

Pentaphosphametallozene

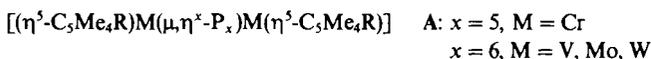
Otto. J. Scherer*, Thomas Brück und Gotthelf Wolmershäuser*)

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 16. November 1987

Die Thermolyse von weißem Phosphor (P_4) und $[(\eta^5-C_5Me_4R)Fe(CO)_2]_2$ (**1**) sowie $[(\eta^5-C_5Me_4R)Ru(CO)_2Br]$ (**2**) ergibt die gemischten Sandwichkomplexe $[(\eta^5-P_5)M(\eta^5-C_5Me_4R)]$ (**3a, b**: $M = Fe$, $R = CH_3, C_2H_5$; **3c, d**: $M = Ru$, $R = CH_3, C_2H_5$). **3b** und **3d** wurden kristallstrukturanalytisch charakterisiert.

Die Thermolyse von weißem Phosphor (P_4) und ein- oder zweikernigen Übergangsmetall-Carbonylkomplexen mit $\eta^5-C_5Me_4R$ -Liganden ($R = CH_3, C_2H_5$) führt bei Elementen der V. bis VIII. Nebengruppe bevorzugt zu Tripeldecker-Sandwichkomplexen des Typs **A**^{1,2}.

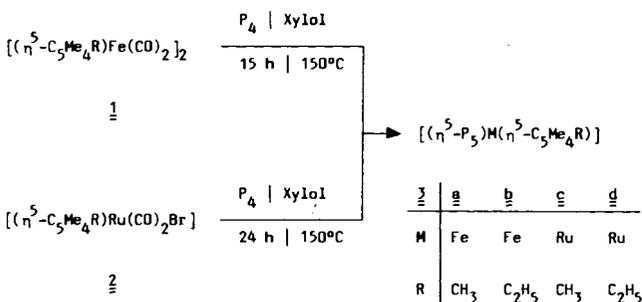


Bei Titan findet man dagegen die Strukturvariante eines verzerrten Dimetallaphosphacubans mit μ, η^3, η^3 -Koordination des sesselförmigen P_6 -Ringes³. Cobalt und Rhodium stabilisieren bei **A** als „Mitteldeck“ eine P_4 -Einheit, deren Struktur (Quadrat, Rechteck mit zwei oder vier P-P-Bindungen?) bei Cobalt^{1,4} noch nicht zweifelsfrei, bei Rhodium (**A**: $R = C_2H_5$) als rechteckiger $(\mu, \eta^2-P_2)_2$ -Ligand^{4b} aufgeklärt wurde. Die klassische Sandwich-Koordination des *cyclo*- P_5 -Liganden (6π -System) konnte erstmals bei Eisen verwirklicht werden⁵.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man P_4 mit $[(\eta^5-C_5Me_4R)Fe(CO)_2]_2$ (**1**) sowie $[(\eta^5-C_5Me_4R)Ru(CO)_2Br]$ (**2**) in Xylol bei erhöhter Temperatur um, dann lassen sich die Pentaphosphametallozene **3a, b** in mäßiger, **3c, d** in sehr geringer Ausbeute isolieren (Schema 1). Letztere konnten nicht aus dem zu **1** analogen Ru-Zweikernkomplex hergestellt werden.

Schema 1



*) Röntgenstrukturanalyse.

Pentaphosphametallozene

The thermolysis of white phosphorus (P_4) and $[(\eta^5-C_5Me_4R)Fe(CO)_2]_2$ (**1**) as well as $[(\eta^5-C_5Me_4R)Ru(CO)_2Br]$ (**2**) affords the mixed sandwich complexes $[(\eta^5-P_5)M(\eta^5-C_5Me_4R)]$ (**3a, b**: $M = Fe$, $R = CH_3, C_2H_5$; **3c, d**: $M = Ru$, $R = CH_3, C_2H_5$). **3b** and **3d** have been characterized by X-ray structure analyses.

3a, b bilden grüne, **3c, d** orange Kristalle, die an der Luft gehandhabt werden können, sublimierbar sind und in Dichlormethan sehr gut, in Benzol sowie Toluol gut und in Pentan mäßig löslich sind.

NMR-spektroskopische und kristallstrukturanalytische Untersuchungen

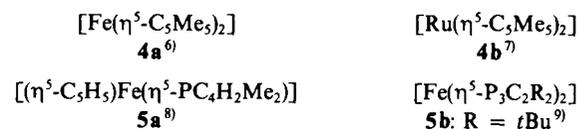
Das CH_3 -Singulett (1H -NMR) von **3a** und **3c** ist gegenüber dem des Decamethylferrocens (**4a**)^{6a} sowie -ruthenocens (**4b**)^{7a} um ca. 0.6 sowie 0.4 ppm hochfeldverschoben. In der Reihe $[(\eta^5-C_5Me_5)Cr]_2(\mu, \eta^5-P_5)$ **A** ($\delta = -290.5^{11}$), **5a** ($\delta = -83.5^{8b}$), **3a, b** ($\delta = 153.0/152.8$, Tab. 1), **5b** ($\delta = 219, 211, 172^{9b}$), **6** ($\delta = 252, 239^{10b}$) und $Li(P_5)$ ($\delta = 470^{12b}$)

Tab. 1. 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten der Komplexe **3**; δ in ppm, J in Hz

| | δ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{3}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{5}$ | $\frac{3}{6}$ |
|---------------------|----------|------------------|---------------|------------------|---------------|---------------|
| $^1H^{a)}$ CH_3 | 1.08(s) | 1.07(s), 1.11(s) | 1.25(s) | 1.23(s), 1.26(s) | | |
| C_2H_5 | | 0.38(t), 1.70(q) | | 0.48(t), 1.69(q) | | |
| | | $^3J_{(HH)}$ 7.6 | | $^3J_{(HH)}$ 7.6 | | |
| $^{31}P^{b)}$ P_5 | 153.0(s) | 152.8(s) | | 83.8(s) | 84.4(s) | |

a) 200 MHz, TMS intern, $[D_6]Benzol$. — b) 80.82 MHz, 85proz. H_3PO_4 extern, $[D_6]Benzol$. $^{13}C\{^1H\}$ von **3a** siehe Lit.⁵⁾

findet man für das (die) $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal(e) eine kontinuierliche Tieffeldverschiebung. Die für die Pentaphospharuthenocene **3c, d** gefundene Hochfeldverschiebung des P_5 -Singulett(s) (ca. 69 ppm gegenüber **3a, b**, Tab. 1) findet ihre Parallele bei den P_6 -Tripeldeckern **A** von Mo und W²⁾.



$[Li(DME)_3][[(P_3C_2R_2)]_6]^{10)}$: $R = tBu$, DME = 1,2-Dimethoxyethan

Kristall- und Molekülstruktur der Pentaphosphametalocene **3b** und **3d**

Bindungsabstände und -winkel sowie Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 2–4 zusammengefaßt. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **3b** mit den zugehörigen Atomnumierungen, Abb. 2 die konformative Anordnung der beiden Fünfringe in **3b** und **3d** wieder.

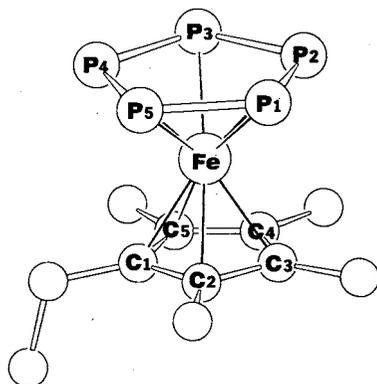


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** mit Atomnumierung

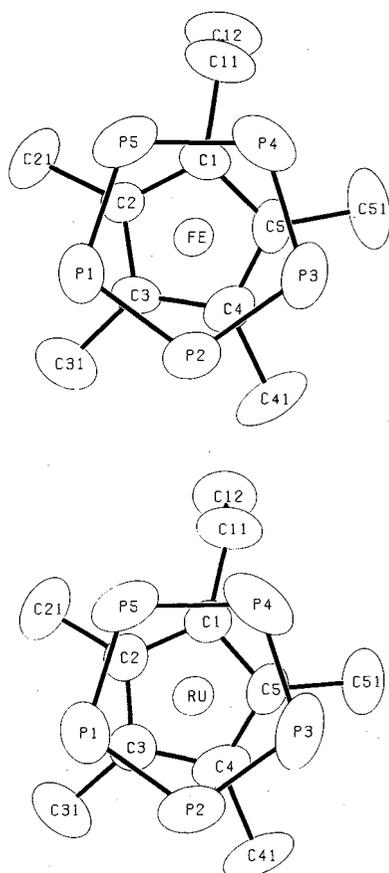


Abb. 2. Konformative Anordnung der Fünfringe bei **3b** (M = Fe) und **3d** (M = Ru) (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Bei den *cyclo-P₅*-Sandwichkomplexen **3b** (Fe) und **3d** (Ru) sind die Fünfringe planar und parallel zueinander angeordnet. Beim Vergleich von **3b** mit Decamethylferrocen (**4a**)^{6b)}

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **3b** (M = Fe) und **3d** (M = Ru)

| | | | |
|----------------|--------------------|--|--------------------|
| P(1)–Fe[Ru] | 2.350(2)[2.442(2)] | C(1)–Fe[Ru] | 2.081(5)[2.210(6)] |
| P(2)–Fe[Ru] | 2.346(2)[2.433(2)] | C(2)–Fe[Ru] | 2.096(5)[2.211(6)] |
| P(3)–Fe[Ru] | 2.347(2)[2.430(2)] | C(3)–Fe[Ru] | 2.100(5)[2.213(6)] |
| P(4)–Fe[Ru] | 2.345(2)[2.430(2)] | C(4)–Fe[Ru] | 2.089(6)[2.212(6)] |
| P(5)–Fe[Ru] | 2.344(2)[2.431(2)] | C(5)–Fe[Ru] | 2.080(6)[2.209(6)] |
| P(1)–P(2) | 2.089(3)[2.082(3)] | C _(r) –C _(r) ^{a)} | 1.415 [1.423] |
| P(2)–P(3) | 2.088(3)[2.100(4)] | C _(r) –C _(t) ^{a)} | 1.497 [1.510] |
| P(3)–P(4) | 2.097(3)[2.118(4)] | Fe[Ru]–P ₅ (centr.) | 1.526 [1.652] |
| P(4)–P(5) | 2.108(3)[2.111(4)] | Fe[Ru]–Cp' _(centr.) | 1.707 [1.850] |
| P(1)–P(5) | 2.096(3)[2.092(3)] | | |
| P(2)–P(1)–P(5) | 108.3(1)[108.5(1)] | P–P–Fe[Ru] ^{a)} | 63.5 [64.4] |
| P(1)–P(2)–P(3) | 108.2(1)[108.5(1)] | P–Fe[Ru]–P ^{a)} | 53.0 [51.2] |
| P(2)–P(3)–P(4) | 108.1(1)[107.6(1)] | P–Fe[Ru]–P ^{a)} | 92.5 [88.6] |
| P(3)–P(4)–P(5) | 107.9(1)[107.5(1)] | C _(r) –C _(r) –Fe[Ru] ^{a)} | 70.2 [71.2] |
| P(1)–P(5)–P(4) | 107.5(1)[108.0(1)] | C _(r) –Fe[Ru]–C _(r) ^{a)} | 39.6 [37.5] |
| C(2)–C(1)–C(5) | 108.1(5)[107.8(6)] | C _(r) –Fe[Ru]–C _(r) ^{a)} | 66.5 [62.8] |
| C(1)–C(2)–C(3) | 108.6(5)[109.1(6)] | C _(t) –C _(r) –Fe[Ru] ^{a)} | 128.0 [126.4] |
| C(2)–C(3)–C(4) | 107.1(5)[106.6(6)] | C _(t) –C _(r) –C _(r) ^{a)} | 125.9 [125.9] |
| C(3)–C(4)–C(5) | 108.6(5)[108.5(6)] | P ₅ (centr.)–Fe[Ru]– | |
| C(1)–C(5)–C(4) | 107.5(5)[108.0(6)] | Cp' _(centr.) | 179.0 [178.3] |

a) Mittelwert. – (r) = Ring. – (t) = terminal. – Cp' = η⁵-C₅Me₄Et.

Tab. 3. Lageparameter der Atome (× 10⁴) mit äquivalenten Temperaturfaktoren (Å² × 10³) von **3b** mit Standardabweichungen. U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij}-Matrix

| Atom | x | y | z | U _{eq} |
|-------|----------|---------|----------|-----------------|
| Fe | 3850(1) | 3626(1) | 1171(1) | 34(1) |
| P(1) | 5090(3) | 2803(1) | 1460(3) | 60(1) |
| P(2) | 4392(3) | 3132(1) | –953(2) | 60(1) |
| P(3) | 5493(3) | 3863(1) | –654(3) | 67(1) |
| P(4) | 6869(3) | 3992(1) | 1958(3) | 72(1) |
| P(5) | 6606(3) | 3333(1) | 3278(2) | 71(1) |
| C(1) | 2650(8) | 4090(2) | 2539(7) | 41(3) |
| C(11) | 3592(10) | 4418(3) | 4067(9) | 73(5) |
| C(12) | 2094(12) | 4689(3) | 4625(11) | 87(5) |
| C(2) | 2021(8) | 3595(2) | 2589(7) | 40(3) |
| C(21) | 2246(11) | 3290(3) | 4162(8) | 68(5) |
| C(3) | 1048(7) | 3433(2) | 897(7) | 39(3) |
| C(31) | 80(10) | 2942(3) | 399(10) | 67(4) |
| C(4) | 1074(8) | 3844(3) | –203(8) | 47(3) |
| C(41) | 90(10) | 3838(4) | –2104(8) | 85(5) |
| C(5) | 2061(8) | 4247(2) | 794(8) | 44(3) |
| C(51) | 2415(12) | 4756(3) | 192(13) | 85(5) |

sowie **3d** mit Decamethylruthenocen (**4b**)^{7b)} fällt auf, daß die Mittelwerte der C–C-Abstände (C_(r)–C_(r)/C_(r)–C_(t)) (Tab. 2) nahezu übereinstimmen, die Fe–C- und Ru–C-Bindungslängen (Mittelwert **3b**: 2.089, **3d**: 2.211 Å) durch den Ersatz eines C₅Me₅- durch einen *cyclo-P₅*-Ring um jeweils ca. 0.04 Å verlängert werden. Bemerkenswert sind auch die Unterschiede in den Abständen Fe-Fünfringzentren bei der Gegenüberstellung von **3b** (Fe–P₅(centr.) = 1.526, Fe–Cp'_(centr.) = 1.707 Å) und **5a**⁸⁾ (Fe–PC₄(centr.) = 1.625, Fe–Cp'_(centr.) = 1.655 Å). Der für **3b** gefundene Abstand Fe–Cp'_(centr.) von 1.707 Å stimmt mit dem von [Fe(C₅Me₅)₂]⁺ [C₄(CN)₆][–]

Tab. 4. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **3d** mit Standardabweichungen. U_{eq} definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|-------|----------|---------|----------|----------|
| Ru | 3826(1) | 3614(1) | 3468(1) | 39(1) |
| P(1) | 5241(3) | 2794(1) | 3652(3) | 71(1) |
| P(2) | 4430(3) | 3149(1) | 1290(3) | 77(1) |
| P(3) | 5489(4) | 3877(1) | 1721(4) | 90(2) |
| P(4) | 6974(3) | 3970(1) | 4406(4) | 94(2) |
| P(5) | 6792(3) | 3295(1) | 5587(3) | 80(1) |
| C(1) | 2523(9) | 4079(3) | 4835(8) | 46(3) |
| C(11) | 3575(11) | 4415(3) | 6343(10) | 73(3) |
| C(12) | 2256(12) | 4632(3) | 7085(10) | 84(4) |
| C(2) | 2026(9) | 3579(3) | 4931(8) | 47(3) |
| C(21) | 2429(11) | 3296(3) | 6559(9) | 75(3) |
| C(3) | 970(9) | 3398(3) | 3238(9) | 50(3) |
| C(31) | 61(10) | 2902(3) | 2755(10) | 75(3) |
| C(4) | 798(8) | 3803(3) | 2086(8) | 55(3) |
| C(41) | -325(10) | 3792(4) | 143(8) | 83(3) |
| C(5) | 1759(9) | 4219(2) | 3067(8) | 51(3) |
| C(51) | 1819(12) | 4733(3) | 2346(11) | 80(3) |

überein¹³). Fe–P- und P–P-Mittelwert von **3b** [$\bar{d}(\text{Fe–P}) = 2.345$, $\bar{d}(\text{P–P}) = 2.10$ Å] unterscheiden sich kaum von den vergleichbaren Werten bei **5b**⁹ [$\bar{d}(\text{Fe–P}) = 2.349$, $\bar{d}(\text{P–P}) = 2.11$ Å] und **6**¹⁰ [$\bar{d}(\text{P–P}) = 2.11$ Å]. 2.10 Å findet man auch für $\bar{d}(\text{P–P})$ des Pentaphospharuthenocens **3d** (Tab. 2). Geht man von der einfachen Side-on-Koordination des *cyclo*-P₅⁻-Liganden (Sandwichtyp **3b,d**) zur zweifachen (Tripeldeckertyp **A**) über, dann findet man bei [$\{\text{Cp}^*\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^5\text{-P}_5)$] **A** [$\bar{d}(\text{P–P}) = 2.19$ Å^{2,11}] eine Abstandsverlängerung um 0.09 Å.

In Analogie zu Decamethylferrocen (**4a**)^{6b} sind beim P₅-Sandwich **3b** des Eisens die beiden Fünfringe gestaffelt angeordnet (Abb. 2). Den ekliptischen Strukturtyp findet man dagegen bei **5b**⁹. Im Gegensatz zu Decamethylruthenocen (**4b**)^{7b} (ekliptische Konformation) weist der Ruthenium-P₅-Sandwich **3d** ebenfalls eine gestaffelte Anordnung (Abb. 2) auf; allerdings weicht hier der Rotationswinkel zwischen den Ringen bereits um ca. 13° von der ideal-gestaffelten Anordnung ab (beim Fe-Analogen **3b** sind es nur ca. 8°, Abb. 2).

Auffallend ist bei beiden Molekülen die Gestalt der Schwingungsellipsoide (Abb. 2). Ihre Hauptachsen sind annähernd tangential zum Ring angeordnet. Während die Anisotropie für P(1) und P(2) relativ gering ist, nimmt sie für P(3) und P(5) sowie für P(4) deutlich zu. Eine analoge Verteilung der Schwingungsanisotropie wird auch – vielfach allerdings wesentlich ausgeprägter – bei anderen Sandwichstrukturen beobachtet^{6b,7b} (ein Fehlordnungmodell, das dieser Situation Rechnung trägt, wird ausführlich in Lit.¹⁴) diskutiert).

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel, Herrn Prof. Dr. W. Herrmann, München, für die Überlassung von Ethyltetramethylcyclopentadien.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. – ¹H, ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: FT-Gerät WP 200, Bruker; Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben.

Ausgangsmaterialien: **1a** (R = CH₃)¹⁵, **1b** (R = C₂H₅) wurde analog zu **1a** hergestellt [Ausb. ca. 60%, ¹H-NMR (C₆D₆, TMS int.): $\delta = 2.0$ (q, 2H), 1.43 (s, 6H), 1.27 (s, 6H), 0.53 (t, 3H, ³J(¹H¹H)) = 7.6 Hz]. – IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1945$ (s), 1775 (s) cm⁻¹. **2a** (R = CH₃)^{16a}, **2b** (R = C₂H₅)^{16b}, **3a**⁵.

(η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)(η^5 -cyclo-pentaphosphor)-eisen (**3b**): Die Mischung von 600 mg **1b** (1.15 mmol) und 700 mg P₄ (5.6 mmol, getrocknet) in 40 ml Xylol wird 15 h unter Rückfluß gerührt. Man filtriert (D3-Fritte) vom Unlöslichen (ca. 450 mg) ab und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. Der Rückstand wird dreimal mit je 30 ml *n*-Pentan extrahiert, und die Extrakte werden i. Vak. zur Trockne eingengt. Bei der Sublimation im Ölpumpenvak. wird bei ca. 60°C überschüssiges P₄ entfernt; bei ca. 120°C sublimiert grünes **3b** an die Glaswand. Umkristallisiert aus *n*-Pentan erhält man 66 mg (0.18 mmol, 18%) grüne Kristalle. Schmp. 115–118°C. – EI-MS (70 eV, 20°C): m/z (%) = 360 (M⁺, 100), 298 (M⁺ – P₂, 89), 124 (P₄⁺, 39), 93 (C₇H₇⁺, P₃⁺, 10), 62 (P₂⁺, 45), 31 (P⁺, 10) sowie weitere Peaks.

C₁₁H₁₇FeP₅ (359.9) Ber. C 36.71 H 4.76
Gef. C 36.90 H 4.82

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^5 -cyclo-pentaphosphor)ruthenium (**3c**) und (η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)(η^5 -cyclo-pentaphosphor)ruthenium (**3d**): Die Lösung von 0.52 g (1.4 mmol) **2a** [0.50 g (1.3 mmol) **2b**] und 0.40 g (3.2 mmol) P₄ in 40 ml Xylol wird 24 h unter Rückfluß gerührt. Man filtriert (D3-Fritte) vom Unlöslichen (ca. 400 sowie 370 mg) ab, wäscht mit jeweils 30 ml CH₂Cl₂ und engt die Lösungen im Ölpumpenvak. bis fast zur Trockne ein. Dazu gibt man ca. 5 g Kieselgel (Merck, 60, 0063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II) und trocknet im Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit. Bei der Chromatographie (Säule 40 × 2 cm) eluiert man mit Pentan überschüssiges P₄. Anschließend eluiert man mit Toluol eine gelbe Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 18 mg (0.046 mmol, 3.3%) **3c** (Schmp. ca. 290°C unter teilweiser Zers.), 14 mg (0.035 mmol, 2.7%) **3d**. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren nur die Kristalle (gelborange) von **3d**. Schmp. 155–156°C.

3c: EI-MS (70 eV, 20°C, bez. auf ¹⁰²Ru): m/z (%) = 392 (M⁺, 100), 330 (M⁺ – P₂, 53), 93 (C₇H₇⁺, P₃⁺, 5), 62 (P₂⁺, 8), 31 (P⁺, 8) sowie weitere Peaks.

C₁₀H₁₅P₅Ru (391.2) Ber. C 30.70 H 3.86
Gef. C 30.00 H 4.07

3d: EI-MS (70 eV, 20°C, bez. auf ¹⁰²Ru): m/z (%) = 406 (M⁺, 100), 344 (M⁺ – P₂, 32), 93 (C₇H₇⁺, P₃⁺, 7), 62 (P₂⁺, 4) sowie weitere Peaks.

C₁₁H₁₇P₅Ru (405.2) Ber. C 32.61 H 4.23
Gef. C 31.70 H 4.03

Röntgenstrukturanalysen¹⁷: **3b** [**3d**]: C₁₁H₁₇FeP₅ [C₁₁H₁₇P₅Ru], Molmasse 359.9 [405.2], Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.32 × 0.25 × 0.08 mm [0.25 × 0.25 × 0.12 mm]. $a = 7.507(2)$ [7.724(1)], $b = 26.493(7)$ [26.946(7)], $c = 8.339(2)$ [8.510(1)] Å, $\beta = 109.88(2)$ [113.79(1)]°, $V = 1559.7(5)$ [1620.8(5)] Å³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $D_c = 1.533$ [1.660] g/cm³, $\mu = 13.66$ [13.03] cm⁻¹, ω -scan. Datensammlung von 2305 [2390] unabhängigen Intensitäten bei 20°C ($3 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ [$4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$]), davon 1888 [1858] als beobachtet eingestuft ($I \geq 2\sigma(I)$). Empirische Absorptionskorrektur (Ψ -scans, max. Trans. 77.9 [79.5]%, min. Trans. 70.2 [72.5]%). Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-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. $R = 0.051$ [0.041], $R_w = 0.057$ [0.044], $\omega = (\sigma^2(F) + 0.0004[2] F^2)^{-1} \cdot 170$ Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.55 [0.57] $e/\text{Å}^3$.

CAS-Registry-Nummern

1b: 112087-39-5 / **2a**: 90420-05-6 / **2b**: 72339-70-9 / **3a**: 106211-20-5 / **3b**: 112087-36-2 / **3c**: 112087-37-3 / **3d**: 112087-38-4

- ¹⁾ Übersicht: ^{1a)} O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1. — ^{1b)} O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 1140.
²⁾ O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.* **121** (1988) 443.
³⁾ O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1153.
⁴⁾ ^{4a)} O. J. Scherer, I. Bach, J. Schwalb, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 269. — ^{4b)} O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **100** (1988) 423.
⁵⁾ O. J. Scherer, Th. Brück, *Angew. Chem.* **99** (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 59.
⁶⁾ ^{6a)} J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1882. — ^{6b)} D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 892.
⁷⁾ ^{7a)} T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 274. — ^{7b)} M. O. Albers, D. C. Liles, D. J. Robinson, A.

- Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, J. C. A. Boeyens, D. C. Leventis, *Organometallics* **5** (1986) 2321.
⁸⁾ ^{8a)} F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3537. — ^{8b)} F. Mathey, J. Fischer, J. H. Nelson, *Struct. Bonding (Berlin)* **55** (1983) 183, und dort zitierte Literatur.
⁹⁾ R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1146.
¹⁰⁾ G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* **59** (1985) 55.
¹¹⁾ O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.
¹²⁾ M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 87.
¹³⁾ J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4584.
¹⁴⁾ ^{14a)} P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1068. — ^{14b)} F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1074.
¹⁵⁾ D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **3** (1984) 1094.
¹⁶⁾ ^{16a)} L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **4** (1985) 2097. — ^{16b)} I. A. Nowell, K. Tabatabaian, C. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 547.
¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52768, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[315/87]