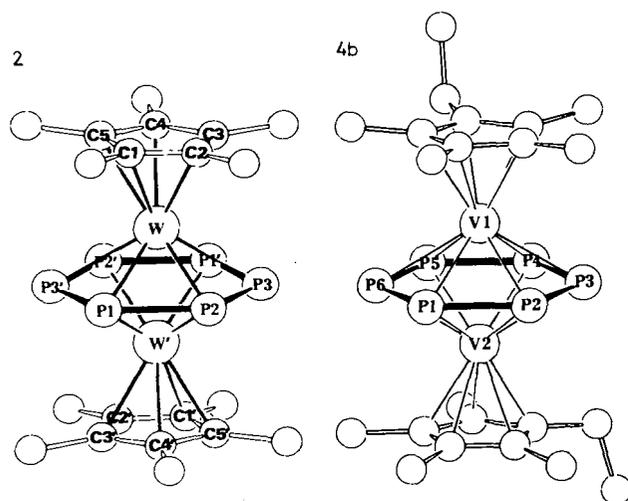


Tab. 1. NMR-Daten der Komplexe **2** und **4**; δ in ppm, J in Hz

	δ	2	4a	4b
$^1\text{H}^{\text{a}}$	CH_3	0.54(spt) $^4J(\text{PH})0.49$	1.32(s)	1.29(s), 1.32(s)
	C_2H_5			0.54(t), $^3J(\text{HH}) 7.5$ 1.65(q), $^3J(\text{HH}) 7.5$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{\text{b}}$	P_6	-338.2(s) ^d	164.9(s)	160.3(s)
			$W_1/2$ 540	$W_1/2$ 543
$^{51}\text{V}^{\text{c}}$	$\text{V}(\text{P}_6)\text{V}$		79(spt)	60(spt)
			$^1J(\text{VP}) 57$	$^1J(\text{VP}) 56$

^a) 200 MHz, TMS intern, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. — ^b) 80.82 MHz, 85% H_3PO_4 extern, CH_2Cl_2 . — ^c) 52.51 MHz, VOCl_3 extern, Toluol. — ^d) Ebenfalls keine $^1J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$ -Kopplung findet man beim η^5 -Phospholykplex $[(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_2\text{Me}_2\text{P})\text{W}(\text{CO})_3\text{I}]$: S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **5** (1986) 1413.

Kristall- und Molekülstruktur der P_6 -Tripeldecker **2 und **4b****: Atomabstände, Bindungswinkel, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sowie Vergleichsdaten sind in den Tabellen 2–6 zusammengefasst. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **2** und **4b** mit den zugehörigen Atomnumerierungen wieder.

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** und **4b** mit Atomnumerierung

Aufgrund der inzwischen vorliegenden Röntgenstruktur-Vergleichsdaten (Tab. 4) bei Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo*- P_5^- - bzw. *cyclo*- P_6^- -Mitteldeck (6π -Phosphor-Hückelsysteme) wird auf die Einzeldiskussion der Moleküle **2** (Tab. 2, Abb. 1) und **4b** (Tab. 3, Abb. 1) zugunsten eines informativeren Strukturen-Vergleichs verzichtet.

Bei allen Tripeldeckern der Tab. 4 sind Ober-, Unter- und Mitteldeck planar und parallel zueinander angeordnet. Die

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) von **2**

W-W'	2.639(1)	C(1)-W	2.341(6)
P(1)-W	2.541(2)	C(2)-W	2.316(6)
P(2)-W	2.543(2)	C(3)-W	2.334(7)
P(3)-W	2.541(2)	C(4)-W	2.319(7)
P(1)-P(2)	2.174(4)	C(5)-W	2.329(7)
P(2)-P(3)	2.177(4)	$\text{C}_{(\text{r})}$ - $\text{C}_{(\text{r})}$	1.412 ^a
P(1')-P(3)	2.168(4)	$\text{C}_{(\text{r})}$ - $\text{C}_{(\text{t})}$	1.510 ^a
W-P ₆ (centr.)	1.32	W-Cp ₆ [*] (centr.)	1.99
P(1)-W-P(2)	50.6(1)	P(3)-P(2)-W	64.6(1)
P(2)-W-P(3)	50.7(1)	P(2)-P(3)-W	64.7(1)
P(1')-W-P(3)	50.5(1)	P(3)-P(2)-P(1)	119.9(1)
W-P(1)-W'	62.6(1)	P(2)-P(3)-P(1')	119.9(2)
W-P(2)-W'	62.5(1)	P(3')-P(1)-P(2)	120.2(2)
W-P(3)-W'	62.5(1)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -W-C _(r)	35.3 ^a
P(1)-P(2)-W	64.6(1)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -W-C _(r)	58.8 ^a
P(2)-P(1)-W	64.7(1)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -C _(r) -W	72.4 ^a

^a) Mittelwert. — (r) = Ring. — (t) = terminal.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) von **4b**

V(1)-V(2)	2.627(2)	V(2)-P(2)	2.477(3)	P(4)-P(5)	2.163(4)
V(1)-P(1)	2.519(3)	V(2)-P(3)	2.529(3)	P(5)-P(6)	2.130(4)
V(1)-P(2)	2.474(3)	V(2)-P(4)	2.504(3)	P(1)-P(6)	2.085(4)
V(1)-P(3)	2.518(3)	V(2)-P(5)	2.479(3)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -V(1)	2.278 ^a
V(1)-P(4)	2.494(3)	V(2)-P(6)	2.532(3)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -V(2)	2.272 ^a
V(1)-P(5)	2.480(3)	P(1)-P(2)	2.159(4)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -C _(r)	1.391 ^a
V(1)-P(6)	2.542(3)	P(2)-P(3)	2.150(4)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -C _(t)	1.513 ^a
V(2)-P(1)	2.507(3)	P(3)-P(4)	2.108(5)	V-P ₆ (centr.)	1.51 ^a
				V-Cp ₁ [*] (centr.)	1.94 ^a
P(1)-V(1)-P(2)	51.2(1)	V(1)-P(3)-V(2)	62.7(1)		
P(2)-V(1)-P(3)	51.0(1)	V(1)-P(4)-V(2)	63.4(1)		
P(3)-V(1)-P(4)	49.7(1)	V(1)-P(5)-V(2)	64.0(1)		
P(4)-V(1)-P(5)	51.5(1)	V(1)-P(6)-V(2)	62.3(1)		
P(5)-V(1)-P(6)	50.2(1)	P-P-V	64.8 ^a		
P(6)-V(1)-P(1)	48.7(1)	P(1)-P(2)-P(3)	121.4(2)		
P(1)-V(2)-P(2)	51.3(1)	P(2)-P(3)-P(4)	118.2(2)		
P(2)-V(2)-P(3)	50.9(1)	P(3)-P(4)-P(5)	119.9(2)		
P(3)-V(2)-P(4)	49.5(1)	P(4)-P(5)-P(6)	121.5(2)		
P(4)-V(2)-P(5)	51.4(1)	P(5)-P(6)-P(1)	118.9(2)		
P(5)-V(2)-P(6)	50.3(1)	P(6)-P(1)-P(2)	120.2(2)		
P(6)-V(2)-P(1)	48.9(1)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -V-C _(r)	35.6 ^a		
V(1)-P(1)-V(2)	65.0(1)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -V-C _(r)	59.3 ^a		
V(1)-P(2)-V(2)	64.1(1)	$\text{C}_{(\text{r})}$ -C _(r) -V	72.2 ^a		

^a) Mittelwert. — (r) = Ring. — (t) = terminal.

Tab. 4. Vergleichs-Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) bei Tripeldecker-Sandwichkomplexen mit *cyclo-P₅*- und *cyclo-P₆*-Mitteldeck

Komplex	P-P ^{a)}	M-P ^{a)}	M-C ^{a)}	M-M	M-P _{x(centr.)}	M-Cp ^(*) _(centr.)	M-P-M ^{a)}	P-P-M ^{a)}	P-P-P ^{a)}	Lit.
[(Cp*Cr) ₂ P ₅] (A) ^{b)}	2.19	2.31	2.20	2.727(5)	1.36 ^{a)}	1.86 ^{a)}	72.5	61.7	108.0	8
[(Cp*Mo) ₂ P ₆] (B)	2.17	2.54	2.33	2.647(1)	1.32	2.00	62.8	64.8	120.0	10
[(Cp*W) ₂ P ₆] (2)	2.17	2.54	2.33	2.639(1)	1.32	1.99	62.5	64.7	120.0	d)
[(Cp*V) ₂ P ₆] (4b) ^{c)}	2.13	2.50	2.28	2.627(2)	1.31 ^{a)}	1.94 ^{a)}	63.2	64.6	120.0	d)

^{a)} Mittelwert. — ^{b)} Cp* = η⁵-C₅Me₅. — ^{c)} Cp' = η⁵-C₅Me₄Et. — ^{d)} Diese Arbeit. — [(Cp*Ti)₂(μ,η³,η³-P₆)]-Vergleichsdaten¹²⁾: d(P-P) = 2.23^{a)}, d(Ti-P) = 2.36^{a)}, d(Ti...P) = 2.89^{a)}, d(Ti...Ti) = 3.187(4), d(Ti-Cp_(centr.)*) = 2.00 Å; P-P-P = 105.9°^{a)}, Ti-Ti-Cp_(centr.)*) = 179.1°.

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (Å² × 10³) von **2** mit Standardabweichungen. U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{i,j}-Matrix

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
W	0.1261(1)	0.1211(1)	0.1342(1)	30(1)
P(1)	-0.1371(3)	-0.0107(3)	0.1678(3)	76(1)
P(2)	0.0671(4)	-0.1099(2)	0.1945(3)	74(1)
P(3)	0.2046(3)	-0.0988(3)	0.0263(4)	74(1)
C(1)	0.3546(8)	0.2462(7)	0.4460(8)	43(2)
C(2)	0.2246(9)	0.3094(7)	0.4139(9)	43(2)
C(3)	0.2191(10)	0.3701(8)	0.2782(10)	58(2)
C(4)	0.3473(12)	0.3371(9)	0.2225(10)	70(2)
C(5)	0.4316(9)	0.2589(8)	0.3277(10)	57(2)
C(6)	0.4133(12)	0.1822(9)	0.5952(11)	79(2)
C(7)	0.1191(12)	0.3263(10)	0.5226(12)	84(2)
C(8)	0.1070(15)	0.4584(9)	0.2133(14)	123(2)
C(9)	0.3954(17)	0.3906(12)	0.0901(13)	150(2)
C(10)	0.5856(11)	0.2127(12)	0.3272(15)	121(2)

Tab. 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (Å² × 10³) von **4b** mit Standardabweichungen. U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{i,j}-Matrix

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
V(1)	0.1337(1)	0.7988(1)	0.4023(1)	43(1)
V(2)	0.2305(1)	0.9015(1)	0.3156(1)	47(1)
P(1)	0.2086(4)	0.9050(1)	0.4791(2)	102(2)
P(2)	0.3918(3)	0.8458(2)	0.4315(2)	113(2)
P(3)	0.3644(4)	0.7910(1)	0.3108(2)	110(2)
P(4)	0.1524(4)	0.7964(1)	0.2393(2)	105(2)
P(5)	-0.0299(3)	0.8558(1)	0.2882(2)	102(2)
P(6)	-0.0009(3)	0.9098(1)	0.4080(2)	100(2)
C(1)	-0.0384(9)	0.7160(4)	0.4118(5)	59(4)
C(2)	0.1058(10)	0.6873(3)	0.4105(6)	67(4)
C(3)	0.1895(10)	0.7081(4)	0.4864(6)	81(4)
C(4)	0.0948(11)	0.7487(4)	0.5339(5)	70(4)
C(5)	-0.0453(9)	0.7542(3)	0.4885(5)	58(4)
C(11)	-0.1757(12)	0.7048(5)	0.3481(6)	120(5)
C(12)	-0.2662(13)	0.6447(5)	0.3737(7)	170(5)
C(21)	0.1506(13)	0.6375(4)	0.3431(6)	146(5)
C(31)	0.3481(11)	0.6839(5)	0.5133(9)	184(5)
C(41)	0.1408(14)	0.7777(5)	0.6244(5)	146(5)
C(51)	-0.1814(11)	0.7885(4)	0.5239(7)	117(5)
C(6)	0.3673(13)	0.9416(4)	0.2059(6)	86(4)
C(7)	0.4259(9)	0.9701(4)	0.2828(6)	73(4)
C(8)	0.3169(11)	1.0078(4)	0.3185(5)	72(4)
C(9)	0.1901(10)	1.0060(4)	0.2670(6)	75(4)
C(10)	0.2112(12)	0.9663(4)	0.1934(5)	90(4)
C(61)	0.4454(19)	0.8010(5)	0.1424(8)	245(5)
C(62)	0.5355(24)	0.9467(7)	0.0870(11)	387(6)
C(71)	0.5933(10)	0.9656(5)	0.3186(8)	157(5)
C(81)	0.3421(14)	1.0522(4)	0.3992(6)	139(5)
C(91)	0.0465(12)	1.0470(5)	0.2821(9)	167(5)
C(101)	0.1002(17)	0.9572(6)	0.1173(7)	261(5)

Metall-Metall-Abstände, d(M-M), liegen formal zwischen einer Einfach- und Doppelbindung¹⁵⁾. Die P-P-Bindungs-längen unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Metallpolyphosphide M₄P₆ (M = K, 2.15^{16a)}; Rb, Cs, 2.15 bzw. 2.14 Å^{16b)}; *cyclo-P₆* als 10π-System) sowie der „Tripeldecker“-Sandwichkomplexe [(L)M(μ,η³-P₃)M(L)]ⁿ⁺ + [L = MeC(CH₂PPh₂)₃, M = Co, Ni, Pd; d̄(P-P) = 2.14 bis 2.18 Å^{6,7)}. Während bei den Tripeldeckern mit *cyclo-P₆*-Mitteldeck und hexagonaler Bipyramide als MP₆M-Clustergerüst die M-P-M- und P-P-M-Winkel (siehe Tab. 4) untereinander nahezu übereinstimmen, im Vergleich zueinander geringfügig unterschiedlich sind (beide Werte weichen nicht allzusehr vom 60°-Winkel des P₄-Tetraeders ab), findet man für Komplex A mit pentagonaler Bipyramide als MP₅M-Clustergerüst eine deutliche Aufweitung der Cr-P-Cr-Winkel auf 72.5°, was für A (verglichen mit den P₆-Komplexen B, 2 und 4b) einen längeren M-M- sowie M-P_{S(centr.)}-Abstand (ca. 2.73 bzw. 1.36 Å, Tab. 4) zur Folge hat. Aufgrund der Metall-Metall-Wechselwirkung [d(M-M) = < 2.73 Å] sind bei diesen Tripeldeckern mit planarer *cyclo-P₅*- bzw. *cyclo-P₆*-Brücke die Abstände zwischen Metall und Zentrum des P_{5,6}-Ringes [d(M-P_{x(centr.)}) = 1.31–1.36 Å] deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände zum Ober- und Unterdeck [d(M-Cp_(centr.)*) = 1.86–2.00 Å]. Umgekehrte – allerdings weniger unterschiedliche – Verhältnisse trifft man bei den Tripeldeckern mit C₅H₅⁻²⁾ oder C₆H₃R₃ (R = H, CH₃^{4,5)}-Mitteldeck an [d(M-M) = > 3.3 Å]. Vergleicht man [(Cp*Cr)₂P₅] (A) aus Tab. 4 mit dem Pentaphosphaferrocen-Derivat [(η⁵-P₃)Fe(Cp')] (D, Cp' = η⁵-C₅Me₄Et)^{17b)}, einem *nido*-Cluster mit (N + 2)-Gerüstelektronenpaaren, dann findet man bei D einen deutlich längeren Fe-P_{S(centr.)}-Abstand von 1.53 [d(Fe-Cp'_(centr.)) = 1.71 Å]^{17b)}. Die im Vergleich zu A (2.19 Å, Tab. 4) kürzeren P-P-Abstände von 2.10 Å (Mittelwert) bei D^{17b)} lassen sich gut mit der hier nur „einfachen“ Side-on-Koordination des *cyclo-P₅*-Liganden (einkerniger Sandwich) erklären.

Eine interessante Strukturvariante stellt das Dimetallaphosphacuban [(Cp*Ti)₂(μ,η³,η³-P₆)] mit sesselförmigem P₆-Ring dar¹²⁾ (ausgewählte Abstände und Winkel sind als Fußnote in Tab. 4 aufgenommen).

Elektrochemische, ESR- und elektronenspektroskopische Untersuchungen

Cyclovoltammetrisch gemessene Spitzen-Potentiale und langwellige Absorptionsmaxima der Komplexe **A**, **B**, **2** und **4a** sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die wegen z. T. irreversibler oder nicht mehr beobachtbarer Redoxprozesse nur näherungsweise bestimmbaren Differenzen $\Delta_{\text{red/ox}}$ (in V) zwischen jeweiligen Oxidations- und Reduktionspotentialen stehen nach Gleichung (3) in Beziehung mit den optischen Anregungsenergien E_{op} (in eV) am Absorptionsmaximum, d. h. mit dem „vertikalen“ HOMO-LUMO-Abstand; der Unterschied χ reflektiert den Effekt der Geometrieänderung zwischen Grund- und erstem elektronisch angeregten Zustand¹⁸⁾.

$$E_{\text{op}} = \Delta_{\text{red/ox}} + \chi \quad (3)$$

Tab. 7. Elektrochemische und elektronenspektroskopische Daten der Cyclophosphor-Tripeldeckerkomplexe **A**, **B**, **2** und **4a**

Komplex	Oxidation $E_{\text{pa}}^{\text{a)}$	Reduktion $E_{\text{pc}}^{\text{a)}$	$\Delta_{\text{red/ox}}^{\text{a)}$	$E_{\text{op}}^{\text{max}^{\text{b)}$	$\chi^{\text{c)}$
$[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2\text{P}_5]$ (A)	+0.10(r,60) +1.20(i)	-1.00(r,60) -2.1(i)	1.04	<1.45	<0.4
$[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2\text{P}_6]$ (B)	+0.90(i)	<-1.80	>2.7	3.12sh	<0.42
$[(\text{Cp}^*\text{W})_2\text{P}_6]$ (2)	+0.20(r,80) +0.80(i)	<-2.00	>2.2	2.63	<0.43
$[(\text{Cp}^*\text{V})_2\text{P}_6]$ (4a)	+0.55(i)	-1.10(qr,100)	1.55	1.89	0.34

^{a)} Anodisches bzw. kathodisches Peakpotential in V an Glas-kohlenstoffelektrode gegen Kalomel (SCE) bei 100 mV/s Registrier-geschwindigkeit. 0.1 M Lösungen von Tetrabutylammonium-perchlorat in 1,2-Dichlorethan bzw. Acetonitril (Cr-Komplex). (i) Irreversible, (qr) quasireversible, (r) reversible Stufe, Potentialdifferenzen (mV) in Klammern. Näherung $\Delta_{\text{red/ox}}$ für die Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionspotential. — ^{b)} Elektronische Anregungsenergie (in eV) am Absorptionsmaximum der längstwelligen Bande (1 eV = 8066 cm^{-1}). — ^{c)} Differenzbetrag in (eV) zwischen $E_{\text{op}}^{\text{max}}$ und $\Delta_{\text{red/ox}}$. — $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

Für alle Beispiele in Tab. 7 ist der Unterschiedsbetrag χ geringer als ca. 0.4 (eV), was mit einer relativ starren Tripel-decker-Struktur im Einklang steht. Während für den *cyclo*- P_6 -Divanadium (**4a**)- sowie den *cyclo*- P_5 -Dichrom-Tripeldecker (**A**)⁸⁾ relativ geringe Grenzor-bitalabstände festgestellt werden, findet man bei den isostrukturellen Kom-plexen **B**¹⁰⁾ und **2** der schwereren Übergangselemente Mo-lybdän und Wolfram wesentlich größere HOMO-LUMO-Aufspaltungen (Tab. 7). Interessanterweise ist diese Auf-spaltung beim Wolfram-Tripeldecker **2** deutlich niedriger als beim Molybdän-Analogen **B**. Ursache hierfür ist, daß die Oxidation von **2** zum grünen 27-VE-Kation sowohl ther-modynamisch (Potentiale) als auch kinetisch (Reversibilität) günstiger ist. Seine weitere Oxidation zum 26-VE-Komplex im Abstand von ca. 0.6 V verläuft dagegen irreversibel (Abb. 2), ebenso wie die Oxidation des 28-VE-Molybdän-Tripeldeckers **B**.

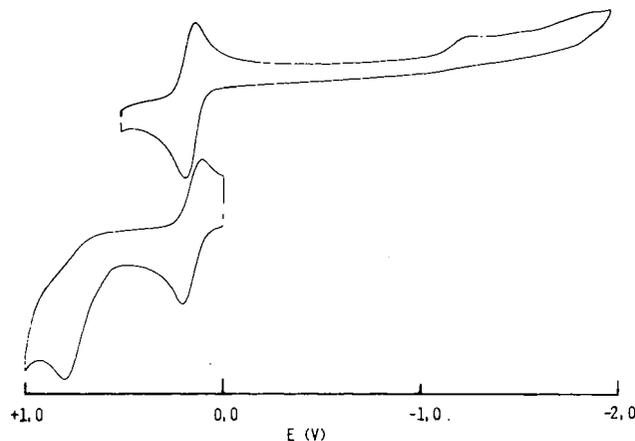


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von $[(\text{Cp}^*\text{W})_2\text{P}_6]$ (**2**), $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$

Elektrochemisch irreversibel ist auch die Oxidation des 26-VE-Vanadium-Komplexes **4a** bei recht niedrigem Potent-ial; möglicherweise ist bei der Zahl von 26 Valenzelektronen eine untere Grenze für stabile Tripeldeckersysteme im stren-gen Sinne, d. h. mit coplanaren „Decks“, erreicht (beim 24-VE-System $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_2\text{P}_6]$ liegt im festen Zustand der P_6 -Ring in der Sesselform vor¹²⁾). Der 26/27-VE-Übergang ist bei **4a** dagegen (vgl. dazu den *cyclo*- P_5 -Chrom-Tripeldecker **A**) zu-mindest quasireversibel (Tab. 7); allerdings konnte — wie auch bei der oxidierten Diwolfram-Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{W})_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)]^+$ — ESR-spektroskopisch bis 120 K kein Hin-weis auf die 27-VE-Stufe des Anions $[(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)]^-$ er-halten werden. Ursache hierfür kann eine Linienverbreite-rung aufgrund sehr rascher Relaxation sein (vgl. dazu Lit.¹⁹⁾). Die Quasireversibilität der Reduktion von **4a** bei relativ negativem Potential läßt jedoch auch chemische Folge-reaktionen möglich erscheinen. Hierzu bietet sich einerseits die Ablösung von Pentamethylcyclopentadienyl-Anionen an; es muß jedoch auch mit einer hohen Reaktivität des *cyclo*- P_6 -Mitteldecks gerechnet werden. Komplexe mit geradzahli-gen P_x -Ringen sollten aufgrund leichter $[2 + 2]$, $[2 + 4]$ - oder $[2 + 2 + 2]$ -Cycloreversion reaktiver sein als die schon be-kannten und in mehreren Oxidationsstufen stabilen Kom-plexe mit *cyclo*- P_3 -⁶⁾ oder *cyclo*- P_5 -Liganden. Von letzterem kennt man inzwischen die Sandwichkomplexe $[(\eta^5\text{-P}_3)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$, $\text{M} = \text{Fe}^{17\text{a})}$, $\text{Ru}^{17\text{b})}$ sowie das 26-VE-Kation $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2\text{P}_5]\text{PF}_6^{20)}$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. Bei homocyclischen Stickstoffverbindungen gilt ähnliches; drei- und fünfgliedrige Ringsysteme sind im Gegensatz zu Vier- oder Sechsringen bekannt²¹⁾.

Für den 26-VE-Tripeldecker $[(\text{Cp}^*\text{V})_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)]^-$ (**4a**), des-sen ¹H- und ³¹P-NMR-Daten sich deutlich von denen an-derer Komplexe mit planarem *cyclo*- P_6 -Mitteldeck un-terscheiden (vgl. dazu Tab. 1 und Diskussion der NMR-Spek-tren), konnte auch bei 77 K in glasartig erstarrter Lös-ung kein ESR-Signal erhalten werden. Während für Aren-ver-brückte Divanadium-Tripeldecker mit 26 Valenzelektronen und großem Metall-Metall-Abstand (ca. 3.4 Å)⁵⁾ photoelek-tronenspektroskopisch vier ungepaarte Elektronen festge-stellt wurden²²⁾, führt im vorliegenden Falle die durch einen Abstand von nur ca. 2.6 Å (siehe Tab. 4) für **4b** dokumen-

tierte wesentlich stärkere V-V-Wechselwirkung eher zu einer Spinpaarung.

Auffallend in der Serie der Verbindungen aus Tab. 7 ist die Neigung zur Bildung einer 27-VE-, d. h. Open shell(!)-Konfiguration durch Reduktion (V-Komplex **4a**), Oxidation (W-Komplex **2**) oder Ausbildung eines um ein P-Atom ärmeren Mitteldecks (Cr-Komplex **A**). Da diese Tendenz mit bekannten Modellvorstellungen nicht in Einklang zu bringen ist, wird im folgenden ein empirischer Ansatz versucht.

Eine empirische Valenzelektronenregel für Tripeldeckerkomplexe

Seit der Synthese und Charakterisierung des ersten Tripeldeckerkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+$ durch Werner und Salzer²⁾ ist eine beträchtliche Anzahl weiterer homo- und hetero-zweikerniger Verbindungen dieses Typs hergestellt worden. Die charakterisierten Beispiele umfassen den gesamten zentralen Bereich der ersten Übergangsmetallreihe von Titan bis Nickel; geringer ist die Zahl der Komplexe mit schwereren Übergangsmetallen. Als Mitteldeck-Brückenliganden sind außer Cyclopentadienyl²⁾ auch andere ungesättigte C-Homocyclen (Benzole^{4,5)}, Cyclooctatetraen³⁾, Bor- und Bor/Schwefel enthaltende Heterocyclen¹⁾ sowie P_x-^{6,7)} und vereinzelt As_x-Ringe^{6,9)} verwendet worden.

Eine große Bedeutung in der Rationalisierung und Synthesestrategie hat die theoretisch begründete Regel²³⁾ eingenommen, derzufolge Tripeldeckerkomplexe mit 30 oder 34 Valenzelektronen (VE) besondere Stabilität aufweisen sollten; häufig wird diese Regel an die Seite der 18-VE-Regel für einkernige Übergangsmetallkomplexe gestellt (z. B. Lit.²⁴⁾). Tatsächlich wiesen die ersten bekannt gewordenen Tripeldecker-Systeme Valenzelektronenzahlen von 34 oder 30 auf^{1,2)}. Wie auch in dieser Arbeit demonstriert, häufen sich jedoch zunehmend die Fälle, für die diese Regel offenbar keine Bedeutung besitzt. Bereits die Elektronenstruktur des 26-VE-Tripeldeckers $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]_2(\mu, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ⁵⁾ konnte nicht mehr mit dem Hoffmann'schen MO-Schema²³⁾ interpretiert werden²²⁾, und auch die hier vorgestellten Tripeldecker mit *cyclo*-P₅- bzw. *cyclo*-P₆-Mitteldeck zeigen keinerlei Tendenz zum Erreichen der 30- oder gar 34-VE-Konfiguration. Ebenso sind Spin-Grundzustände mit diesem Modell²³⁾ nicht zuverlässig vorhersagbar; so wurde für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}]_2(\mu, \eta^5\text{-P}_3)$ (**A**) mit 27 VE ein ²A₁- statt eines ²E₂-Grundzustandes festgestellt⁸⁾. Einige 32-VE-Komplexe weisen aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung keinen Triplett-, sondern einen Singulett-Grundzustand auf⁶⁾.

Nachdem die 30/34-Valenzelektronen-Regel keine verlässliche Vorhersage zur Stabilität und Elektronenstruktur von Tripeldecker-Komplexen erlaubt, wird hier nun aus der Vielzahl bislang wohldokumentierter homo-zweikerniger Komplexe eine empirische und praktikable neue Regel abgeleitet (Abb. 3):

Stabile Tripeldecker-Komplexe sind zu erwarten für Valenzelektronen-Zahlen $Z(\text{VE}) \pm 2 = 24(\text{Ti}), 26(\text{V}), 27(\text{Cr}), 28(\text{Mn}), 30(\text{Fe}), 32(\text{Co})$ und $34(\text{Ni})$. Komplexe mit π -elektronenreichen carbocyclischen „Decks“ bevorzugen eher höhere VE-Zahlen, während mit π -elektronenarmen Bor-Heterocyclen niedrigere VE-Zahlen erhalten werden.

P_x- und As_x-verbrückte Verbindungen nehmen eine mittlere Position ein.

Die Begründung dieser empirischen Regel ist einfach: Da die Grenzorbitale und die ihnen benachbarten Niveaus in derartigen Komplexen überwiegend Metallcharakter aufweisen, bestimmt in erster Näherung die Position der Metalle im Periodensystem gemäß zunehmender Stabilisierung der Metallterme beim Übergang von Ni zu Ti die Zahl der Valenzelektronen; in geringerem Maße erst beeinflusst der Ligandentyp die Valenzelektronenzahl. Komplexe mit den π -elektronenärmeren Bor-Heterocyclen¹⁾ besitzen daher eine geringere VE-Zahl als Verbindungen des gleichen Metalls mit π -elektronenreichen carbocyclischen Mitteldeck-Liganden. Diese neue Regel kennt bislang keine Abweichung innerhalb der Reihe wohldokumentierter Tripeldecker-Komplexe mit ebenem Mitteldeck; das als 34-VE-Verbindung bezeichnete Dianion $[(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ti}_2]^{2-}$ wurde nur unzureichend in Lösung untersucht und weist außerdem nur ein ¹H-NMR-Signal (scharf) auf²⁵⁾.

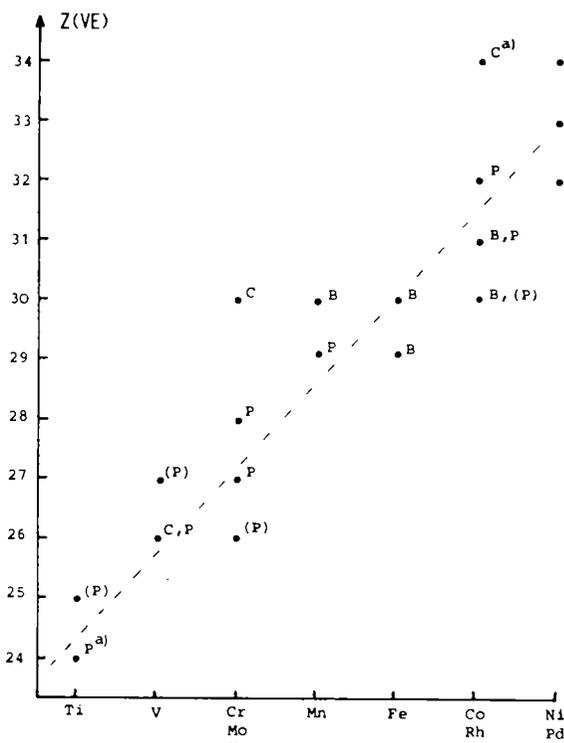
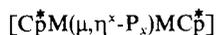


Abb. 3. Korrelation zwischen Valenzelektronenzahl (VE) und Stellung der Metalle im Periodensystem bei homometallischen Tripeldeckerkomplexen

C = carbocyclisches, B = Bor-haltiges, P = *cyclo*-P_x-Mitteldeck, () = elektrochemisch nachgewiesene Oxidationsstufe. — ^{a)} Mitteldeck nicht planar. — Literaturhinweise: Ti^{1,2)}, V^{b,5)}, Cr^{4,8)}, Mo^{b,10)}, W^{b)}, Mn^{c,1)}, Fe¹⁾, Co, Rh^{d,1,3,6)} und Ni, Pd^{1,2,6)}. — ^{b)} Diese Arbeit. — ^{c)} G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chem.* **88** (1976) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 433. — ^{d)} Bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{P}_4]$, R = CH₃, C₂H₅, konnte röntgenstrukturanalytisch noch nicht zweifelsfrei zwischen den beiden Alternativen P₄ als Rechteck mit zwei oder vier P-P-Bindungen entschieden werden, O. J. Scherer, I. Bach, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, noch unveröffentlicht. — Für As_x-Brücken siehe Lit.^{6,9)}

Wendet man auf die in dieser Arbeit sowie in Abb. 3 vorgestellten bipyramidalen Cluster



mit *cyclo-P₅*- bzw. *cyclo-P₆*-Mitteldeck (P-Aromaten) die Wade/Mingos-Zählregeln²⁶⁾ für Polyeder-Gerüstelektronenpaare an, dann zeigt sich, daß in allen Fällen von der für *closo*-Dreieckspolyeder gültigen (*N* + 1)-Gerüstelektronenpaar-Regel abgewichen wird²⁷⁾. So ergeben sich für *M* = V, *x* = 6 → (*N* - 1)-, für *M* = Cr, *x* = 5 → (*N* - ½)- und für *M* = Mo, W; *x* = 6 → (*N*)-Gerüstelektronenpaare. Charakteristisches gemeinsames Merkmal dieser Substanzklasse ist deren Elektronenmangel.

Bei den drei Tripeldeckern mit C-Aromaten als Mitteldeck (siehe Einleitung sowie Abb. 3) kennt man bislang bei Vanadium^{5,27)} den Clustertyp mit (*N* - 1)-, bei Chrom⁴⁾ mit (*N* + 1)- und bei Nickel^{2,27)} mit (*N* + 3)-Gerüstelektronenpaaren.

Unser Dank gilt dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung durch Sach- und Personalmittel (Promotionsstipendium für H. S.) sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, München, für die Aufnahme eines Massenspektrums.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-, ³¹P{¹H}-, ⁵¹V-NMR-Spektren: FT-Gerät WP 200, Bruker; Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. — IR-Spektren: Perkin Elmer 297. — Massen-Spektren: Varian-MAT 311A. — UV/VIS-Spektren: Pye-Unicam SP 1800, Shimadzu UV 160. — ESR-Spektren: Varian E 9, Versuche bei 77 K in glasartig erstarrten Lösungen von 1,2-Dichlorethan oder Acetonitril und Toluol. — Cyclovoltammetric: Potentiostat PAR 363, Spannungsgenerator Bank SG 72, Dreielektrodenkonfiguration mit Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode und ges. Kalomel-Referenzelektrode (SCE). Spannungsvorschub 100 mV/s; Elektrolytlösungen aus 0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat und getrockneten Lösungsmitteln.

Ausgangsmaterialien: [(η^5 -C₅Me₃)(CO)_{*n*}W₂] (*n* = 4, 6) (1)²⁸⁾, [(η^5 -C₅Me₃R)(VO)₄] (3), R = CH₃^{29a)}, R = C₂H₅^{29b)}.

Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(μ, η^6 -cyclo-hexaphosphor)-diwolfram (2): 4.0 g (11.4 mmol) W(CO)₆ und 2 ml (11.4 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 120 ml Xylol 50 h unter Rückfluß gerührt (Herstellung von 1). Anschließend wird mit 1.5 g (12.1 mmol) P₄ versetzt und weitere 16 h unter schwachem Rückfluß gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der schwarzbraune Rückstand in 30 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt, die Suspension mit ca. 10 g Al₂O₃ (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule: 40 × 3 cm) eluiert man mit Pentan/Toluol (20:1) gelbes [(η^5 -C₅Me₃)(CO)₂W(η^3 -P₃)] (5) [600 mg (1.28 mmol, 11.3%, bezogen auf W(CO)₆]; ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = -381.4 (s). — IR (*n*-Heptan): ν(CO) = 1985(vs), 1920(vs) cm⁻¹]. 5 löst sich sehr gut in Toluol, Ether, THF und CH₂Cl₂. Umkristallisiert aus Heptan bildet es gelbbraune Nadeln (Eisschrank, -16°C).

Pentan/Toluol (10:1) eluiert eine braunrote Fraktion, die von der nachfolgenden hellroten nur schwer abzutrennen ist. Behandelt man den Rückstand der braunroten Fraktion mit Pentan/Toluol (4:1), bleibt der Tripeldecker 2 als hellbraunes Pulver ungelöst zurück. Umkristallisation aus CH₂Cl₂ (-80°C) ergibt 40 mg (0.05 mmol, 0.85%) bernsteinfarbene Kristalle.

Aus der hellroten Fraktion, eluiert mit Pentan/Toluol (5:1), erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. und zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Heptan 250 mg (0.31 mmol, 5.4%) [(η^5 -C₅Me₃)(CO)₂W₂(μ, η^2 -P₂)] (6) in Form rotbrauner Kristalle [³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = -154.6 (s). — IR (*n*-Heptan): ν(CO) = 1978(s), 1915(s), 1905(s), 1820(m) cm⁻¹].

Pentan/THF (3:1) eluiert eine orangefarbene Fraktion, die neben 6 und unumgesetztem [(η^5 -C₅Me₃)(CO)₃W]₂ in Spuren [(η^5 -C₅Me₃)(CO)W(μ, η^2 -P₂)]₂ (7) (³¹P{¹H}-NMR: siehe Seite 443) enthält.

C₁₂H₁₅O₂P₃W (5) (468.0) Ber. C 30.80 H 3.23
Gef. C 31.60 H 3.30

C₂₀H₃₀P₆W₂ (2) (824.0) Ber. C 29.15 H 3.67
Gef. C 29.70 H 3.61

EI-MS (70 eV, 350°C): *m/z* (%) = 824 (M⁺, 100), 762 (M⁺ - 2P, 10), 412 (M⁺/2, 18) sowie weitere Peaks.

C₂₄H₃₀O₄P₂W₂ (6) (812.2) Ber. C 35.49 H 3.72
Gef. C 35.90 H 3.86

Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(μ, η^6 -cyclo-hexaphosphor)-divanadium (4a) und *Bis*(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)(μ, η^6 -cyclo-hexaphosphor)-divanadium (4b): 0.55 g (1.8 mmol) 3a [0.63 g (2.0 mmol) 3b] und 0.23 g (1.9 mmol) [0.25 g (2.0 mmol)] P₄, gelöst in 30 ml Xylol, werden 24 h unter Rückfluß gerührt (IR-Kontrolle). Anschließend werden ca. 20 ml Xylol abdestilliert, und die Reaktionslösung wird über Al₂O₃ (basisch, Aktivitätsstufe II) filtriert (Fritte). Es wird mit 40 ml Toluol nachgewaschen und das grüne Filtrat im Ölpumpenvak. zur Trockne eingengt. Das dunkelbraune, mikrokristalline Produkt wird von überschüssigem Phosphor in einer Sublimationsapparatur (80°C, 0.1 mbar) gereinigt. Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus Toluol bei -18°C. Ausb. 198 mg (0.35 mmol, 39%) 4a, 230 mg (0.39 mmol, 39%) 4b.

C₂₀H₃₀P₆V₂ (4a) (558.2) Ber. C 43.03 H 5.42
Gef. C 42.40 H 5.03

EI-MS (70 eV, 140°C): *m/z* (%) = 558 (M⁺, 100), 527 (M⁺ - P, 4), 496 (M⁺ - 2P, 77), 279 (M⁺/2, 17), 62 (P₂⁺, 9) sowie weitere Peaks.

C₂₂H₃₄P₆V₂ (4b) (586.2) Ber. C 45.07 H 5.85
Gef. C 45.40 H 5.85

EI-MS (70 eV, 120°C): *m/z* (%) = 586 (M⁺, 100), 555 (M⁺ - P, 7), 524 (M⁺ - 2P, 29), 293 (M⁺/2, 20), 62 (P₂⁺, 5) sowie weitere Peaks.

Röntgenstrukturanalysen³⁰⁾

2: C₂₀H₃₀P₆W₂, Molmasse 824.0, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße: 0.22 × 0.18 × 0.05 mm. *a* = 8.599(2), *b* = 10.284(3), *c* = 8.368(2) Å, α = 104.83(2), β = 113.39(2), γ = 102.05(2)°, *V* = 615.0(2) · Å³, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, *Z* = 1, *D_c* = 2.22 g/cm³, μ = 93.2 cm⁻¹, ω-scan. Datensammlung von 2695 unabhängigen Intensitäten bei 20°C (3° ≤ 2θ ≤ 55°), davon 2560 als beobachtet eingestuft (*I* ≥ 2σ(*I*)). Empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans, max. Trans. 31.1%, min. Trans. 14.1%). Lageparameter der Atome der Struktur von [(C_p^{*}Mo)₂P₆] entnommen¹⁰⁾. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76-Programm. Die Lage der H-Atome wurde berechnet, die CH₃-Gruppen wurden als starre Körper (C-H = 1.08 Å) verfeinert. *R* = 0.029; *R_w* = 0.033, *w* = (σ²(*F*) + 0.0002 *F*²)⁻¹. 143 Parameter. Maximale Restelektronendichte 1.22 e/Å³.

4b: C₂₂H₃₄P₆V₂, Molmasse 586.2, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße: 0.5 × 0.5 × 0.25 mm. *a* = 8.765(3), *b* = 20.261(5), *c* = 15.220(5) Å, β = 92.90(4)°, *V* = 2699(2) · Å³, monoklin, Raum-

gruppe P_{21n}, Z = 4, D_c = 1.44 g/cm³, μ = 9.8 cm⁻¹, ω-scan. Datensammlung von 3406 unabhängigen Intensitäten bei 20 °C (3 ≤ 2θ ≤ 50), davon 2567 als beobachtet eingestuft (I ≥ 2σ(I)). Empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans, max. Trans. 74.2%, min. Trans. 59.54%). Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL-76-Programm. Die Lage der H-Atome wurde berechnet, die CH₃- und CH₂-Gruppen wurden als starre Körper (C-H = 1.08 Å) mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. R = 0.057, R_w = 0.062, w = (σ²(F) + 0.0002 F²)⁻¹. 304 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.52 e/Å³.

CAS-Registry-Nummern

1 (n = 4): 70634-77-4 / 1 (n = 6): 70605-19-5 / 2: 110935-88-1 / 3a: 84270-55-3 / 3b: 102782-29-6 / 4a: 110935-91-6 / 4b: 110935-92-7 / 5: 110935-87-0 / 6: 110935-89-2 / 7: 110935-90-5 / A: 101077-62-7 / B: 95675-35-7 / W(CO)₆: 14040-11-0 / Pentamethylcyclopentadien: 41539-64-4

- 1) Neueste Übersicht: W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943, und dort zitierte Literatur.
- 2) H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **2** (1972) 239; A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **84** (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 930; E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald, A. Salzer, *ibid.* **86** (1974) 125; **13** (1974) 135; H. Werner, *ibid.* **89** (1977) 1; **16** (1977) 1.
- 3) J. Edwin, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3052; J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* **5** (1986) 2413.
- 4) W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2096; W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* **6** (1987) 1583.
- 5) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5479; K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 237.
- 6) (μ,η³-M₃, M = P, As): M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330, und dort zitierte Literatur.
- 7) (μ,η³-P₃, x = 3-6): 7a) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1. — 7b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **6** (1987) 351.
- 8) O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363; J. Schwalb, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, voraussichtlich 1988.
- 9) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4727.

- 10) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351; H. Sitzmann, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern 1985.
- 11) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 77.
- 12) O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 13) D. Rehder, *Chimica* **40** (1986) 186; D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.* **4** (1982) 33.
- 14) M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 183.
- 15) Z. B. B. F. G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, Wiley & Sons, New York 1980; F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley & Sons, New York 1982; Vanadium: C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* **274** (1986) 43.
- 16) 16a) H.-P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519** (1984) 7. — 16b) H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 17) 17a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **99** (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 59. — 17b) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 18) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* **21** (1987) 50.
- 19) J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2582.
- 20) O. J. Scherer, J. Schwalb, noch unveröffentlicht.
- 21) W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8** (1987) 247.
- 22) P. T. Chesky, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5186.
- 23) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219; eine modifizierte Regel, die Metall-Metall-Wechselwirkungen berücksichtigt, wird demnächst publiziert. W. Tremel, R. Hoffmann, Privatmitteilung.
- 24) G. E. Herberich, B. Heßner, J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer, R. Saire, *Angew. Chem.* **98** (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 165.
- 25) S. P. Kolesnikov, J. E. Dobson, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 999.
- 26) Z. B. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 311; vgl. dazu auch A. J. Stone, *Polyhedron* **3** (1984) 1299.
- 27) R. L. Johnston, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 647.
- 28) R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King, Jr., *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 53.
- 29) 29a) W. A. Herrmann, W. Kalcher, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3886. — 29b) M. Hoch, A. Duch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2907.
- 30) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52652, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[229/87]