, *ibid.* **1990**, *9*, 2910; W. R. Cullen, S. J. Rettig, T.-C. Zheng, *ibid.* **1992**, *11*, 277; M. Sato, K. Suzuki, S. Akaori, *Chem. Lett.* **1987**, 2239; M. Sato, M. Sekino, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C31; M. Sato, M. Sekino, *ibid.* **1993**, *444*, 185; C. E. L. Headford, R. Mason, P. R. Ranatunge-Bandarage, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 601; H. Wadeohl, W. Galm, H. Pritzkow, A. Wolf, *ibid.* **1993**, 1459; H. Wadeohl, W. Galm, H. Pritzkow, A. Wolf, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1058.
- [2] S. Tanaka, T. Yoshida, T. Adachi, T. Yoshida, K. Onitsuka, K. Sonogashira, *Chem. Lett.* **1994**, 877.
- [3] Z. Dawoodi, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 95.
- [4] J. W. Gilje, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 895.
- [5] G. W. Bushnell, K. R. Dixon, R. G. Hunter, J. J. McFarland, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3694; R. E. Fakley, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1444; S. Wimmer, P. Castan, F. L. Wimmer, N. P. Johnson, *ibid.* **1989**, 403.
- [6] G. López, J. Ruiz, G. García, J. M. Martí, G. Sánchez, J. García, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 435; V. V. Grushin, H. Alper, *Organometallics* **1993**, *12*, 1890.
- [7] U. Kölle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. E. J. Herberich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 690; T.-Y. Dong, H.-M. Lin, M.-Y. Hwang, T.-Y. Lee, L.-H. Tseng, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 227.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2c**: $0.80 \times 0.60 \times 0.10 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 18.36(1)$, $b = 17.64(2)$, $c = 38.313(8) \text{ \AA}$, $\beta = 97.04(3)^\circ$, $V = 12311(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.608 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 51.06 \text{ cm}^{-1}$, ω -2 θ scan, $6.0^\circ < 2\theta < 50.1^\circ$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert, $R = 0.040$ und $R_w = 0.045$ für 8717 von 17916 unabhängigen Reflexen mit $I > 6.0 \sigma(I)$ (Reflex/Parameter-Verhältnis = 6.96), empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12], GOF = 3.07, Restelektronendichte = -0.89 bis $1.04 \text{ e}^{-} \text{\AA}^{-3}$. Kristallstrukturdaten von **7**: $0.70 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.22(2)$, $b = 24.907(7)$, $c = 22.175(9) \text{ \AA}$, $\beta = 96.00(7)^\circ$, $V = 5614(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.711 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 54.73 \text{ cm}^{-1}$, ω -2 θ -Scan, $6.0^\circ < 2\theta < 45.1^\circ$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert, $R = 0.038$ und $R_w = 0.041$ für 4449 von 7564 unabhängigen Reflexen mit $I > 9.0 \sigma(I)$ (Reflex/Parameter-Verhältnis = 7.10), empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12], GOF = 3.17, Restelektronendichte = -0.87 bis $0.85 \text{ e}^{-} \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Martí, J. A. Hermoso, A. Vegas, M. Martinez-Ripoll, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 53.
- [10] G. W. Bushnell, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1773.
- [11] R. E. Hollands, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, C. J. Cardin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1527.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.