

# Synthese und Struktur von Schwefel-, Schwefelmonoxid- und Schwefeldioxid-verbrückten dimetallischen Komplexen des Typs $[M(\text{CO})(\text{dppm})]_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-L})$ und $[(\text{CO})_3M'(\text{dppm})_2\text{MX}](\mu\text{-L}')$ ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ; $M' = \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}$ ; $L = \text{SO}, \text{SO}_2$ ; $L' = \text{S}, \text{SO}_2$ ; $X = \text{Cl}, \text{CO}$ )<sup>1)</sup>

Olga Heyke, Wolfgang Hiller und Ingo-Peter Lorenz\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 28. März 1991

**Key Words:** A-Frame complexes /  $\text{SO}_2$ -bridged complexes / S, SO, and  $\text{SO}_2$  ligands / Insertion reactions

**Synthesis and Structure of Sulfur-, Sulfur Monoxide-, and Sulfur Dioxide-Bridged Dimetallic Complexes of the Type  $[M(\text{CO})(\text{dppm})]_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-L})$  and  $[(\text{CO})_3M'(\text{dppm})_2\text{MX}](\mu\text{-L}')$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $M' = \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}$ ;  $L = \text{SO}, \text{SO}_2$ ;  $L' = \text{S}, \text{SO}_2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{CO}$ )<sup>1)</sup>**

The homo- and heterodimetallic complexes  $[M(\text{CO})(\text{dppm})]_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO}_2)$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) (**2a, b**),  $[(\text{CO})_3M'(\text{dppm})_2\text{MCl}](\mu\text{-SO}_2)$  ( $M' = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) (**5a–c**), and  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{-Rh}(\text{CO})](\mu\text{-SO}_2)$  (**7**) with  $\text{SO}_2$  in a bridging position are easily prepared from the corresponding complexes  $[M(\text{CO})(\text{dppm})]_2(\mu\text{-S})$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) (**1a, b**),  $[(\text{CO})_3M'(\text{dppm})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}]$  ( $M' = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) (**4a–c**), and  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{-Rh}(\text{CO})]$  (**6**) by passing sulfur dioxide through their solutions.

The X-ray structure analysis of **5a** shows the  $\text{SO}_2$  ligand in a bridging position, whereas one CO ligand is semibridging. Treatment of the same starting materials with thiirane S-oxide does not lead to the corresponding SO-bridged dimers, with the only exception of **1b**, which yields the new SO complex  $[(\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppm}))_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO})]$  (**3b**). Passing  $\text{H}_2\text{S}$  through a solution of **6**, the sulfur-bridged complex  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{dppm})_2\text{-Rh}(\text{CO})](\mu\text{-S})$  (**8**) is formed, accompanied by  $\text{H}_2$  elimination.

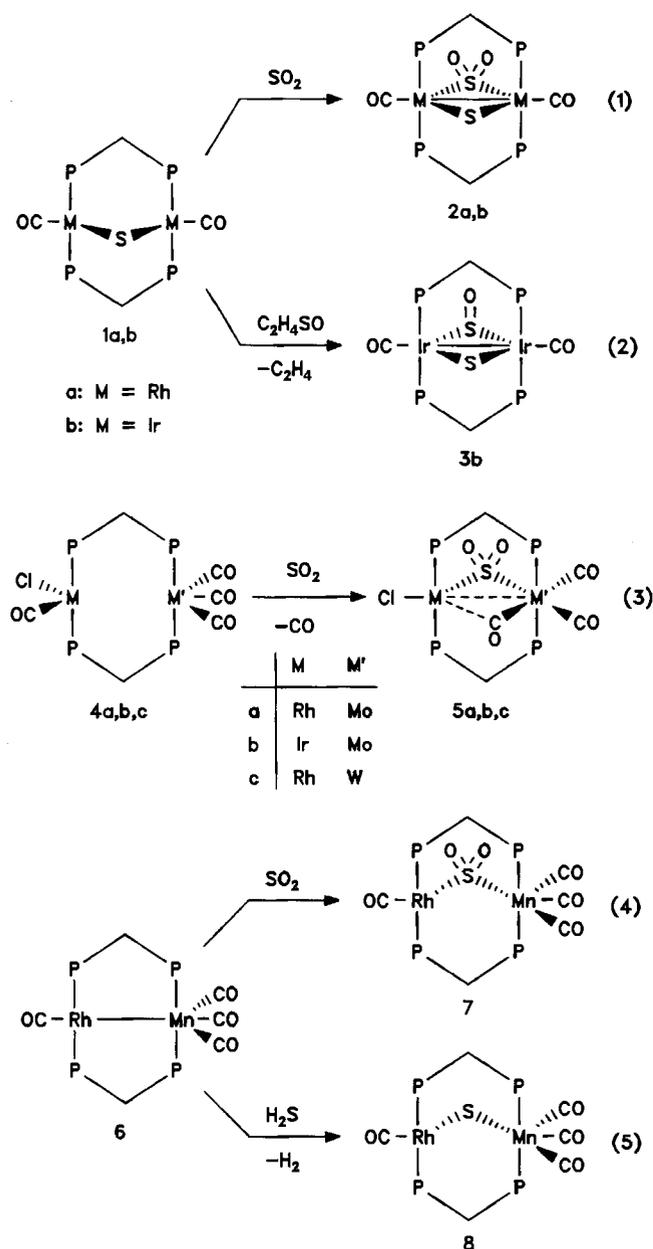
Dimetallische, dppm-verbrückte A-Frame-Komplexe von Edelmetallen [dppm = Bis(diphenylphosphino)methan] unterschiedlicher Stöchiometrie sind bemerkenswert stabil, besitzen aber oft reaktive Metall-Metall-Bindungen, in die Elektrophile leicht eingebaut werden können<sup>2)</sup>. Derartige Verbindungen eignen sich zur Synthese von  $\text{SO}_n$ -Komplexen ( $n = 0–2$ )<sup>3–9)</sup>. SO-verbrückte Komplexe des A-Frame-Typs bilden sich sogar in einer Eintopfsynthese aus  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , dppm und  $\text{SOCl}_2$ <sup>10)</sup>. Auch die teilweise reversible Überführung von S-, SO- und  $\text{SO}_2$ -Liganden durch gezielte Redoxreaktionen ließ sich an einigen Beispielen realisieren<sup>11,12)</sup>. Dies interessiert vor allem im Hinblick auf Modellsysteme für die Sulfitreduktase oder für die reduktive Rauchgasentschwefelung. Im folgenden wird deshalb über die Synthese, Struktur und Reaktivität einiger homo- und heterodimetallicher S-, SO- und  $\text{SO}_2$ -Komplexe mit A-Frame-Gerüst von Rhodium und Iridium einerseits bzw. Mangan, Molybdän und Wolfram andererseits berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

Leitet man in Lösungen der S-verbrückten Komplexe **1a, b**<sup>13–15)</sup> fünf Minuten  $\text{SO}_2$  ein, so erhält man gemäß Gl. (1) die zusätzlich  $\text{SO}_2$ -verbrückten Komplexe **2a**<sup>12)</sup>, **b**. Aus **4a, 4b** und **4c**<sup>16)</sup> kann man analog gemäß Gl. (3) die verbrückten  $\text{SO}_2$ -Komplexe **5a**<sup>17)</sup>, **5b**<sup>18)</sup> und **5c** darstellen; die Reaktionszeiten sind allerdings länger, man muß bis zu sechs Stunden unter Schwefeldioxid-Gas rühren. Der manganhaltige dimerische Komplex **6**<sup>19)</sup> reagiert ebenfalls mit  $\text{SO}_2$  gemäß Gl. (4) glatt zu **7**. Die Bildung von **2a, b** verläuft über eine oxidative

Addition des  $\text{SO}_2$ -Liganden, da beide Metalle im Produkt eine höhere Koordinations- und Valenzelektronenzahl als in den Ausgangsverbindungen **1a, b** (fünf gegen vier bzw. 18 gegenüber 16) besitzen. Im Falle von **4a–c** wird dagegen unter Erhalt von Koordination und Elektronenzahl ein CO-Ligand durch den neu eintretenden  $\text{SO}_2$ -Liganden substituiert, während bei **6** eine Insertion von  $\text{SO}_2$  in die Mn-Rh-Metallbindung erfolgt. Die Verbindungen **2a, b** und **7** verlieren leicht wieder  $\text{SO}_2$ , wobei teilweise Zersetzung eintritt. Die sowohl elektronisch als auch koordinativ abgesättigten  $\text{SO}_2$ -Komplexe **5a–c** sind dagegen recht stabil; bei Luftzutritt zersetzen sich aber ihre Lösungen.

Wegen des eingangs erwähnten Zusammenhangs sollten auch die analogen SO- und S-verbrückten Komplexe dargestellt werden. **1a** reagiert mit Thiiran und Thiiran-S-oxid bei Raumtemperatur nicht; beim Erhitzen tritt Zersetzung zu  $\text{Rh}(\text{dppm})_2(\text{CO})\text{Cl}$  ein. **1b** reagiert dagegen mit der SO-Quelle Thiiran-S-oxid zu dem SO-Komplex  $[(\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppm}))_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SO})]$  (**3b**) gemäß Gl. (2). Ebenso sollten auch die zu **5a–c** und **7** analogen SO- und S-verbrückten Komplexe zugänglich sein. **4a–c** reagieren sowohl mit Thiiran und  $\text{H}_2\text{S}$  als auch mit Thiiran-S-oxid bei Raumtemperatur nicht bzw. zersetzen sich beim anschließenden Erhitzen in die Monomeren  $\text{M}(\text{dppm})_2(\text{CO})\text{Cl}$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ). Mit  $\text{Na}_2\text{S}$  als Schwefelquelle entsteht aus **4a** überraschenderweise **1a**. Aus **6** bildet sich aber beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  innerhalb einer halben Stunde gemäß Gl. (5) der orangefarbene Schwefel-verbrückte Komplex **8**; über die analoge Rhenium-Verbindung ist kürzlich berichtet worden<sup>20)</sup>.



$[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})_2]\text{SbF}_6^{21)}$  verhält sich als alternative Ausgangsverbindung völlig inert gegenüber  $\text{SO}_2$ , Thiiran-*S*-oxid und Thiiran. Der Chrom-Komplex  $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]^{16)}$  reagiert weder mit  $\text{SO}_2$  noch Thiiran-*S*-oxid. Der Versuch, die Cobaltverbindung  $[(\text{CO})_2\text{Co}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})]^{19)}$  mit  $\text{SO}_2$  umzusetzen, führt lediglich zur Zersetzung des A-Frame-Gerüsts unter Bildung von  $\text{Rh}(\text{dppm})_2(\text{CO})\text{Cl}$ . Die Umsetzung der zu **6** analogen Rhenium-Verbindung  $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})]^{19,20)}$  mit  $\text{SO}_2$  führt zu einem Produktgemisch, das bisher nicht getrennt werden konnte.

Am Beispiel von **5a** sollte noch die Reaktivität der relativ stabilen  $\text{SO}_2$ -Komplexe **5a–c** untersucht werden. Mit Thiiran-*S*-oxid findet kein Austausch von  $\text{SO}_2$  gegen  $\text{SO}$  statt; Reduktion mit Wasserstoff tritt ebenfalls nicht ein. Gezielte Reduktionsversuche mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  liefern neben Phosphanoxiden wenig **4a** und hauptsächlich  $\text{Rh}(\text{dppm})_2(\text{CO})\text{Cl}$ . Bei der Umsetzung mit  $\text{NaBH}_4$  verändert sich die Farbe sofort von dunkelgrün nach rot; es wird aber nicht der  $\text{SO}_2$ -Ligand reduziert, sondern der Chlor- wird durch den Hydridliganden ersetzt. Unter Eliminierung von  $\text{SO}_2$  entsteht letztlich  $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{dppm})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ , wie durch Vergleichsproben bestätigt wurde<sup>21)</sup>.

Bei der Umsetzung von **5a–c** wie auch von **7** mit Kohlenmonoxid bilden sich innerhalb von zwei Stunden die Ausgangsverbindungen **4a–c** und **6** zurück; die Gl. (3) und (4) sind demnach reversibel, **8** zersetzt sich bei der Reaktion mit  $\text{CO}$ . Versucht man **8** mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu **7** zu oxidieren, tritt ebenfalls Zersetzung ein.

Von den Verbindungen **2a,b,3b,5a–c, 7** und **8** wurden die IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren registriert; ausgewählte spektroskopische Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. In den IR-Spektren der Komplexe **2a,b** macht sich die Insertion von  $\text{SO}_2$  durch zwei intensive  $\nu(\text{SO})$ -Banden bei  $1197$  und  $1047\text{ cm}^{-1}$  (**2a**)<sup>13)</sup> bzw.  $1156$  und  $1029\text{ cm}^{-1}$  (**2b**) bemerkbar; ihre Lage und Frequenzdifferenz belegen die Brückenfunktion des  $\text{SO}_2$ -Liganden. Die Carbonylfrequenzen der Produkte sind gegenüber denen der Ausgangsverbindungen wegen des zusätzlichen  $\pi$ -Akzeptorcharakters des  $\text{SO}_2$ -Liganden höherfrequent ver-

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Daten der verbrückten Zweikernkomplexe **2a, b, 5a–c, 7** und **8**

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>				$^1\text{H-NMR}$ [J in Hz] <sup>b)</sup>					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [J in Hz] <sup>c)</sup>								
	$\nu(\text{CO})$		$\nu(\text{SO})$		$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}'}$	$J_{\text{PH}}$	$J_{\text{PH}'}$	$J_{\text{HH}'}$	$\delta_{\text{PA}}$	$\delta_{\text{PB}}$	$J_{\text{AA}'}$	$J_{\text{AB}}$	$J_{\text{AB}'}$	$J_{\text{AX}}$	$J_{\text{BB}'}$	$J_{\text{BX}}$	
<b>2a</b>	1989 (s)	1972 (s)	1197 (m)	1047 (s)	4.0	3.4	4.6	4.0	14.4	15.1	-	d)						
<b>2b</b>	1954 (s)		1156 (m)	1029 (s)	4.5	3.5	5.3	3.8	14.7	-9.5								
<b>3b</b>	1971 (s)	1947 (s)	953 (m)		3.0	1.8	-	-	-	-15.5								
<b>5a</b>	2016 (s)	1934 (s)	1831 (s)	1186 (m)	1048 (s)	3.8	2.4	5.6	4.3	13.4	41.6	29.0	111	102	24	0	465	111
<b>5b</b>	1983 (s)	1911 (s)	1868 (s)	1179 (m)	1049 (s)	4.3	2.8	6.6	3.6	14.0	33.6	6.5	113	78	19	-	312	-
<b>5c</b>	2003 (s)	1919 (s)	1853 (s)	1186 (m)	1048 (s)	3.9	2.6	5.8	4.0	13.8	29.7	18.3	141	100	23	0	501	109
<b>7</b>	1983 (s)	1918 (s)	1904 (s)	1852 (s)	1148 (m)	1024 (s)	3.7	1.9	-	-	78.0	30.6	106	103	29	0	405	121
<b>8</b>	1937 (s)	1866 (s)	1845 (s)	1757 (s)	-	-	3.3	2.9	-	-	68.2	29.3	77	105	24	0	446	123

a) KBr. – b) In  $\text{CDCl}_3$ . – c) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$ . – d) Kopplungskonstanten für das  $\text{AA}'\text{A}''\text{A}'''\text{XX}'$ -System:  $J_{\text{AA}'} = 29$ ,  $J_{\text{AA}''} = 0$ ,  $J_{\text{AA}'''} = 288$ ,  $J_{\text{A}'\text{A}''} = 3$ ,  $J_{\text{XX}'} = 0$  Hz.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **2a, b** und **5a–c**<sup>a)</sup>

Substanz	$\delta(\text{CH}_2)$ <sup>b)</sup>	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ <sup>c)</sup>				$\delta(\text{CO})$ <sup>d)</sup>
		$\delta_{\text{ipso}}$	$\delta_{\text{ortho}}$	$\delta_{\text{meta}}$	$\delta_{\text{para}}$	
<b>2a</b>	30.3	138.1	133.7	128.3	129.8	197.5
		136.2	132.2	127.6	129.5	
<b>2b</b>	28.8	138.4	136.3	128.9	130.8	184.2
		133.8	132.4	128.1	130.8	
<b>5a</b>	25.0	141.4	134.9	128.3	130.3	232.2
		141.4	134.4	128.3	130.3	231.7
		136.6	133.0	128.0	129.9	204.9
		126.8	129.9	127.7	128.7	
<b>5b</b>	24.5	140.1	135.7	128.6	130.7	233.4
		140.1	134.8	128.0	130.6	224.4
		136.6	131.4	128.0	129.7	174.3
		135.3	130.1	127.6	128.2	
<b>5c</b>	25.6	140.9	135.1	128.3	130.4	224.9
		140.9	134.4	128.2	130.4	223.7
		136.5	132.0	128.1	129.9	197.3
		126.7	130.4	127.8	128.9	
<b>7</b>	34.6	136.0	bis	127.0	-	
<b>8</b>	37.7	139.7	134.7	128.1	130.1	237.0
		137.4	133.4	128.0	129.6	223.6
		136.0	132.6	127.9	129.0	219.9
		132.6	130.9	127.9	128.2	190.9 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$ . – <sup>b)</sup> Quintett bzw. Pseudotriplett,  $J_{\text{PC}} = 10\text{--}15$  Hz. – <sup>c)</sup> *ipso*: Pseudotriplets  $J_{\text{PC}} = 15\text{--}20$  Hz; *o/m*: Pseudotriplets  $J_{\text{PC}} = 4\text{--}6$  Hz; *p*: Singulett. – <sup>d)</sup> Triplets  $J_{\text{PC}} = 5\text{--}13$  Hz. – <sup>e)</sup>  $J_{\text{RHC}} = 68$  Hz.

schoben, von 1920 und 1943 auf 1989 und 1972  $\text{cm}^{-1}$  (**2a**) bzw. von 1920 und 1903 auf 1954  $\text{cm}^{-1}$  (**2b**).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** erscheint als AA'A''A'''XX'-System wie bei anderen Rhodium-Systemen mit gleicher Geometrie<sup>22,23</sup>). Durch die vier unterschiedlichen Phosphor- und zwei Rhodium-Atome erhält man ein symmetrisches Muster mit zwei Multiplets. Die chemische Verschiebung beträgt  $\delta = 15.1$  mit  $J_{\text{AA}'} = 29$ ,  $J_{\text{AA}''} = 0$ ,  $J_{\text{AA}'''} = 299$ ,  $J_{\text{AX}} = 121$ ,  $J_{\text{A}'\text{A}''} = 3$ ,  $J_{\text{XX}'} = 0$  Hz. Der Iridiumkomplex **2b** dagegen liefert nur ein Singulett bei  $\delta = -9.5$ <sup>14</sup>).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a, b** sind charakteristisch für A-Frame-Systeme mit dppm-Brücken. Die beiden unterschiedlichen Wasserstoffatome der Methanbrücke erscheinen als AB-System; jede Linie wird durch Phosphor-Kopplung in ein Quintett aufgespalten, wobei alle vier Phosphoratome wegen virtueller Kopplung gleich erscheinen. Das Signal des auf der  $\text{SO}_2$ -Seite liegenden Wasserstoffatoms der dppm-Brücke ist tieffeldverschoben bei  $\delta = 4.0$  bzw. 4.5, während das andere Proton mit  $\delta$  ca. 3.5 bei deutlich höherem Feld erscheint. Die Phenyl-Protonen werden stets als unaufgelöstes Multiplett zwischen  $\delta = 7$  und 8 gefunden.

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a, b** wird die Methanbrücke als Quintett bei  $\delta = 30$  mit  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz regi-

striert. Die Signale der Phenyl-Kohlenstoffatome erscheinen aufgelöst, wobei man jeweils zwei verschiedene *ipso*-, *o*-, *m*- und *p*-Resonanzen zwischen  $\delta = 126$  und 140 erhält. Die *ipso*-, *o*- und *m*-Kohlenstoffatome werden meist als Quintetts oder Pseudotriplets registriert; es handelt sich wegen der Kopplung mit den Phosphoratomen um AXX'-Systeme. Bei **2a** erhält man im Carbonylbereich ein Dublett von Triplets bei  $\delta = 198$ , wobei  $J_{\text{RHC}} = 74$  und  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz beträgt. Bei **2b** dagegen ist nur ein Triplett bei  $\delta = 194$  mit  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz zu sehen.

Die Massenspektren von **2a, b** zeigen nicht den Molekülpeak, da  $\text{SO}_2$  zu schnell abgespalten wird; die Signale für die Fragmente  $[\text{M} - \text{SO}_2]^+$ ,  $[\text{M} - \text{SO}_2 - \text{CO}]^+$  und  $[\text{M} - \text{SO}_2 - 2\text{CO}]^+$  werden dagegen stets beobachtet.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des SO-Komplexes **3b** im IR-Spektrum liegen bei 1971 und 1947 und die  $\nu(\text{SO})$ -Bande bei 953  $\text{cm}^{-1}$ , was auf eine  $\mu_2$ -SO-Brücke (3c2e-Ligandenfunktion) hinweist<sup>10,11</sup>). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist wiederum nur ein Singulett bei  $\delta = -15.5$  sichtbar. Im Massenspektrum werden neben dem  $[\text{M}]^+$ -Peak auch Signale für die SO- und CO-Abspaltungen registriert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3b** sind neben den Phenylprotonen bei  $\delta = 7\text{--}8$  zwei unaufgelöste Multiplets bei  $\delta = 3.0$  und 1.8 für die Methanbrücke sichtbar.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden der Produkte **5a–c** und **7** sind durch den stärkeren  $\pi$ -Akzeptorcharakter des  $\text{SO}_2$ -Liganden im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen **4a–c** bzw. **6** nach höheren Frequenzen verschoben. Die  $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden liegen mit 1186 und 1048  $\text{cm}^{-1}$  für **4a**<sup>17,18</sup>)–**c** und 1148 und 1024  $\text{cm}^{-1}$  für **7** im typischen Bereich von  $\text{SO}_2$ -Brücken. Im S-verbrückten Komplex **8** wird  $\nu(\text{CO})$  im Vergleich zu **5** und **6** wegen des geringeren  $\pi$ -Akzeptorcharakters des Schwefelliganden bei tieferen Frequenzen registriert.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rhodium-haltigen heterodimetallischen Komplexe **5a, c, 7** und **8** weisen AA'BB'X-Systeme auf; man sieht durch die Kopplung mit dem Rhodium-Kern jeweils ein Multiplett und ein Dublett von Multiplets. In **5c** ist bei den stärksten Signalen noch zusätzlich  $J_{\text{WP}}$  mit 208 Hz zu erkennen. Beim Iridium-Komplex **5b** fällt die Kopplung mit dem Rhodium-Kern weg, und man erhält das einfachere AA'BB'-Spinsystem, das aus zwei zueinander symmetrischen Multiplets besteht. Alle vier Systeme konnten erfolgreich simuliert werden, die genauen Werte für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten enthält Tab. 1; in Abb. 1 sind exemplarisch die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5b** wiedergegeben.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5a–c** zeigen wie die von **2a, b** wieder die beiden Multiplets für die Methanbrücke im Bereich von  $\delta = 3.8\text{--}4.3$  bzw. 2.4–2.8; bei den Komplexen **7** und **8** beobachtet man lediglich zwei unaufgelöste Multiplets im ähnlichen Bereich.

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5a–c** und **8** erhält man für die Methanbrücke jeweils Pseudotriplets mit  $\delta = 25$  und  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz; der Phenylbereich von  $\delta = 126\text{--}137$  weist jeweils Signale für vier verschiedene *ipso*-, *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatome auf. Im Carbonylbereich findet man drei Triplets (bzw. Dublett von Dublett) bei  $\delta = 190$ , 225 und 235 mit  $J_{\text{PC}} = 5\text{--}10$  Hz für **5a–c**, während für **8**

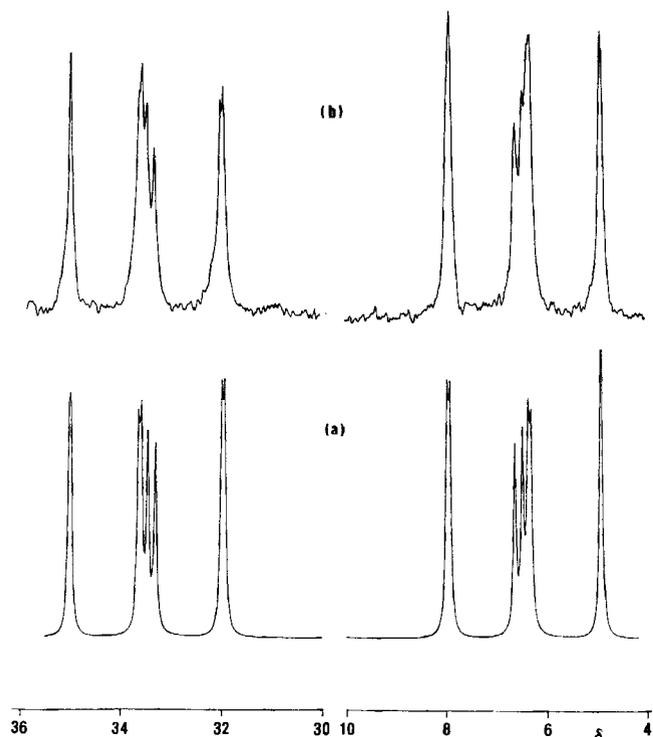


Abb. 1. Berechnetes (a) und gemessenes (b)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5b**

vier Resonanzen, drei Triplets und ein Dublett von Triplets, für die CO-Gruppe am Rhodium erscheinen (vgl. Tab. 2). Komplex **7** zersetzt sich sehr schnell in chlorierten Lösungsmitteln, und in Aceton ist er zu wenig löslich, um in einer Langzeit- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung die  $\delta(\text{CO})$ -Werte bestimmen zu können. Ebenfalls konnten bei **7** die Signale der *ipso*-, *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatome nicht aufgelöst erhalten werden. In den Massenspektren von **5a–c** werden

neben dem  $[\text{M}]^+$ -Peak auch die Spaltprodukte  $[\text{M} - \text{SO}_2]^+$ ,  $[\text{M} - \text{SO}_2 - \text{CO}]^+$ ,  $[\text{M} - \text{SO}_2 - 2\text{CO}]^+$  und  $[\text{M} - \text{SO}_2 - 3\text{CO}]^+$  registriert. Beim instabilen Komplex **7** findet man erwartungsgemäß keinen  $[\text{M}]^+$ -Peak, sondern nur das Signal für  $[\text{M} - \text{SO}_2 - 3\text{CO}]^+$ ; für **8** findet man nur die Spaltprodukte  $[\text{M} - \text{S}]^+$ ,  $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$  und  $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ .

Die Kristallstruktur von **5a** (Abb. 2, Tab. 3, 4) bestätigt die Substitution eines rhodiumständigen Carbonylliganden in **4a** durch den Schwefeldioxid-Liganden, der sich erwartungsgemäß in der Brückenposition zwischen Rhodium und Molybdän befindet; bisher existieren nur wenige Beispiele für terminale Koordination von  $\text{SO}_2$ -Liganden in Mehrkernkomplexen<sup>18)</sup>. Das Mo-Atom ist nahezu oktaedrisch von den beiden *trans*-axialen P-Atomen ( $\text{P1}-\text{Mo}-\text{P4} = 178^\circ$ ) der dppm-Brücken, den drei CO-Gruppen und dem  $\text{SO}_2$ -Liganden umgeben; das Rh-Atom ist dagegen durch die beiden *trans*-axialen Phosphanliganden, die  $\text{SO}_2$ -Gruppe, den Cl-Liganden und die semiverbrückende Carbonylgruppe verzerrt trigonal-bipyramidal konfiguriert, wobei der Winkel  $\text{P2}-\text{Rh}-\text{P3}$   $169^\circ$  beträgt. Die beiden terminalen CO-Liganden und die beiden Metallzentren sowie angenähert auch Kohlenstoff und Schwefel der beiden Brückenliganden liegen in einer Ebene, die vier P-Atome der dppm-Einheiten nahezu senkrecht dazu. Der Rh–Mo-Abstand liegt mit 287.3 pm im Bereich von Rh–Mo-Einfachbindungen (259–296 pm)<sup>21)</sup>. Der  $\text{SO}_2$ -Ligand überbrückt als  $3c2e$ -System die beiden Metalle ( $\text{Mo}-\text{S} = 239$ ,  $\text{Rh}-\text{S} = 222$  pm); die beiden S–O-Abstände sind unterschiedlich lang ( $\text{S}-\text{O1} = 151$  bzw.  $\text{S}-\text{O2} = 146$  pm), ebenso differieren die Metall-beteiligten Winkel  $\text{M}-\text{S}-\text{O}$  ( $\text{Mo}-\text{S}-\text{O} = 121$  bzw.  $\text{Rh}-\text{S}-\text{O} = 112^\circ$ ). Von den drei Mo-ständigen CO-Gruppen sind zwei nahezu linear ( $\text{Mo}-\text{C}-\text{O} = 176^\circ$ ), die dritte ist mit  $164^\circ$  stärker gewinkelt und kann als halbverbrückend zum Rhodium bezeichnet werden; dementsprechend beträgt der  $\text{Mo}-\text{C5}$ -Abstand 202 pm, der  $\text{Rh}-\text{C5}$ -Abstand dagegen 234 pm. Halbverbrückende Carbonylgruppen weisen einen Rh–C-Abstand von 217–242 pm auf, während in symmetrischen Brückenfunktionen der Rh–C-Abstand unter 217 ppm liegt<sup>21)</sup>. Die besonderen Bindungsverhältnisse in Form der direkten Rh–Mo-Wechselwirkung und der halbverbrückenden Carbonylfunktion sind offensichtlich in einem synergetischen Wechselspiel gemeinsam verantwortlich für die relativ hohe Stabilität von **5a**; auf diese Weise erhält Molybdän(0) eine

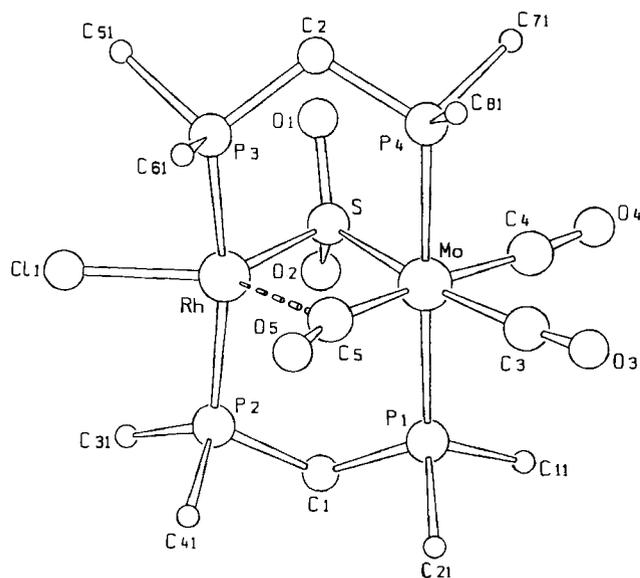


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls **5a** (ohne Phenylgruppen an den Phosphoratomen)

Tab. 3. Bindungslängen [Å] in **5a** (Standardabweichung in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Rh–Mo	2.873(3)	Mo–C4	1.95(3)
Rh–Cl1	2.327(6)	Mo–C5	2.02(2)
Rh–S	2.220(8)	S–O1	1.51(2)
Rh–P2	2.352(7)	S–O2	1.46(2)
Rh–P3	2.334(6)	P–C(CH <sub>2</sub> )	1.83(2)–1.89(2)
Rh–C5	2.34(2)	P–C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1.78(3)–1.91(2)
Mo–S	2.386(7)	O3–C3	1.19(3)
Mo–P1	2.475(7)	O4–C4	1.20(3)
Mo–P4	2.475(7)	O5–C5	1.16(3)
Mo–C3	1.96(2)		

Tab. 4. Bindungswinkel [°] in **5a** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Mo-Rh-Cl1	179.4(2)	Rh-S-O1	111.0(7)
Mo-Rh-S	54.0(2)	Rh-S-O2	112.2(7)
Mo-Rh-P2	94.2(2)	Mo-S-O1	120.3(6)
Mo-Rh-P3	93.7(2)	Mo-S-O2	121.6(7)
Mo-Rh-C5	44.2(6)	O1-S-O2	110(1)
Cl1-Rh-S	126.4(3)	S-Mo-C4	85.5(8)
Cl1-Rh-P2	86.1(2)	S-Mo-C5	102.5(6)
Cl1-Rh-P3	85.9(2)	P1-Mo-P4	178.4(3)
Cl1-Rh-C5	135.4(6)	P1-Mo-C3	86.6(6)
S-Rh-P2	95.1(2)	P1-Mo-C4	87.1(7)
S-Rh-P3	95.7(2)	P1-Mo-C5	93.5(7)
S-Rh-C5	98.0(6)	P4-Mo-C3	93.1(6)
P2-Rh-P3	169.1(3)	P4-Mo-C4	91.3(7)
P2-Rh-C5	95.3(5)	P4-Mo-C5	88.1(7)
P3-Rh-C5	85.2(5)	C3-Mo-C4	83(2)
Rh-Mo-S	48.9(2)	C3-Mo-C5	89.4(9)
Rh-Mo-P1	90.2(2)	C4-Mo-C5	173(1)
Rh-Mo-P4	90.9(2)	Rh-S-Mo	77.1(2)
Rh-Mo-C3	142.9(7)	Mo-C3-O3	176(2)
Rh-Mo-C4	134.2(8)	Mo-C4-O4	175(3)
Rh-Mo-C5	53.9(7)	Rh-C5-Mo	82.0(8)
S-Mo-P1	91.9(2)	Rh-C5-O5	113(2)
S-Mo-P4	88.2(2)	Mo-C5-O5	164(2)
S-Mo-C3	168.1(7)		

stabile 18-Elektronen-Konfiguration und Rhodium(I) seine bevorzugte 16-Elektronenkonfiguration.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß S-, SO- und SO<sub>2</sub>-verbrückte dinukleare Übergangsmetallkomplexe sowohl mit gleichen, als auch mit unterschiedlichen Metallzentren und unterschiedlicher Ligandensphäre dargestellt werden können; insofern können sie als strukturelle Modellsysteme für die Sulfitreduktase bzw. reduktive Rauchgasentschwefelung angesehen werden. Die gegenseitige Überführung von SO<sub>n</sub>-Liganden ( $n = 0-2$ ) durch Redoxreaktionen, bei der funktionelle Modellsysteme im oben genannten Sinne resultieren sollten, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, e.V., Fonds der Chemischen Industrie* und der *Degussa AG* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit; O. H. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dipl.-Chem. K. Eichele danken wir für die Unterstützung bei der Simulation der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Argon als Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel getrocknet und Argon gesättigt werden. **1a**, **b**<sup>13-15</sup>, **4a-c**<sup>16</sup>, **6**<sup>19</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sup>24</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker WP 250 (Meßfrequenz 250 MHz). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.9 MHz; ext. Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: Bruker WP 250 und Bruker WP 400 (Meßfrequenz 62.7 bzw. 100.6 MHz). — MS: Varian MAT 711A. — IR: Bruker IFS 48 mit Rechner Aspect 1000. — Elementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo-Erba, Modell 1104. — Kristallstruktur: Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphitmonochromator, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm).

1. *Dicarbonylbis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-μ-schwefel-μ-(schwefeldioxid)-dirhodium(I)* (**2a**): Durch eine Lösung von 100 mg (0.09 mmol) **1a** in Dichlormethan wird 5 min Schwefeldioxid geleitet; die Lösung verfärbt sich sofort von hell- nach dunkelrot; sie kann für spektroskopische Untersuchungen direkt verwendet werden. Durch Zugabe von *n*-Hexan wird der dunkelrote Komplex gefällt und möglichst kurz i. Vak. getrocknet. Ausb. 110 mg (100%), Zers.-P. 118°C.

C<sub>52</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1126.0) Ber. C 55.42 H 3.91 S 5.70  
Gef. C 54.32 H 4.03 S 5.82

2. *Dicarbonylbis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-μ-schwefel-μ-(schwefeldioxid)-diiridium(I)* (**2b**): Durch eine Lösung von 100 mg (0.08 mmol) **1b** in 5 ml Toluol wird 5 min Schwefeldioxid geleitet; der orangefarbene Komplex wird sofort mit *n*-Hexan gefällt und kurz i. Vak. getrocknet; längere Reaktionszeiten führen zu Ausbeuteverlusten. Ausb. 100 mg (95%), Zers.-P. 148°C.

C<sub>52</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (1504.6) Ber. C 47.83 H 3.37 S 4.92  
Gef. C 46.83 H 3.44 S 5.11

3. *Dicarbonylbis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-μ-schwefel-μ-(schwefelmonoxid)-diiridium(I)* (**3b**): Eine Lösung von 40 mg (0.032 mmol) **1b** und 0.05 ml (0.64 mmol) Thiiran-S-oxid in 10 ml Toluol wird 3 h bei 70°C erhitzt; der sich bildende gelbe Niederschlag wird mit *n*-Hexan vollständig gefällt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 33 mg (80%), Zers.-P. 134°C.

C<sub>52</sub>H<sub>44</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (1288.6) Ber. C 48.42 H 3.41 S 4.98  
Gef. C 47.44 H 3.86 S 5.81

4. *Umsetzungen von 4a-c mit SO<sub>2</sub> zu 5a-c*. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 100 mg (0.09 mmol) **4a-c** werden jeweils in 5 ml Dichlormethan gelöst; durch die Lösungen wird 10 min SO<sub>2</sub> geleitet, wobei sie sich rotbraun verfärben; man läßt noch 1 (**4a, b**) bzw. 6 h (**4c**) unter SO<sub>2</sub>-Atmosphäre rühren, wobei schließlich grünbraune Lösungen resultieren, die mit *n*-Hexan quantitativ gefällt werden; der olivgrüne Niederschlag wird i. Vak. getrocknet.

a) *Bis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-μ-carbonyl-dicarbonyl[chlororhodium(I)]-μ-(schwefeldioxid)-molybdän(0)* (**5a**): Ausb. 103 mg (100%), Zers.-P. 205°C.

C<sub>53</sub>H<sub>44</sub>ClMoO<sub>5</sub>P<sub>4</sub>RhS (1150.6) Ber. C 55.28 H 4.19 S 3.06  
Gef. C 54.39 H 3.69 S 3.45

b) *Bis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-μ-carbonyl-dicarbonyl[chloroiridium(I)]-μ-(schwefeldioxid)-molybdän(0)* (**5b**): Ausb. 105 mg (100%), Zers.-P. 248°C.

C<sub>53</sub>H<sub>44</sub>ClIrMoO<sub>5</sub>P<sub>4</sub>S (1239.8) Ber. C 51.30 H 3.55 S 2.59  
Gef. C 50.61 H 3.54 S 2.41

c) *Bis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-μ-carbonyl-dicarbonyl[chlororhodium(I)]-μ-(schwefeldioxid)-wolfram(0)* (**5c**): Ausb. 105 mg (100%), Zers.-P. 213°C.

C<sub>53</sub>H<sub>44</sub>ClO<sub>5</sub>P<sub>4</sub>RhSW (1238.5) Ber. C 51.35 H 3.55 S 2.59  
Gef. C 50.03 H 3.73 S 2.71

5. *Bis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-tricarbonyl[carbo-nylrhodium(0)]-μ-(schwefeldioxid)-mangan(0)* (**7**): Durch eine Lösung von 100 mg (0.1 mmol) **6** in 5 ml Dichlormethan wird 5 min ein schwacher SO<sub>2</sub>-Strom geleitet; sie verfärbt sich sofort tiefrot und kann für spektroskopische Untersuchungen direkt verwendet werden. Als Feststoff läßt sich der dunkelrote Komplex nur durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen i. Vak. erhalten. Ausb. 105 mg (100%), Zers.-P. 184°C.

C<sub>53</sub>H<sub>44</sub>MnO<sub>5</sub>P<sub>4</sub>RhS (1102.0) Ber. C 59.22 H 4.10 S 2.99  
Gef. C 57.77 H 4.60 S 3.56

6. *Bis[μ-bis(diphenylphosphino)methan-P,P']-tricarbonyl[carbo-nylrhodium(0)]-μ-schwefel-mangan(0)* (**8**): 100 mg (0.1 mmol) **6**

werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und 5 min mit einem schwachen H<sub>2</sub>S-Strom behandelt. Innerhalb von 30 min verfärbt sich die Lösung von orange-gelb nach rot. Nach Entfernen des Lösungs-

mittels i. Vak. und Trocknen i. Vak. wird **8** als roter Feststoff erhalten. Ausb. 101 mg (100%), Zers.-P. 162°C.

C<sub>53</sub>H<sub>44</sub>MnO<sub>3</sub>P<sub>4</sub>RhS (1070.0) Ber. C 59.44 H 4.11 S 3.00  
Gef. C 58.52 H 4.37 S 3.46

Tab. 5. Kristall- und Meßdaten von **5a** · 3 Aceton

Formel C <sub>62</sub> H <sub>58</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> S <sub>1</sub> ClRhMo	Formeleinheiten Z = 4
Molmasse 1321.4	Dichte $d_{ber.} = 1.482 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem monoklin	Gesamtzahl der Reflexe 6516
Raumgruppe P2 <sub>1</sub> /n	symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 2422
Gitterkonstanten	Verfeinerte Parameter 324
$a = 1697.6(2) \text{ pm}$	Meßbereich $\Theta_{max} 21^\circ$
$b = 2046.7(1) \text{ pm}$	Absorptionskoeffizient $7.18 \text{ cm}^{-1}$
$c = 1718.2(2) \text{ pm}$	$R = 0.076$
$\alpha = 90^\circ$	$R_w = 0.087$
$\beta = 97.137(6)^\circ$	Meßtemperatur $-50^\circ\text{C}$
$\gamma = 90^\circ$	
$V = 5923.7(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$	

Tab. 6. Lageparameter und Temperaturparameter  $B_{eq}$  bzw.  $B_{iso}$  [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] der Atome in **5a** · 3 Aceton. Die Rhodium- und Molybdän-Atomlagen wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert; gegeben sind die äquivalenten isotropen Temperaturparameter gemäß  $B_{eq} = 4/3[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$ . Alle anderen Atompositionen wurden nur mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt.

Atom	x	y	z	B
Rh	0.3522(1)	0.1805(1)	0.0545(1)	2.30(4)
Mo	0.2038(1)	0.1830(1)	0.1186(1)	2.33(5)
Cl1	0.4719(3)	0.1777(4)	0.0016(4)	3.4(1)
S	0.2974(3)	0.2674(3)	0.1032(4)	2.5(1)
P1	0.2728(4)	0.1531(4)	0.2492(4)	2.6(1)
P2	0.4266(4)	0.1501(4)	0.1737(4)	2.7(1)
P3	0.2928(4)	0.1955(3)	-0.0742(8)	2.4(1)
P4	0.1326(4)	0.2150(4)	-0.0103(4)	2.7(1)
O1	0.2789(9)	0.3192(9)	0.0413(9)	3.3(3)
O2	0.3476(9)	0.2951(8)	0.1705(9)	3.3(4)
O3	0.060(1)	0.0951(9)	0.155(1)	3.8(4)
O4	0.111(1)	0.292(1)	0.199(1)	4.8(5)
O5	0.262(1)	0.0542(9)	0.043(1)	3.9(4)
C1	0.383(1)	0.168(1)	0.264(1)	2.4(5)
C2	0.196(1)	0.240(1)	-0.086(1)	2.3(5)
C3	0.116(1)	1.127(1)	0.144(1)	2.1(5)
C4	0.147(1)	0.249(1)	0.172(1)	3.1(6)
C5	0.249(1)	0.106(1)	0.065(1)	1.5(4)
C11	0.236(1)	0.193(1)	0.329(1)	3.4(6)
C21	0.273(1)	0.066(1)	0.283(1)	2.8(5)
C31	0.526(1)	0.190(1)	0.193(1)	2.3(5)
C41	0.441(1)	0.061(1)	0.181(1)	2.3(6)
C51	0.347(1)	0.244(1)	-0.139(2)	3.5(6)
C61	0.278(1)	0.120(1)	-0.126(1)	2.0(5)
C71	0.066(1)	0.287(1)	-0.008(1)	2.2(5)
C81	0.064(1)	0.152(1)	-0.065(1)	2.7(5)

7. Kristallstruktur von **5a** · 3 Aceton<sup>25</sup>: Einkristalle wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  aus einer Acetonlösung von **5a** erhalten und auf dem Gerät CAD4 bei  $-50^\circ\text{C}$  vermessen. Tab. 5 enthält die Kristalldaten und Meßbedingungen, Tab. 6 die Lageparameter. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese. Alle Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket MoLEN<sup>26</sup> auf einem Rechner CONVEX C220, die graphische Darstellung von **5a** mit SCHAKAL<sup>27</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 64424-95-9 / **1b**: 73972-13-1 / **2a**: 73971-84-3 / **2b**: 134904-76-0 / **3b**: 134904-77-1 / **4a**: 93555-55-6 / **4b**: 93555-58-9 / **4c**: 93555-57-8 / **5a**: 104299-53-8 / **5a** · 3 Aceton: 134904-72-9 / **5b**: 134904-79-3 / **5c**: 134938-15-1 / **6**: 126925-92-6 / **7**: 134904-78-2 / **8**: 134882-43-2 / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO: 7117-41-1 / Mo: 7439-98-7 / Rh: 7440-16-6 / Ir: 7439-88-5 / W: 7440-33-7

- Herrn Professor Dr. Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet.
- C. Woodcock, P. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2727; X. L. R. Fontaine, S. L. Higgins, B. L. Shaw, M. Thorntent-Patt, W. Yichang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1501.
- M. Cowie, S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 209.
- A. Neher, O. Heyke, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **578** (1989) 185.
- M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2809.
- S. Muralidhan, J. H. Espenson, S. A. Ross, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2557.
- A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2991.
- P. G. Pingle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 889.
- D. M. Antonelli, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3339.
- J. K. Gong, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 119.
- G. Besenyei, G. L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson, M. L. Lilga, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3622.
- A. Neher, I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1341.
- C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2726.
- B. A. Vaarstra, K. N. O'Brien, R. Eisenberg, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3668.
- C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2733.
- A. Blagg, P. G. Pingle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1495.
- W. A. Schenk, G. H. J. Hilpert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1623.
- W. A. Schenk, G. H. J. Hilpert, *Chem. Ber.* **124** (1991) 427.
- D. M. Antonelli, M. Cowie, *Organometallics* **9** (1990) 9.
- J. T. Mague, A. R. Sanger, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2061.
- J. T. Mague, S. H. DeVries, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3743.
- A. Blagg, R. Robson, B. L. Shaw, M. Thornton-Patt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2171.
- D. A. Antonelli, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4039.
- K. Kondo, A. Negishi, *Tetrahedron* **27** (1971) 4821.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55194, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- MoLEN, Testversion, Fa. Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- E. Keller, Programm SCHAKAL, Universität Freiburg.

[144/91]