

Basische Metalle, XI¹⁾

Kationische (Cyclopentadienyl)rhodium-Komplexe mit Rh–H-, Rh–C-, Rh–Ge-, Rh–Sn- und Rh–Halogen-Bindungen

Helmut Werner*, Rainer Feser und Wolfgang Buchner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 19. Mai 1978

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}]_2$ reagiert mit einem Überschuß von Trimethylphosphan zu $[(\text{PMe}_3)_4\text{Rh}]\text{Cl}$ (1). In Lösungen von 1 findet ein sehr rascher Austausch der Phosphanliganden statt. Die Reaktion von 1 mit TiC_5H_5 führt zu dem Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ (9), der ein stark Lewis-basisches Metallatom besitzt. 9 reagiert mit Elektrophilen Y^+ sehr bereitwillig zu den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhY}]^+$, die stabile Rh–H-, Rh–Alkyl-, Rh–Acyl-, Rh–Ge-, Rh–Sn- und Rh–Halogen-Bindungen besitzen und als PF_6 -Salze isoliert werden [$\text{Y} = \text{H}$ (2), CH_3 (3), C_2H_5 (4), COCH_3 (10), COC_6H_5 (11), $\text{COC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -(*p*) (12), GeMe_3 (7), SnMe_3 (8), Br (15), Cl (13), I (14)]. Bei der Reaktion von 9 mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Ether entsteht neben $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]^+$ das Kation $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]^+$. Die Reduktion mit NaH in Tetrahydrofuran ergibt $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$.

Basic Metals, XI¹⁾

Cationic (Cyclopentadienyl)rhodium Complexes Containing Rh–H-, Rh–C-, Rh–Ge-, Rh–Sn-, and Rh–Halogen Bonds

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}]_2$ reacts with excess trimethylphosphane to give $[(\text{PMe}_3)_4\text{Rh}]\text{Cl}$ (1). A very rapid exchange of the phosphane ligands occurs in solution of 1. The reaction of 1 with TiC_5H_5 leads to the complex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ (9), in which the metal atom is a strong Lewis base. 9 reacts very readily with electrophiles Y^+ to give the cations $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhY}]^+$ which possess stable Rh–H, Rh–alkyl, Rh–acyl, Rh–Ge, Rh–Sn, and Rh–halogen bonds. They were isolated as PF_6 salts [$\text{Y} = \text{H}$ (2), CH_3 (3), C_2H_5 (4), COCH_3 (10), COC_6H_5 (11), $\text{COC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -(*p*) (12), GeMe_3 (7), SnMe_3 (8), Br (15), Cl (13), I (14)]. The cation $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]^+$ is formed together with $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]^+$ in the reaction of 9 with $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in ether. Reduction with NaH in THF gives $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$.

1. Einleitung

Von den Halbsandwich-Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$) ist insbesondere derjenige mit $\text{L} = \text{Trimethylphosphan}$ ein ausgezeichneter Baustein für die Synthese neutraler und kationischer (Cyclopentadienyl)cobalt-Verbindungen^{1–6)}. Durch Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ mit Protonen- und Lewis-Säuren sind zahlreiche Komplexe mit stabilen Cobalt-Hydrid-, Cobalt-Alkyl-, Cobalt-Acyl- und Cobalt-Metall-Bindungen zu-

gänglich. Die Lewis-Basizität des Metalls in $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ übertrifft deutlich diejenige in $C_5H_5Co(PPh_3)_2$ ⁷⁾ und $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$ ⁸⁾, was vor allem auf den starken Donorcharakter von PMe_3 zurückzuführen ist.

Im Anschluß an die oben erwähnten Arbeiten interessierte es uns, ob auch der entsprechende Rhodium-Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ eine ähnlich ausgeprägte Reaktivität wie $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ gegenüber Lewis-Säuren besitzt. Vergleichende Untersuchungen an vierfach koordinierten, planaren Rh^I - und Ir^I -Komplexen hatten ergeben⁹⁾, daß die Lewis-Basizität des Metalls von Rhodium zu Iridium zunimmt. Es wurde vermutet¹⁰⁾, daß möglicherweise ein allgemeiner Trend der Zunahme der Lewis-Basizität des Metalls gemäß $3d < 4d < 5d$ festzustellen ist. In der Reihe der Cyclopentadienyl-Komplexe $C_5H_5M(CO)PPH_3$ trifft dies allerdings nicht zu; hier kommt nach den Arbeiten von *Graham et al.*¹¹⁾ der Rhodium-Verbindung eine geringere Lewis-Basizität als dem entsprechenden Cobalt- und Iridium-Komplex zu.

Wir berichten im folgenden über die Synthese von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (9) und über die Eignung dieses Komplexes zur Darstellung von Kationen mit $Rh-H$ -, $Rh-C$ -, $Rh-Ge$ -, $Rh-Sn$ - und Rh -Halogen-Bindungen.

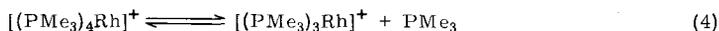
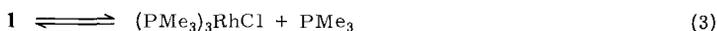
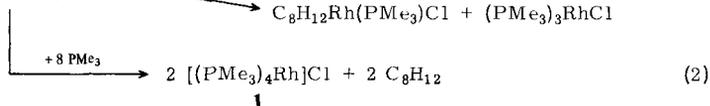
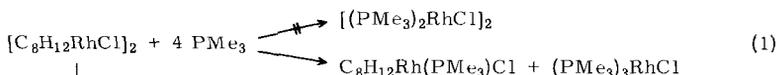
2. Synthesewege für $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (9)

Nach *Cramer und Seiwel*¹²⁾ reagiert $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ mit tertiären Phosphanen und Phosphiten unter Verdrängung eines oder beider Ethylen-Liganden. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Art von L entstehen Komplexe des Typs $C_5H_5Rh(C_2H_4)L$ bzw. $C_5H_5RhL_2$. Für $L = PMe_3$ ließ sich nach einstündiger Reaktion bei 100°C die Bildung von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ NMR-spektroskopisch nachweisen.

Mit Hilfe eines Versuches im NMR-Röhrchen konnten wir zeigen, daß $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ auch ausgehend von $C_5H_5RhC_8H_{12}$ zugänglich ist. Nach 4tägigem Stehenlassen einer benzolischen Lösung des Cyclooctadien-Komplexes mit einem doppelten Überschuß an PMe_3 lagen 70% $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ neben 30% Ausgangsverbindung vor. Die Darstellung von $C_5H_5Rh[P(OMe)_3]_2$ aus $C_5H_5RhC_8H_{12}$ war uns vorher nicht gelungen⁸⁾; aufgrund des stärkeren Donorcharakters von PMe_3 gegenüber $P(OMe)_3$ und der kürzlich veröffentlichten kinetischen Daten¹²⁾ erscheint diese Beobachtung jetzt durchaus verständlich.

Um ein Arbeiten mit Trimethylphosphan bei höherer Temperatur (siehe oben 100°C; vgl. Sdp. von PMe_3 39°C) zu vermeiden, schlugen wir einen anderen Weg zur Synthese von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ im präparativen Maßstab ein. Wir setzten $[C_8H_{12}RhCl]_2$ mit wechselnden Mengen PMe_3 um. Aus der Literatur war bekannt, daß bei Umsetzung von $[C_8H_{12}RhCl]_2$ mit tertiären Phosphanen und Phosphiten je nach Molverhältnis der Reaktionspartner Komplexe des Typs $C_8H_{12}Rh(L)Cl$, $[L_2RhCl]_2$, $[C_8H_{12}RhL_2]Cl$, $[L_4Rh]Cl$ oder $[L_5Rh]Cl$ entstehen^{8, 13, 14)}.

Bei Reaktion von $[C_8H_{12}RhCl]_2$ und PMe_3 gemäß Gl. (1) erhält man nicht den gewünschten Zweikernkomplex $[(PMe_3)_2RhCl]_2$. Wahrscheinlich bildet sich ein Gemisch von $C_8H_{12}Rh(PMe_3)Cl$ und $(PMe_3)_3RhCl$, das auch durch wiederholte Kristallisation nicht vollständig zu trennen ist. Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan reagiert $[C_8H_{12}RhCl]_2$ jedoch glatt zu $[(PMe_3)_4Rh]Cl$ (I).



1 bildet orangefarbene, luftempfindliche Kristalle, welche in Aceton, Nitromethan und DMSO gut, in Benzol und Hexan sehr wenig löslich sind. Die Äquivalentleitfähigkeit beträgt in Nitromethan $\Lambda = 62 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist damit deutlich geringer als diejenige ähnlicher Komplexe mit nicht-nucleophilen Anionen (z. B. $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Rh}]\text{PF}_6$ $\Lambda = 121$ und $[(\text{PMePh}_2)_4\text{Rh}]\text{PF}_6$ $\Lambda = 130 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁴⁾). Es wäre denkbar, daß in Lösung ein Gleichgewicht gemäß Gl. (3) vorliegt.

Auf die rasche Dissoziation einer Rh- PMe_3 -Bindung in Lösungen von **1** deuten auch die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren hin. Ähnlich wie für die Komplexe $[(\text{PMePh}_2)_4\text{Rh}]\text{ClO}_4$ ¹⁴⁾ und $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Pt}](\text{PF}_6)_2$ ¹⁵⁾ beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ein breites Singulett bei $\delta = 1.40$ für die Methylprotonen; die Phosphoratome ergeben – ebenfalls in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ – ein Singulett bei $\delta = -13.3$ (ext. H_3PO_4). Die bei tiefer Temperatur infolge der Kopplungen innerhalb des Spinsystems zu erwartende Aufspaltung des PCH_3 -Signals^{16, 17)} ist selbst bei -66°C (in CD_3OD) noch nicht nachweisbar. Beim Erwärmen auf $+59^\circ\text{C}$ findet man für die Protonen der im zeitlichen Mittel komplexgebundenen, jedoch sehr rasch austauschenden Trimethylphosphan-Liganden ein Dublett¹⁶⁾ mit $J_{\text{PH}} = 7.0 \text{ Hz}$.

Ein Ligandenaustausch könnte im Fall des Komplexes **1** nicht nur nach Gl. (3), sondern auch nach Gl. (4) erfolgen. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Dissoziationsmechanismen ist aufgrund der NMR-Daten nicht möglich.

1 ist ebenso wie $[(\text{PMe}_3)_4\text{Ir}]\text{Cl}$ ¹⁸⁾ und im Gegensatz zu $[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}]\text{Cl}$ ¹⁹⁾ diamagnetisch. Für das Kation $[(\text{PMe}_3)_4\text{Rh}]^+$ ist daher eine quadratisch-planare Struktur anzunehmen. Bei den Komplexen $(\text{PR}_3)_3\text{MCl}$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Ph) wird für $\text{M} = \text{Co}$ Paramagnetismus, für $\text{M} = \text{Rh}$ dagegen Diamagnetismus gefunden.

Die Reaktion von **1** mit TiCl_5H_5 ergibt in sehr guten Ausbeuten den Halbsandwich-Komplex **9**, der vor allem in Lösung extrem oxidationsempfindlich ist. Unter Inertgas kann er jedoch bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

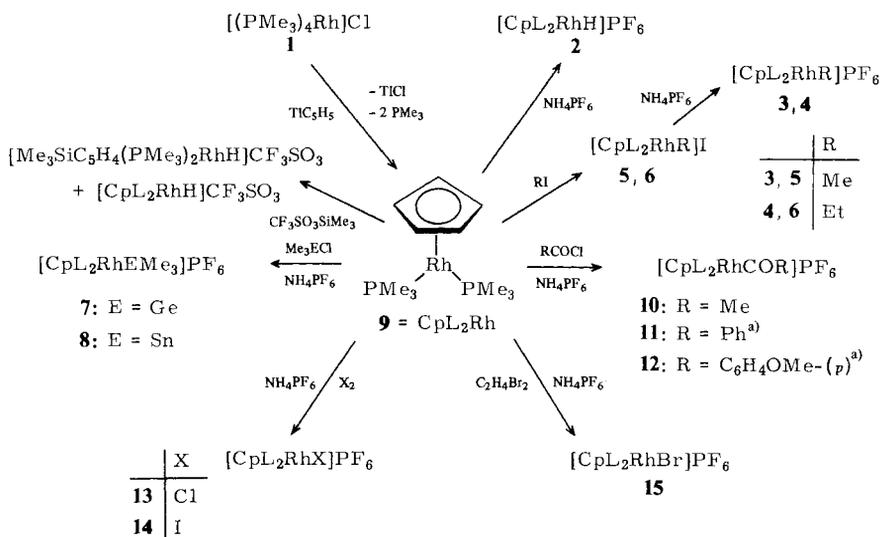
3. Reaktionen mit Lewis-Säuren

Wie der Cobaltkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ läßt sich auch **9** mit NH_4PF_6 rasch und quantitativ zu **2** protonieren. Das Signal des Hydridprotons erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett von Triplets bei $\delta = -13.2$. Die im Vergleich zu $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)_2\text{RhH}]\text{BF}_4$ ($\delta = -10.4$)²⁰⁾ und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{RhH}]\text{PF}_6$ ($\delta = -11.9$)⁸⁾ beobachtete Verschiebung des Hydridsignals von **2** zu höherem Feld deutet auf eine zunehmende

Abschirmung des am Metall gebundenen Wasserstoffs mit steigender Elektronendichte am Rhodium (entsprechend dem zunehmenden Donorcharakter von L gemäß $\text{PPh}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{PMe}_3$) hin.

Die weiteren Reaktionen von **9** mit Lewis-Säuren sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Schema 1 $[\text{CpL}_2\text{Rh} = \text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2]$

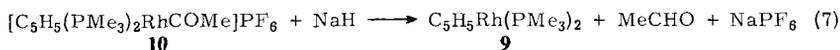
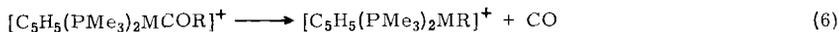
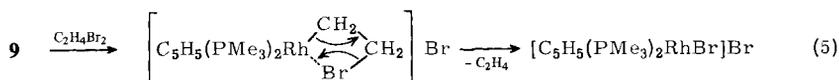


^{a)}Diese Komplexe kristallisieren mit 0.5 Et₂O.

Der mit Methyljodid erhaltene Komplex **5** ist thermisch bis etwa 200°C beständig und reagiert auch bei längerem Erwärmen nicht unter Dissoziation einer Rh–PMe₃-Bindung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhMe}(\text{PMe}_3)\text{I}]$. Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Thermolyse von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{RhMe}]\text{I}$ sehr glatt die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhMe}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ ²¹⁾. Offensichtlich sind die Phosphor-Rhodium-Bindungen in Kationen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhY}]^+$ sehr stabil, was auch im Verhalten der entsprechenden Komplexe mit Y = Acyl (s. u.) zum Ausdruck kommt.

Im Massenspektrum von **5** ist das Ion des chiralen, durch Thermolyse nicht zugänglichen Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhMe}(\text{PMe}_3)\text{I}]$ gut nachweisbar. Außerdem lassen die Massenspektren von **5** und **6** erkennen, daß bei den gewählten Meßbedingungen eine Wanderung der in $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhR}]^+$ am Rhodium gebundenen Alkylgruppe R zum Cyclopentadienylligand eintritt. Eine analoge Ringsubstitution haben wir kürzlich bei den Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ mit Isopropyl- und *tert*-Butylhalogeniden gefunden und für die Darstellung von Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_4\text{RCo}(\text{PMe}_3)_2$ und $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ genutzt⁴⁾.

Die Synthese von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhC}_2\text{H}_4\text{Br}]\text{Br}$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhC}_2\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5]\text{Br}_2$ aus **9** und 1,2-Dibromethan gelang nicht. Bei dieser Umsetzung entsteht das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhBr}]^+$, dessen Bildung entweder gemäß Gl. (5) oder aber – was wir für wahrscheinlicher halten – über einen Radikalmechanismus zu formulieren ist.



Die Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhCl}]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhI}]^+$ in **13**, **14** sind durch direkte Reaktion von **9** mit Chlor bzw. Iod zugänglich. Eine oxidative Spaltung der Rh–PMe₃-Bindungen wird hierbei nicht beobachtet.

Die Metall-Acyl-Bindung in den Komplexen **10**–**12** ist erstaunlich stabil. Diese Tatsache verdient besonders hervorgehoben zu werden. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität der entsprechenden kationischen Cobaltverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoCOR}]^+$ ^{2, 5)} haben wir bereits darauf hingewiesen, daß eine Eliminierung gemäß Gl. (6) in keinem Fall stattfindet und daß auch umgekehrt eine Insertion von CO in die Metall-Alkyl-Bindung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoR}]^+$ nicht gelingt.

Während jedoch der Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoCOMe}]\text{PF}_6$ mit NaH in THF unter reduktiver Eliminierung von CH₄ (und PMe₃) zu C₅H₅Co(CO)PMe₃ (d. h. unter Umwandlung einer Co–COR- in eine Co–CO-Bindung) reagiert⁵⁾, führt die analoge Umsetzung von **10** mit NaH gemäß Gl. (7) zu **9**.

Gaschromatographisch läßt sich weder die Bildung von Methan noch von CO nachweisen. Wir nehmen daher an, daß das Hydrid-Ion am Acyl-C-Atom angreift und Acetaldehyd eliminiert wird, der mit NaH zu NaOEt reagiert.

Die Umsetzungen von **9** mit Me₃EX (E = C, Si, Ge, Sn) zeigen eine charakteristische Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs und der Produktzusammensetzung von E. Während Me₃GeCl und Me₃SnCl unter oxidativer Addition von Me₃E⁺ an das Metall zu **7** und **8** reagieren, wird bei der Einwirkung von Me₃CBr auf **9** Radikalbildung und als Folge davon die Entstehung eines Gemisches mehrerer (Cyclopentadienyl)rhodium(III)-Komplexe beobachtet²²⁾.

Gegenüber Me₃SiCl ist **9** – im Gegensatz zu C₅H₅Co(PMe₃)₂⁴⁾ – bei Raumtemperatur in Ether völlig inert. Eine sehr rasche Reaktion findet jedoch mit dem wesentlich reaktiveren Silylierungsreagens CF₃SO₃SiMe₃ statt. Der in Ether ausfallende Niederschlag besteht laut ¹H-NMR-Spektrum aus einem Gemisch von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (NMR-Daten übereinstimmend mit **2** – siehe Tab. 1) und $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\delta = 5.82$, quartett, $J = 1.4$ Hz, 2H von C₅H₄; 5.26, quintett, $J = 1.4$ Hz, 2H von C₅H₄; 1.66, vt, 18H von PCH₃; 0.19, s, 9H von SiCH₃; –13.2, dt, $^1J_{\text{RhH}} = 22$, $^2J_{\text{PH}} = 32$ Hz, 1H von RhH). Im Einklang damit zeigt das Massenspektrum des Produktes, welches bei der Umsetzung des Gemisches von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ und $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4(\text{PMe}_3)_2\text{RhH}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ mit NaH in THF erhalten wird, die Molekülpeaks der Verbindungen **9** und Me₃SiC₅H₄Rh(PMe₃)₂. Ihre Bildung ist gemäß Gl. (8) – siehe hierzu auch Lit.⁴⁾ – zu formulieren.

4. NMR-Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der von uns dargestellten (Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(I)- und -rhodium(III)-Komplexe sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium-Komplexen (60 MHz; Solvens $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)

Komplex	C_5H_5			$\text{PCH}_3^{\text{a)}$		
	δ	J_{PH}	J_{RH}	δ	J_{RH}	
2	5.57 (s)			1.66	1.0	RhH: $\delta = -13.2$ (dt); $J_{\text{PH}} = 32$; $J_{\text{RH}} = 22$
3	5.52 (t)	1.3		1.56	1.0	RhCH ₃ : $\delta = 0.42$ (dt); $J_{\text{PH}} = 5.4$; $J_{\text{RH}} = 2.2$
6	5.52 (t)	1.2		1.56	0.8	RhC ₂ H ₅ : Spektrum höherer Ordnung, A ₃ B ₂ -Typ
7	5.53 (t)	1.0		1.56	1.0	RhGe(CH ₃) ₃ : $\delta = 0.43$ (s)
8	5.56 (t)	1.0		1.61	1.0	RhSn(CH ₃) ₃ : $\delta = 0.33$ (s) mit Satelliten ($J = 43$ bzw. 45 Hz)
9 ^{c)}	5.27 (t)	0.6		1.16	1.2	
10	5.90 (dt)	0.8	0.4	1.63	1.0	RhCOCH ₃ : $\delta = 2.53$ (s)
11	5.69 (dt)	0.8	0.4	1.64	1.0	RhCOC ₆ H ₅ : $\delta = 7.33$ (m) ^{b)}
12	5.73 (dt)	0.8	0.4	1.61	1.0	RhCOC ₆ H ₄ OCH ₃ : $\delta = 3.8$ (s), 6.96 (d), 7.41 (d); $J_{\text{HH}} = 9.0^{\text{b)}$
13	5.87 (dt)	1.4	0.4	1.73	0.6	
14	6.04 (dt)	1.4	0.4	1.82	0.6	
15	5.94 (dt)	1.4	0.4	1.75	0.6	

^{a)} Stets virtuelles Triplett. — ^{b)} Signale der Etherprotonen bei $\delta = 1.02$ (t) und 3.33 (q); $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz.

^{c)} In C_6D_6 .

Von dem zu erwartenden A₃B₂-Spektrum der Ethylgruppe von **6** (und ebenso von **4**) findet man ein unsymmetrisches Triplett für die Methylprotonen bei $\delta \approx 1.2$ ($J \approx 7$ Hz). Das Signal der Methylenprotonen ist weitgehend von demjenigen der PCH₃-Protonen überdeckt. Das Vorliegen einer intakten Rh—Et-Bindung folgt eindeutig aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (siehe Tab. 2). Die Zuordnung der Signale für die beiden C-Atome der Ethylgruppe von **6** gründet sich dabei auf die Größe der Rh—C-Kopplungskonstanten. Das Dublett von Triplets bei $\delta = 5.3$ mit $J_{\text{RhC}} = 22.0$ Hz dürfte zweifelsfrei dem C_α-Atom und dasjenige bei $\delta = 24.4$ mit dem wesentlich kleineren Wert von $J_{\text{RhC}} = 1.4$ Hz dem C_β-Atom zugehören. Eine ähnlich große Kopplungskonstante wie für Rh—C_α in **6** wird für Rh—CH₃ in **5** gefunden.

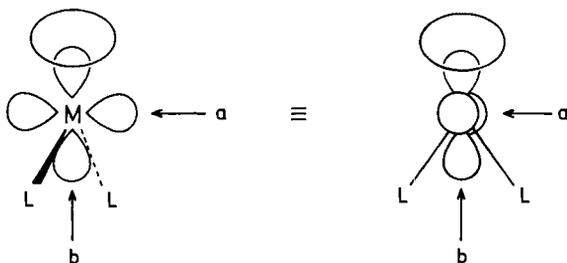
Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhR}]\text{I}$ (für Erläuterungen siehe Tab. 1)

Komplex	Solvens	C_5H_5			PCH_3		R		
		δ	J_{RhC}	J_{PC}	δ	J_{RhC}	δ	J_{RhC}	J_{PC}
5	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	92.4 („q“)	2.5	2.5	19.1 (dvt)	1.1	-19.7 (dt)	23.5	10.5
6	CD_3NO_2	94.7 („q“)	2.5	2.5	20.0 (dvt)	0.8	5.3 (dt) 24.4 (dt)	22.0 1.4	8.4 3.7

5. Schlußbemerkung

$C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (**9**) reagiert mit Elektrophilen Y^+ wie z. B. H^+ , R^+ , RCO^+ , Me_3E^+ ($E = Ge$ und Sn) und X_2 ($X =$ Halogen) unter oxidativer Addition und Bildung entsprechender, sehr stabiler Kationen $[C_5H_5(PMe_3)_2RhY]^+$. Der Lewis-basische Charakter des Metallatoms in **9** ist damit ähnlich ausgeprägt wie derjenige in $C_5H_5Co(PMe_3)_2$. Lediglich einige graduelle Unterschiede in der Reaktivität dieser beiden Komplexe (z. B. gegenüber Me_3SiCl und Me_3GeCl) treten auf.

Die Lewis-Basizität des Metalls in $C_5H_5ML_2$ ($L = PR_3$, $P(OR)_3$ usw.) ist eine Folge der Bindungsverhältnisse in diesen Halbsandwich-Verbindungen. HMO-Rechnungen von Hoffmann et al.²³⁾ haben gezeigt, daß eines der drei besetzten π -Orbitale des Cyclopentadienylrings aus Symmetriegründen nicht mit einem leeren Orbital des ML_2 -Fragments kombinieren kann. Es findet stattdessen eine Überlappung mit einem gefüllten Orbital (b_2) statt, was eine Destabilisierung bewirkt. Das ML_2 -Fragment ist somit nur als 4-Elektronen-Akzeptor und der Fünfring als 4-Elektronen-Donor zu betrachten. Das durch die Wechselwirkung der beiden besetzten Orbitale von C_5H_5 und ML_2 gebildete, energetisch relativ hoch liegende MO des Komplexes (HOMO) besitzt bezüglich der vorhandenen Metall-Ligand-Bindungen nicht-bindenden Charakter; seine Elektronendichteverteilung ist wie in der Zeichnung zu skizzieren²³⁾.



Ein Elektrophil kann gemäß a oder b angreifen (vor allem wenn L ein sterisch wenig anspruchsvoller Ligand ist), und dieser Angriff sollte zu einem Komplex mit „piano-stool“-Konfiguration führen. Wir sind überzeugt, daß die Anwendungsbreite dieses Reaktionsprinzips im Fall der Halbsandwich-Verbindungen $C_5H_5ML_2$ ($M = Co, Rh, Ir$) bei weitem noch nicht erschöpft ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die sehr großzügige Unterstützung mit Sachmitteln. Unser Dank richtet sich außerdem an die Firmen *BASF* und *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden sowie an Herrn Dr. N. Pelz, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Aufnahme von Massenspektren und die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $[C_8H_{12}RhCl]_2$ ²⁴⁾ und PMe_3 ²⁵⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

Tetrakis(trimethylphosphan)rhodium(I)-chlorid (**1**): Zu 2.08 g $[C_8H_{12}RhCl]_2$ (4.23 mmol) in 70 ml Benzol tropft man 3.6 ml PMe_3 (35.5 mmol). Die gebildeten orangen Kristalle werden ab-

filtriert, mit Benzol und Pentan gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 3.42 g (91%), Schmp. 90°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 62 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

MS: $m/e = 580$ (< 1%; $[(\text{PMe}_3)_2\text{RhCl}]_2^+$), 504 (< 1; $-\text{PMe}_3$), 366 (42; $(\text{PMe}_3)_3\text{RhCl}^+$), 290 (63; $(\text{PMe}_3)_2\text{RhCl}^+$), 255 (100; $(\text{PMe}_3)_2\text{Rh}^+$), 179 (42; $(\text{PMe}_3)\text{Rh}^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClP}_4\text{Rh}$ (442.7) Ber. C 32.55 H 8.20 Cl 8.01 Rh 23.24

Gef. C 31.90 H 8.05 Cl 7.99 Rh 23.19

(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(I) (9): 3.62 g **1** (8.18 mmol) werden mit 2.4 g TiCl_5H_5 (8.92 mmol) in 120 ml THF 6 h gerührt. Die rotbraune Lösung wird filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit 30 ml Pentan extrahiert. Nach erneutem Abfiltrieren und Einengen des Filtrats i. Vak. kristallisieren beim Abkühlen auf -78°C rotbraune Nadeln. Ausb. 1.71 g (65%), Schmp. 85°C.

MS: $m/e = 320$ (56%; M^+), 244 (100; $-\text{PMe}_3$), 168 (26; $-\text{PMe}_3$), 103 (5; Rh^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Rh}$ (320.2) Ber. C 41.26 H 7.24 P 19.35 Rh 32.13

Gef. C 41.04 H 7.09 P 19.62 Rh 32.38

(Cyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (2): Zu einer Lösung von 100 mg NH_4PF_6 (0.61 mmol) in 2 ml Methanol gibt man unter Rühren 88.3 mg **9** (0.27 mmol). Der rasch entstehende, schwach rosafarbene Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Nach Waschen mit Wasser und erneutem Trocknen i. Vak. wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 70 mg (55%) schwach rosafarbene, relativ luftstabile Kristalle, die in Methanol wenig, in Nitromethan gut löslich sind. Zers. $> 120^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 103 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. — IR: $\nu_{\text{RHH}} = 2015 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (466.2) Ber. C 28.34 H 5.19 Rh 22.07 Gef. C 28.36 H 5.21 Rh 21.44

(Cyclopentadienyl)methylbis(trimethylphosphan)rhodium(III)-iodid (5): 117 mg **9** (0.36 mmol) in 5 ml Ether werden mit Methyljodid im Überschuß versetzt. Es fällt sehr rasch ein farbloser Niederschlag aus. Solvens und überschüssiges MeI werden i. Vak. entfernt und der trockene Rückstand aus Methanol bei -78°C umkristallisiert. Hellbraune luftstabile Plättchen. Ausb. 121 mg (90%), Zers. $> 200^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 88 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

MS: $m/e = 512$ (14%; $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}_2^+$), 498 (28; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}_2^+$), 400 (8; $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{-RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 386 (43; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 385 (86; $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 310 (57; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{I})^+$), 258 (43; $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)^+$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{IP}_2\text{Rh}$ (462.1) Ber. C 31.19 H 5.67 Rh 22.27 Gef. C 31.15 H 5.69 Rh 22.57

(Cyclopentadienyl)ethylbis(trimethylphosphan)rhodium(III)-iodid (6): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Umkristallisation aus Nitromethan/Ether liefert bräunliche Kristalle. Ausb. 88%, Zers. $> 120^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 83 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

MS: $m/e = 526$ (42%; $\text{EtC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}_2^+$), 498 (32; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}_2^+$), 371 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 323 (17; $\text{EtC}_5\text{H}_4\text{RhI}^+$), 295 (4; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}^+$), 168 (8; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$), 103 (28; Rh^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{IP}_2\text{Rh}$ (476.2) Ber. C 32.79 H 5.93 Rh 21.61 Gef. C 32.56 H 6.00 Rh 21.46

(Cyclopentadienyl)methylbis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (3): Eine methanolische Lösung von **5** wird mit NH_4PF_6 im Überschuß versetzt. Die Isolierung und Reinigung des in Methanol schwerlöslichen PF_6^- -Salzes erfolgt analog zu **2**. Farblose luftstabile Kristalle. Ausb. 94%. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 94 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (480.2) Ber. C 30.01 H 5.45 Gef. C 29.90 H 4.83

(Cyclopentadienyl)ethylbis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (4): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Ausb. 64%, Zers. $> 170^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (494.3) Ber. C 31.57 H 5.66 Gef. C 30.78 H 5.55

Darstellung der Acyl(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphate

a) *Acetyl(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (10)*: Eine Lösung von 183 mg **9** (0.57 mmol) in 5 ml Ether wird mit Acetylchlorid im Überschuß versetzt. Der sehr rasch gebildete farblose Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Umfällen des Chlorids mit NH_4PF_6 und die Reinigung des PF_6 -Salzes erfolgt wie für **3** beschrieben. Gelbe luftstabile Nadeln. Ausb. 178 mg (61%), Zers. $> 195^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 89 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{OP}_3\text{Rh}$ (508.2) Ber. C 30.72 H 5.16 Rh 20.26 Gef. C 30.70 H 5.19 Rh 20.09

b) *Benzoyl(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat-0.5 Ether (11 · 0.5 Et₂O)*: Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Hellgelbe luftstabile Plättchen. Ausb. 77%, Zers. $> 162^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 91 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{OP}_3\text{Rh} \cdot 0.5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (607.3) Ber. C 39.55 H 5.48 Rh 16.94
Gef. C 39.82 H 5.30 Rh 17.32

c) *(Cyclopentadienyl)(4-methoxybenzoyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat-0.5 Ether (12 · 0.5 Et₂O)*: Die Darstellung erfolgt wie für **10** beschrieben, und zwar unter Verwendung einer äquimolaren Menge an 4-Methoxybenzoylchlorid. Hellbraune luftstabile Plättchen. Ausb. 79%, Zers. $> 172^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 93 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR: $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh} \cdot 0.5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (637.4) Ber. C 39.57 H 5.93 Rh 16.14
Gef. C 39.11 H 5.40 Rh 16.09

Bromo(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (15): Die Darstellung ausgehend von **9** und überschüssigem 1,2-Dibromethan erfolgt wie für **3** beschrieben. Orange luftstabile Kristalle. Ausb. 80%, Zers. $> 272^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 88 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BrF}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (545.1) Ber. C 24.21 H 4.25 Br 14.66 Rh 18.87
Gef. C 24.25 H 4.20 Br 14.70 Rh 19.02

Chloro(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (13): Über eine Lösung von 200 mg **9** (0.62 mmol) in 10 ml Ether wird trockenes Chlorgas geleitet. Der rasch gebildete gelbe Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Umfällen des Chlorids mit NH_4PF_6 wie für **3** beschrieben liefert orange luftstabile Kristalle. Ausb. 251 mg (81%), Zers. $> 267^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 89 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (500.2) Ber. C 26.41 H 4.63 Rh 20.57 Gef. C 26.33 H 4.66 Rh 21.28

(Cyclopentadienyl)iodobis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (14): Die Darstellung aus äquimolaren Mengen **9** und Iod erfolgt wie für **13** beschrieben. Rotbraune luftstabile Kristalle. Ausb. 86%, Zers. $> 230^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 91 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ (592.1) Ber. C 22.31 H 3.92 I 21.43 Rh 17.38
Gef. C 22.29 H 3.96 I 21.64 Rh 17.32

(Cyclopentadienyl)(trimethylgermyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat (7): Zu einer Lösung von 225 mg **9** (0.7 mmol) in 5 ml Ether gibt man 0.1 ml Me_3GeCl (0.81 mmol). Der sehr rasch entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Vermischen des erhaltenen Feststoffes mit 160 mg NH_4PF_6 (1 mmol) und Zugabe von 2 ml Methanol liefert schwach rosafarbene Kristalle, die aus Aceton/Ether umkristallisiert werden. Ausb. 220 mg (54%), Zers. $> 187^\circ\text{C}$. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 91 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{GeP}_3\text{Rh}$ (582.9) Ber. C 28.84 H 5.53 Rh 17.65 Gef. C 29.07 H 5.62 Rh 18.19

(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)(trimethylstannyl)rhodium(III)-hexafluorophosphat (8): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Umkristallisation aus Nitromethan/Ether liefert schwach rosafarbene Kristalle. Ausb. 74%, Zers. > 196°C. Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 89 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_3\text{RhSn}$ (628.9) Ber. C 26.73 H 5.13 Rh 16.36 Gef. C 26.50 H 5.40 Rh 16.75

Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ (9) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$

a) Eine etherische Lösung von 9 wird mit überschüssigem $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ versetzt. Der sofort entstehende, schwach rosafarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

b) Der nach a) erhaltene Feststoff wird 15 min mit NaH in 5 ml THF gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein rotbraunes Öl, das massenspektroskopisch als ein Gemisch der Komplexe 9 und $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ identifiziert wird.

MS (angegeben sind nur die ausgehend von $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ beobachteten Fragmente): $m/e = 392$ (62%; M^+), 316 (100; $-\text{PMe}_3$), 240 (12; $-\text{PMe}_3$), 73 (25; Me_3Si^+).

Literatur

- ¹⁾ X. Mitteil.: K. Dey und H. Werner, Chem. Ber. **112**, 823 (1979), vorstehend.
- ²⁾ H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
- ³⁾ K. Leonhard und H. Werner, Angew. Chem. **89**, 656 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 649 (1977).
- ⁴⁾ H. Werner und W. Hofmann, Angew. Chem. **89**, 835 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 794 (1977).
- ⁵⁾ H. Werner und W. Hofmann, Angew. Chem. **90**, 496 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 464 (1978).
- ⁶⁾ H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. **160**, 291 (1978).
- ⁷⁾ P. V. Rinze, J. Lorberth, H. Nöth und B. Stutte, J. Organomet. Chem. **19**, 399 (1969); H. Yamazaki und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2260 (1971).
- ⁸⁾ H. Neukomm und H. Werner, Helv. Chim. Acta **57**, 1067 (1974).
- ⁹⁾ L. Vaska, Inorg. Chim. Acta **5**, 295 (1971).
- ¹⁰⁾ D. F. Shriver, Acc. Chem. Res. **3**, 231 (1970).
- ¹¹⁾ A. J. Hart-Davis und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **9**, 2658 (1970).
- ¹²⁾ R. Cramer und L. P. Seiwel, J. Organomet. Chem. **92**, 245 (1975).
- ¹³⁾ K. Vrieze, H. C. Volger und A. P. Praat, J. Organomet. Chem. **14**, 185 (1968).
- ¹⁴⁾ L. M. Haines, Inorg. Chem. **9**, 1517 (1970); **10**, 1685 (1971).
- ¹⁵⁾ H. C. Clark und J. D. Ruddick, Inorg. Chem. **9**, 1226 (1970).
- ¹⁶⁾ J. P. Fackler jr., J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift und M. Weeks, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1941 (1969).
- ¹⁷⁾ R. K. Harris, Inorg. Chem. **5**, 701 (1966).
- ¹⁸⁾ A. D. English und T. Herskovitz, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1648 (1977).
- ¹⁹⁾ H. F. Klein und H. H. Karsch, Inorg. Chem. **14**, 473 (1975).
- ²⁰⁾ R. R. Schrock und J. A. Osborn, Inorg. Chem. **9**, 2339 (1970).
- ²¹⁾ A. J. Oliver und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **10**, 1165 (1971).
- ²²⁾ R. Feser, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1977.
- ²³⁾ R. Hoffmann und T. A. Albright, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch T. A. Albright und R. Hoffmann, Chem. Ber. **111**, 1578 (1978).
- ²⁴⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.
- ²⁵⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **4**, 149 (1974).