

# Umwandlungen zwischen Ru<sub>3</sub>-fixierten Azoalkan- und Dialkylhydrazin-Baueinheiten

Bernhard Hansert und Heinrich Vahrenkamp\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Eingegangen am 13. Mai 1993

**Key Words:** Ruthenium clusters / Azoalkane ligands / Hydrazine-derived ligands / Interconversions

## Interconversions Between Ru<sub>3</sub>-Bound Azoalkane and Dialkylhydrazine-Derived Building Units

Reactions involving hydrogen transfer have been investigated starting from the azoalkane-bridged clusters Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(RCH<sub>2</sub>N=NCH<sub>2</sub>R) (**1a**, R = H; **1b**, R = Me). In boiling toluene they are isomerized to the hydrazonide-bridged clusters HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(RCH<sub>2</sub>N=N=CHR) (**2a**, R = H; **2b**, R = Me). Pd/C-catalyzed hydrogenation converts both compound types into the hydrazide-bridged clusters HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(RCH<sub>2</sub>N-NHCH<sub>2</sub>R) (**3a**, R = H; **3b**, R = Me). Hydride attachment to **1** and **2** and deprotonation of **3** yield a common anionic intermediate **4** which is converted into **3** upon protonation. While deuteration

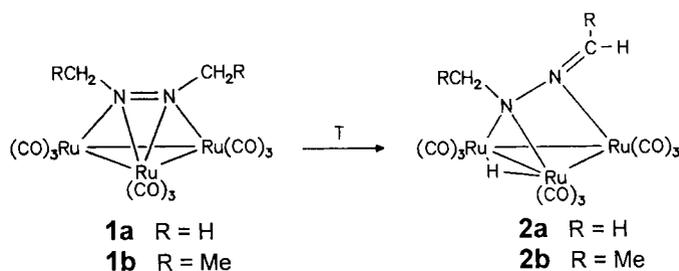
experiments and NMR spectra indicate that the anionic intermediate equilibrates between the N-H and Ru-H isomers, auroations of deprotonated clusters with Ph<sub>3</sub>PAuCl yield the Ru-Au-connected clusters Ph<sub>3</sub>PAuRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(EtN-N=CHMe) (**5**) and Ph<sub>3</sub>PAuRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(MeN-NHMe) (**6**). The reversible cluster expansion of **2b** with Fe(CO)<sub>3</sub> fragments which results in the formation of FeRu<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>(μ<sub>4</sub>-η<sup>2</sup>-N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>) (**7**) involves a reversible reconversion of the hydrazonide ligand to the azoalkane ligand.

Umwandlungen unter Wasserstoffübertragung, speziell Hydrierungen und Dehydrierungen, sind klassische Fälle der Metallkatalyse. Für die Homogenkatalyse mit einkernigen Komplexen hat die metallorganische Chemie dabei die Standard-Reaktionswege in Form der Reaktionstypen Insertion/β-Eliminierung und oxidative Addition/reduktive Eliminierung aufgezeigt. Die Modellierung entsprechender heterogen katalysierter Prozesse über das Studium der Ligandenreaktionen von Clusterverbindungen deutet auf vielfältigere Reaktionsweisen hin<sup>[1]</sup>. Für einige Isomerisierungen und Reduktionen organischer Mehrfachbindungssysteme konnten wir in diesem Zusammenhang zeigen, daß daran Umlagerungen sowohl des Mehrfachbindungssubstrats als auch des Metallatomgerüsts beteiligt sind<sup>[2]</sup>. Nach entsprechenden Untersuchungen von Alkin- und Nitrilliganden in Dreikernkomplexen haben wir uns jetzt der Reaktivität von Cluster-gebundenen Azoverbindungen zugewendet.

Aufbauend auf Arbeiten von Kisch<sup>[3]</sup> sowie Bruce<sup>[4]</sup> und Gladfelter<sup>[5]</sup> mußte zunächst die Gewinnung einfacher Azoalkan-M<sub>3</sub>- und M<sub>4</sub>-Komplexe erschlossen werden<sup>[6–8]</sup>. Bei der Untersuchung ihrer Eigenschaften stellten wir fest, daß die eisenhaltigen Verbindungen thermische Umlagerungen unter Spaltung der N–N-Bindung erleiden<sup>[6,7]</sup> und die Übertragung sowohl von N<sub>2</sub>R<sub>2</sub>- als auch von NR-Baueinheiten auf organische Folgeprodukte erlauben<sup>[9]</sup>. Erste Studien der analogen Ru<sub>3</sub>- und Os<sub>3</sub>-Komplexe zeigten dann, daß diese nicht zur N–N-Spaltung neigen, dafür aber bei thermischer Belastung eine neuartige Isomerisierung unter Übertragung eines H-Atoms von einer C–H-Bindung auf das Metallatomgerüst eingehen<sup>[10]</sup>. Dies gab Anlaß zur Auslotung der möglichen H-Übertragungen in solchen Systemen, deren Ergebnisse hier beschrieben werden.

## Ausgangskomplexe und ihre thermischen Umwandlungen

Für die Untersuchungen wurden die beiden einfachsten Azoalkan-verbrückten Ru<sub>3</sub>-Cluster **1a** und **b** verwendet. Über ihre Synthese<sup>[7]</sup> und die Thermolyse von **1b**<sup>[10]</sup> haben wir schon berichtet. Die Darstellung von **1a** und **b** aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Azoalkan geschieht vorteilhafterweise auf dem Umweg über Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>. Die begrenzte Löslichkeit des gasförmigen Azomethans im Reaktionsmedium und die im Vergleich zu **1b** höhere thermische Empfindlichkeit von **1a** begrenzen dessen Ausbeute jedoch auch auf diesem Wege auf maximal 17%.



Im Gegensatz zu den analogen Eisenverbindungen<sup>[6,7]</sup> sind **1a** und **b** in Lösung nicht stabil und auch im festen Zustand nur bei tiefer Temperatur lagerfähig. Ihre thermische Zersetzung führt zu vielkomponentigen Produktgemischen. Bei höheren Temperaturen überwiegen in diesen Gemischen die Isomerisierungsprodukte **2a** und **b**. Aus siedendem Toluol fallen nach einer Stunde **2a** mit 15% und **2b**<sup>[10]</sup> mit 16% Ausbeute an. Bequemer und mit wesentlich höheren Gesamtausbeuten ließ sich die Überführung der Azoalkane in die Hydrazon-Derivate **2** gestalten, wenn man

erstere direkt mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in Octan bei ca.  $140^\circ\text{C}$  umsetzte. Dies entspricht unserer Erfahrung bei der Gewinnung des zu **2b** analogen Clusters  $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtN=N=CHMe})$  aus  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  und Azoethan<sup>[10]</sup>. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß andere Cluster des Typs **2** von Süß-Fink et al. auch direkt aus Hydrazonen und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  erhalten wurden<sup>[11]</sup>.

Die Wasserstoffübertragung bei der Umwandlung von **1** in **2** stellt eine ungewöhnliche Art von C–H-Aktivierung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen dar<sup>[12]</sup>. Sie läuft intramolekular ab, läßt sich aber nicht im Sinne einer üblichen  $\beta$ -Eliminierung<sup>[13]</sup> oder *ortho*-Metallierung<sup>[14]</sup> beschreiben, denn das C-Atom, von dem ein H-Atom entfernt wird, ist anschließend nicht mit einem Metallatom verbunden. Stattdessen läßt sich die Reaktion als Umkehrung einer metallzentrierten Hydrierung einer Doppelbindung ansehen<sup>[15]</sup>. Die entstehende C–N-Doppelbindung ist Teil eines Fünfelektronen-Hydrazonid-Liganden, der aus dem Sechselektronen-Azoalkan-Liganden unter Umorientierung und Verlust einer Ru–N-Bindung hervorgeht. Die Elektronenbilanz für die Metallatome wird dabei durch Anbindung des Hydridliganden konstant gehalten. Der stabilisierende Faktor für diese neue Art von  $\beta$ -Aktivierung ist damit die Anpassungsfähigkeit der Cluster-, „Oberfläche“ an verschiedenen Arten der  $\mu_m\text{-}\eta^n$ -Substratanbindung. Ein ähnlicher Typ von Reaktion und Ligandfixierung wurde auch bei der Bildung von  $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CHCH=NEt}_2)$  aus  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$  und  $\text{NEt}_3$  beobachtet<sup>[16]</sup>. Die Absicherung des Strukturtyps **2** geschah durch Strukturanalyse von Tiripicchio<sup>[10]</sup>.

### Reaktionen mit $\text{H}_2$ , $\text{H}^+$ und $\text{H}^-$

Die in der **1**  $\rightarrow$  **2**-Umwandlung ablaufende H-Übertragung und die Fähigkeit von Rutheniumclustern, Hydrierungen in ihrer Ligandensphäre zu begünstigen<sup>[15,17,18]</sup>, gaben Anlaß, nach weiteren Hydrierungs- bzw. Dehydrierungssequenzen für die  $\text{Ru}_3$ -gebundenen Azoalkan-Einheiten zu suchen. Es zeigte sich, daß beide isomeren Komplexentypen **1** und **2** mit Wasserstoff zu hydrieren sind, daß dies jedoch ohne zusätzliche Katalyse nur sehr langsam geschieht. Bei Verwendung von Pd/C und unter 50 bar  $\text{H}_2$  in Essigester bei  $95^\circ\text{C}$  gingen **1a** und **b** in hohen Ausbeuten in **3a** und **b** über. Identische Produkte wurden, allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute, auf gleiche Weise aus **2a** und **b** erhalten. Über vorläufige Versuche zur Synthese von **3b** und seine Absicherung durch Strukturanalyse von A. Tiripicchio haben wir schon berichtet<sup>[10]</sup>.

Wie die **1**  $\rightarrow$  **2**-Umwandlungen entsprechen auch die **1**  $\rightarrow$  **3**-Umwandlungen einem Übergang eines verbrückenden Sechselektronen-Liganden in einen Fünfelektronen-Ligan-

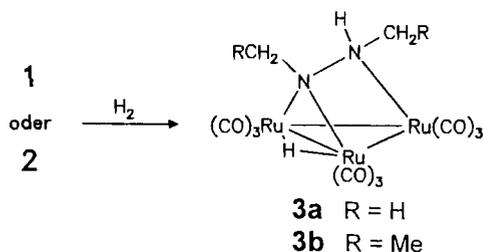
den. Bei der **2**  $\rightarrow$  **3**-Umwandlung bleibt dagegen die Elektronenzählung für den Liganden gleich. Hier tritt effektiv nur die Hydrierung der C–N-Doppelbindung im Liganden ein, die an der Komplexbildung nicht beteiligt ist. Die damit gegebene Verwandtschaft der Ligandensysteme Hydrazid (in **3**) und Hydrazonid (in **2**) drückt sich in der großen Ähnlichkeit der Molekülstrukturen des Os-Analogen von **2b** und des Ru-Komplexes **3b** aus<sup>[10]</sup>. Auch die Struktur von  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NH-NH}_2)$ , dem Grundkörper der Cluster **3**, ist weitgehend mit den beiden anderen deckungsgleich. Letzteren Komplexen erhielten wiederum Süß-Fink et al.<sup>[11]</sup> aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

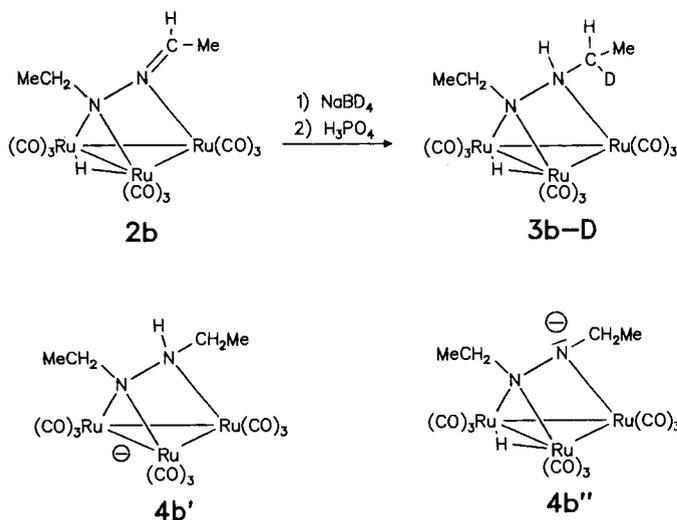
Die Frage nach den relativen Stabilitäten von **1**, **2** und **3** und die Komplettierung der Reaktionssequenzen verlangten nach Versuchen zur Umkehrung der drei beschriebenen Umwandlungen. Die Cluster **3** ließen sich jedoch weder thermisch noch oxidativ dehydrieren, und mit den im folgenden beschriebenen  $\text{H}^+/\text{H}^-$ -Sequenzen führte auch kein Weg von **3** oder **2** nach **1**. Damit wird auf dem  $\text{Ru}_3$ -Cluster einerseits die klassische Situation verifiziert, daß die gesättigten organischen Systeme stabiler sind als die ungesättigten, andererseits kommt in der Stabilitätsreihenfolge **1**  $<$  **2**  $<$  **3** auch die von der hohen Affinität des Ruthenium-Atoms zum Wasserstoff getriebene Möglichkeit zur Erzeugung einer ungesättigten Spezies (**2**) in der Ligandensphäre zum Ausdruck.

Auch mit Hilfe von sukzessiven  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{H}^-$ -Übertragungen ergab sich eine Bestätigung der oben ermittelten Stabilitätsreihenfolge **1**  $<$  **2**  $<$  **3**. Deprotonierungen mit KH und  $\text{H}^-$ -Anlagerungen mit  $\text{NaBH}_4$  verlangten die Verwendung des Lösungsmittels THF und die Zugabe von [18]Krone-6 zur Kationstabilisierung, führten aber auch dann zu mehr als 50prozentiger Zersetzung des Ausgangsmaterials. Es wurde aber klar, daß so kein Weg von **2** nach **1** führt: Deprotonierung von **2b** lieferte ein Anion, das nach Ansäuern mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben Zersetzungsprodukten nur **2b**, aber kein **1b**, zurücklieferte. Analog führte Ansäuern mit  $\text{D}_3\text{PO}_4$  zu deuteriertem **2b**, für welches sich aus dem Fehlen des typischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signals das Vorliegen der Ru–D-Funktion ergab.

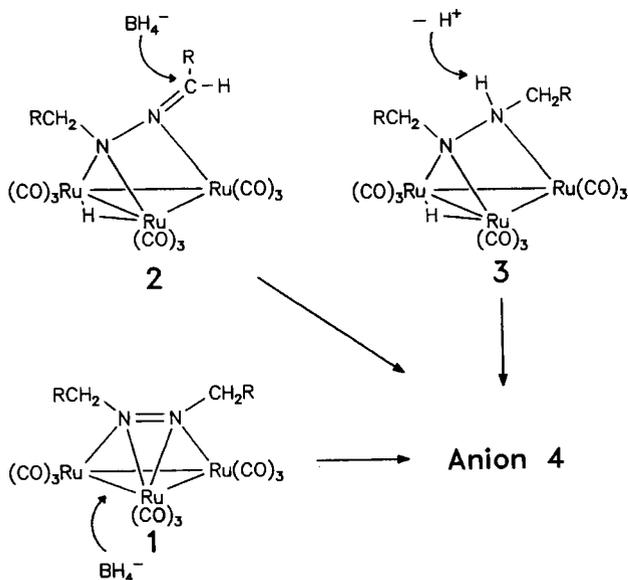
Eindeutig verlief auch die Hydrierung von **2a** und **b** mit der Reaktionssequenz  $\text{NaBH}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die sukzessive Anlagerung von  $\text{H}^-$  und  $\text{H}^+$  produzierte **3a** und **b**. Wurde für **2b** hierbei mit  $\text{NaBD}_4$  angefangen, fand sich das Deuterium laut NMR eindeutig in der Methylengruppe (siehe Formel **3b-D**). Wurde stattdessen zunächst mit  $\text{NaBH}_4$   $\text{H}^-$  addiert und dann mit  $\text{D}_3\text{PO}_4$  angesäuert, resultierte ein Produkt **3b**, in dem laut NMR das Deuterium zu etwa gleichen Teilen über die Ru–H- und die N–H-Funktion verteilt ist. Eine Möglichkeit zur Interpretation dieses Befundes besteht in der Äquilibrierung der anionischen Zwischenstufe **4** zwischen dem Ru–H-Tautomer **4b'** und dem N–H-Tautomer **4b''**.

Für diese Interpretation sprechen auch die Reaktionssequenzen von **3a** mit KH/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{D}_3\text{PO}_4$  und von **1a** bzw. **b** mit  $\text{NaBH}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{D}_3\text{PO}_4$ . In allen Fällen zeigten die Farbvertiefung der Lösungen und die charakteristische Verschiebung aller  $\nu(\text{CO})$ -Banden um ca.  $-50\text{ cm}^{-1}$  das Entstehen der anionischen Zwischenstufen an. Das an-





schließende Ansäuern lieferte aus **3a** wieder **3a** und aus **1a** bzw. **b** auch **3a** bzw. **b**. Wurde mit D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert, dann waren in **3a** bzw. **b** Wasserstoff und Deuterium wieder über die Ru–H- und N–H-Funktionen verteilt. Damit wird klar, daß alle drei Clustertypen in die gleiche anionische Zwischenstufe **4** überführbar sind, die ihrerseits aus zwei Tautomeren zu bestehen scheint. Als Weiterreaktion von **4** ist uns nur das Ansäuern zu **3** gelungen. Eine H<sup>–</sup>-Abspaltung und damit eine Überführung in **1** oder **2** gelang nicht. Mit Ausnahme der im folgenden beschriebenen Aurierung ließ sich auch keine Umsetzung mit Elektrophilen verwirklichen.

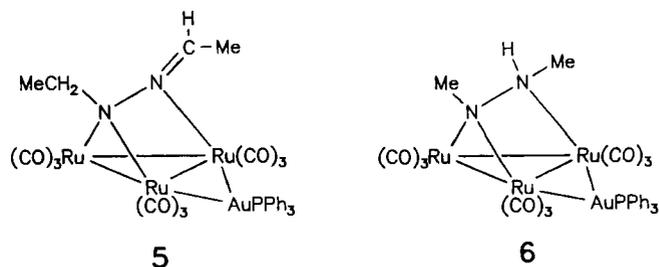


### Cluster-Expansionen

Es war uns aus den Synthesereaktionen der Ausgangscluster schon geläufig<sup>[7]</sup>, daß die Diazene je nach Metallgehalt und Größe des Clusters recht verschiedene Bindungsmodi zu den Metallatomen bevorzugen. Es ließ sich nun überprüfen, ob Ähnliches für die von Hydrazinen und Hydrazonen abgeleiteten NN-Liganden gilt. Zu diesem Zweck boten sich Umsetzungen der anionischen Cluster mit Halogenometallkomplexen an, wobei die Goldverbindungen

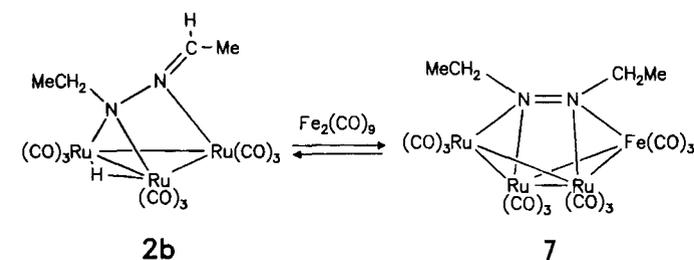
R<sub>3</sub>PAuCl erfahrungsgemäß<sup>[19]</sup> die bequemsten Reagenzien sind. Exemplarisch wurden entsprechende Versuche mit **2b** und **3a** durchgeführt.

Nach Deprotonierung mit KH und anschließender Umsetzung mit Ph<sub>3</sub>PAuCl lieferten beide Cluster die entsprechenden Ru<sub>3</sub>Au-Cluster **5** und **6**. In ihnen hat das Goldatom den Platz des verbrückenden Ru–H-Liganden eingenommen. Dies ergibt sich einmal aus dem Fehlen der Ru–H-Hochfeldresonanz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, zum anderen daraus, daß die <sup>1</sup>H-NMR-Daten des Hydrazonid- bzw. Hydrazid-Liganden in **5** und **6** mit denen in den Ausgangsclustern **2b** und **3a** vergleichbar sind.



Die RuH/NH-Tautomerie der Anionen **4** hätte für die Bildung von **6** auch eine Au–N-Verknüpfung zugelassen. Entsprechend der Metallophilie des Goldes wird sie nicht verwirklicht, was auch auf ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen des Anions schließen läßt. Die ausreichend hohe Acidität der NH-Funktion ließ sich aber auch für **6** belegen. Reaktion von **6** mit KH lieferte ein dünnschichtchromatographisch nachweisbares Anion, das beim anschließenden Ansäuern mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in guten Ausbeuten wieder in **6** überging. Eine entsprechende Umsetzung mit **5** war naturgemäß nicht möglich. Diese Beobachtungen entsprechen denen der Deprotonierung von HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-NHPh) an der NH-Funktion<sup>[20]</sup>.

Versuche zur Expansion der Cluster **2** und **3** mit Reagenzien, die Fe(CO)<sub>3</sub>-, Ru(CO)<sub>3</sub>- oder CoCp-Bausteine zur Verfügung stellen, verliefen enttäuschend, da die vielkomponentigen Produktgemische in der Regel nicht aufgetrennt werden konnten. Dies gelang einzig bei der Umsetzung von **2b** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>. Isoliert wurde dabei der FeRu<sub>3</sub>-Cluster **7**, den wir schon beschrieben haben<sup>[7]</sup>. Dieses Ergebnis lieferte ein ganz wichtiges Bindeglied zwischen den in **1**, **2** und **3** gegebenen Bindungsmodi der stickstoffhaltigen Liganden. Denn während eine Überführung zwischen den beiden isomeren Spezies mit Azoalkan- und Hydrazonid-Liganden (**1** und **2**) sonst immer nur vom Azoalkan- zum Hydrazonid-Derivat möglich war (s.o.), ist sie hier umgekehrt verlaufen. Die Erkenntnis, daß die Zahl der Metallatome auf den bevorzugten Bindungs- (und damit auch Oxidations-) Zustand der η<sup>2</sup>-Liganden entscheidenden Einfluß nimmt<sup>[21]</sup>, ist damit auch für die NN-haltigen Liganden untermauert. Sie wird abschließend auch durch die Umkehrung der **2b** → **7**-Umwandlung bestätigt: in siedendem Cyclohexan wurde **7** wieder abgebaut. Als einziges Produkt wurde dabei in mäßiger Ausbeute wieder **2b** isoliert. Anzeichen für den Azoalkanverbrückten Dreikerncluster **1b** als Intermediat fanden sich dabei nicht.



Die hier beschriebene Serie von Bindungsmodi (Azoalkan-Hydrazon-Hydrazin) ergänzt bei weitgehender formaler Verwandtschaft die zuvor von uns beschriebenen Bindungsmodi aus der CC-Serie (Alkin-Vinyliden-Alkylidid)<sup>[17]</sup> und aus der CN-Serie (Nitril-Imid-Amid)<sup>[15]</sup>. Wenngleich die Bedeutung der NN-Serie in der Technik geringer ist als die der beiden anderen Serien, verlangt sie akademisches Interesse wegen der formalen Beziehungen und wegen des ungewöhnlichen Tautomeriephänomens. Wir suchen noch nach entsprechenden Beziehungen in der Chemie von CO- und NO-haltigen Systemen auf Clustern.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg im Rahmen der Landesschwerpunktprogramme unterstützt. Frau F. Bitgül und Frau S. Stöhr halfen bei den präparativen Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben<sup>[21]</sup>. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften gewonnen. Für die neuen Komplexe sind die IR-Daten in Tab. 1, die <sup>1</sup>H-NMR-Daten in Tab. 2 und die analytische Charakterisierung in Tab. 3 zusammengefaßt.

### Verbesserte Darstellung von 1a und b

**1a:** 50 mg (0.08 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 5.0 ml (0.10 mmol) CH<sub>3</sub>CN wurden in 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78 °C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 mg (0.20 mmol) Me<sub>3</sub>NO in 2.5 ml CH<sub>3</sub>CN (0.05 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die so dargestellte Lösung von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> wurde mit 45 mg (0.78 mmol) Azomethan in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und bei Raumtemp. solange gerührt, bis mittels DC-Kontrolle keine Zunahme an Produkt **1a** mehr beobachtet wurde. Nach 2.5 h wurde die Reaktionslösung auf ca. 10 ml eingeeengt, mit 40 ml Hexan versetzt und nach erneutem Einengen auf ca. 10 ml über eine Kieselgelsäule (2 × 25 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (orange): 6 mg (12%) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (braun): Spur Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)<sup>[7]</sup>. – 3. Fraktion (orange): Nach Umkristallisieren aus Pentan wurden 8 mg (17%) **1a** als orangefarbenes Pulver erhalten.

**1b:** Völlig analog wie für **1a** beschrieben wurde **1b** aus 50 mg (0.08 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 5.0 ml (0.10 mmol) CH<sub>3</sub>CN und 44 mg (0.50 mmol) Azoethan synthetisiert. Nach der chromatographischen Aufarbeitung wurden neben Spuren von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> aus der zweiten orangefarbenen Fraktion 18 mg (36%) **1b** in orangefarbenen Kristallen erhalten.

**Thermolyse von 1a und b:** Lösungen von 20 mg (0.03 mmol) **1a** bzw. 50 mg (0.08 mmol) **1b** in 20 ml Toluol wurden jeweils 50 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:2) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange):

Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (braun): Spur Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)<sup>[7]</sup> bzw. 4 mg (6%) Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>)<sup>[7]</sup>. – 3. Fraktion (gelb): Nach Umkristallisation aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3) wurden 3 mg (15%) **2a** bzw. 8 mg (16%) **2b** als orangefarbene Kristalle erhalten.

### Direktsynthese von 2a und b

**2a:** Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 45 mg (0.78 mmol) Azomethan in 25 ml Octan wurde im Autoklaven unter N<sub>2</sub> 3.5 h auf 140–150 °C erhitzt. Anschließend wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (braun): Spur Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)<sup>[7]</sup>. – 2. Fraktion (orange): Nach Umkristallisation aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 6 mg (13%) **2a** in orangefarbenen Kristallen erhalten.

**2b:** 500 mg (0.780 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 440 mg (7.586 mmol) Azoethan wurden in 50 ml Octan ca. 4 h auf 130–140 °C erhitzt. Nach dieser Zeit war laut DC-Kontrolle kein Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mehr in der Reaktionslösung vorhanden. Die Reaktion wurde abgebrochen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4) gelöst und über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4) als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (orange): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (orange): 360 mg (72%) **2b**, orangefarbene Kristalle.

**Katalytische Hydrierung von 1a und b:** Lösungen von 15 mg (0.02 mmol) **1a** bzw. 100 mg (0.160 mmol) **1b** in 40 ml Essigester wurden jeweils mit einer Spatelspitze Pd/C Katalysator versetzt und 1 h unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 50 bar bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgelsäulen mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3) als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (gelb): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (gelb): 10 mg (64%) **3a** bzw. 73 mg (71%) **3b**.

**Katalytische Hydrierung von 2a und b:** Lösungen von 10 mg (0.02 mmol) **2a** bzw. 50 mg (0.08 mmol) **2b** in jeweils 20 ml Essigester wurden mit einer Spatelspitze Pd/C Katalysator (10% Pd) versetzt und im Edelstahlautoklaven unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 50 bar 24 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:2) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (gelb): Edukte 2 mg (20%) **2a** bzw. 13 mg (26%) **2b**. – 3. Fraktion (gelb): Nach Umkristallisation aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:2) fielen 3 mg (30%) **3a** bzw. 12 mg (24%) **3b** in orangefarbenen Kristallen an.

**Deprotonierung von 2b:** Eine Lösung von 30 mg (0.05 mmol) **2b** in 20 ml THF wurde mit 4 mg (0.1 mmol) KH sowie einer Spatelspitze [18]Krone-6 versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung verfärbte sich von gelb nach rot, und nach 3.5 h war laut DC- und IR-Kontrolle kein Edukt mehr feststellbar. Es wurde über eine G4-Fritte filtriert, bei Raumtemp. jeweils mit einem Überschuß an H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt und 10 min gerührt. Anschließend wurde überschüssige Säure mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (gelb): 12 mg (40%) **2b** bzw. 11 mg (37%) **2b-D**.

**NaBH<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Reaktionen von 2a und b:** Lösungen von 10 mg (0.02 mmol) **2a** bzw. 50 mg (0.08 mmol) **2b** in jeweils 25 ml THF wurden mit 1 mg (0.03 mmol) bzw. 4 mg (0.1 mmol) NaBH<sub>4</sub> sowie einer Spatelspitze [18]Krone-6 versetzt. Die Reaktionsansätze wur-

den 3 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die Farbe der Lösungen von gelb nach rot wechselte und laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden war. Anschließend wurde mit 40proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert, 5 min gerührt, überschüssige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und 1 h mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtrieren über Kieselgel wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (gelb): Spur Edukte **2a** bzw. **2b**. – 3. Fraktion (gelb): 3 mg (30%) **3a** bzw. 19 mg (38%) **3b**.

Völlig analog bezüglich Umsatz und Ausbeuten verliefen die im Text beschriebenen Reaktionen von **2b** mit NaBD<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu **3b-D** und mit NaBH<sub>4</sub>/D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu partiell deuteriertem **3b**.

*Deprotonierung von 3a:* Wie oben für **2b** beschrieben wurde aus 30 mg (0.05 mmol) **3a** mit 4 mg (0.1 mmol) KH eine Lösung des Säureanions von **3a** hergestellt. Anschließendes Ansäuern mit überschüssigem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Aufarbeitung wie bei **2b** beschrieben führten zu 9 mg (30%) **3a** bzw. 11 mg (37%) partiell deuteriertem **3a**.

*NaBH<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Reaktionen von 1a und b:* Lösungen von 10 mg (0.02 mmol) **1a** bzw. 50 mg (0.08 mmol) **1b** in jeweils 25 ml THF wurden mit 1 mg (0.03 mmol) bzw. 4 mg (0.1 mmol) NaBH<sub>4</sub> sowie einer Spatelspitze [18]Krone-6 versetzt. Es wurde 2.5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die Farbe der Lösungen von orangerot nach dunkelrot wechselte und laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden war. Anschließend wurde mit 40proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert, 5 min gerührt, überschüssiges H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und 1 h mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtrieren über Kieselgel wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelb): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. – 2. Fraktion (gelb): 2 mg (20%) **3a** bzw. 14 mg (27%) **3b**.

Nach Ansäuern mit D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurden auf analoge Weise 3 mg (30%) partiell deuteriertes **3a** bzw. 16 mg (31%) partiell deuteriertes **3b** erhalten.

*Darstellung der goldhaltigen Komplexe:* Wie oben beschrieben wurden Lösungen von jeweils 30 mg (0.05 mmol) **2b** bzw. **3a** mit KH deprotoniert. Danach wurden jeweils 25 mg (0.05 mmol) Ph<sub>3</sub>PAuCl zugegeben, und 1 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand über Florosil (1 × 20 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3, gelb): Spur **2b** bzw. **3a**. – 2. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1, orange): Nach Umkristallisation aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fielen 29 mg (56%) **5** bzw. 31 mg (59%) **6** in orangeroten Kristallen an.

*Deprotonierung von 6:* Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) **6** in 15 ml THF wurde mit 2 mg KH (0.05 mmol) sowie einer Spatelspitze [18]Krone-6 versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt, wobei nach 4 h die vollständige Deprotonierung von **6** beobachtet wurde. Anschließend wurde der Ansatz über eine G4-Fritte filtriert, mit einem Überschuß H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Dünnschichtchromatographisch und IR-spektroskopisch wurde dabei die Rückbildung des neutralen Clusters **6** beobachtet. Anschließend wurde überschüssige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, der Reaktionsansatz 1 h mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) als Elutionsmittel aufgetrennt. Aus der ersten orangeroten Fraktion wurden 12 mg (60%) **6** erhalten.

Tab. 1. IR-Daten der neuen Komplexe [ν(CO), in Hexan]

<b>2a</b>	2085s,	2056sst,	2036sst,	2008sst,	1996st,	1970s
<b>2b</b>	2081m,	2050sst,	2027sst,	2005sst,	1991sst,	1961m
<b>3a</b>	2082s,	2052sst,	2030sst,	2006st,	1986st,	1945ss
<b>3b</b>	2081m,	2050st,	2027sst,	2003st,	1983st,	1956s
<b>5a<sup>a)</sup></b>	2054m,	2018sst,	2008st,	1974st,	1960Sch,	1948Sch
<b>6a<sup>a)</sup></b>	2051m,	2012sst,	2005st,	1972st,	1962Sch,	1956Sch
<b>7</b>	2090ss,	2066sst,	2055Sch,	2035st,	2027st,	2005st
	1993Sch,	1982ss,	1955ss,	1947ss,	1908ss	

<sup>a)</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Komplexe (δ-Werte, int. TMS, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

<b>2a</b>	6.97 (d, J=7.3Hz, 1H, N=CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> ), 6.50 (d, J=7.3Hz, 1H, N=CH <sub>a</sub> CH <sub>b</sub> ), 2.98 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), -12.89 (s, RuH)
<b>2b</b>	7.08 (q, J=5.5Hz, 1H, N=CHCH <sub>3</sub> ), 3.11 (q, J=6.9Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.99 (d, J=5.5Hz, 3H, N=CHCH <sub>3</sub> ), 1.09 (t, J=6.0Hz, 3H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), -13.06 (s, RuH)
<b>3a</b>	3.64 (q, J=5.7Hz, 1H, NHCH <sub>3</sub> ), 2.89 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 2.57 (d, J=5.7Hz, 3H, NHCH <sub>3</sub> ), -12.73 (s, RuH)
<b>3b</b>	3.81-3.63 (m, 2H, NH, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.17-3.08 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.20-2.03 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.81 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.12-1.01 (m, 6H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), -12.61 (s, RuH)
<b>5</b>	7.59-7.37 (m, 15H, Ph), 6.94 (q, J=5.5Hz, 1H, N=CHCH <sub>3</sub> ), 3.04 (q, J=6.9Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.89 (d, J=5.5Hz, 3H, N=CHCH <sub>3</sub> ), 1.00 (t, J=6.9Hz, 3H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>6</b>	7.50-7.40 (m, 15H, Ph), 3.71 (q, J=5.7Hz, 1H, NHCH <sub>3</sub> ), 2.81 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 2.50 (d, J=5.7Hz, 3H, NHCH <sub>3</sub> )
<b>7</b>	4.07 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.04 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.22 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.08 (m, 1H, NCH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.15 (t, J=6.9Hz, 3H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.37 (t, J=6.9Hz, 3H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Schmp. [°C]	Summenformel Farbe Molmasse	Analyse	C H N		
				C	H	N
<b>2a</b>	124 (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	21.53	0.98	4.57
	orange	(613.4)	Gef.	21.91	1.03	4.50
<b>2b</b>	134 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	24.34	1.57	4.37
	orange	(641.5)	Gef.	24.53	1.50	4.41
<b>3a</b>	98 (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	21.47	1.31	4.55
	orange	(615.4)	Gef.	21.63	1.28	4.38
<b>3b</b>	140 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	24.27	1.88	4.35
	orange	(643.5)	Gef.	24.22	1.87	4.36
<b>5</b>	145 (Zers.)	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> AuN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	33.86	2.20	2.55
	orange	(1099.7)	Gef.	34.39	2.46	2.49
<b>6</b>	137 (Zers.)	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> AuN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	32.44	2.07	2.61
	orange	(1073.7)	Gef.	33.05	2.18	2.61
<b>7</b>	210 (Subl.)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Ru <sub>3</sub>	Ber.	24.60	1.29	3.59
	schwarz	(781.3)	Gef.	24.59	1.29	3.58

**Clusterexpansion von 2b mit  $Fe_2(CO)_9$ :** Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) **2b** in 20 ml Benzol wurde mit 140 mg (0.385 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  versetzt und 50 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig  $CH_2Cl_2$  gelöst. Diese Lösung wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ $CH_2Cl_2$  (7:3) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (grün): wenig  $Fe_3(CO)_{12}$ . – 2. Fraktion (violett): sehr wenig, nicht isoliert. – 3. Fraktion (gelb): 9 mg (18%) Edukt **2b**, verunreinigt mit **7**. – 4. Fraktion (braun): 12 mg (19%) **7**, verunreinigt mit Edukt **2b**. Aus dem Rückstand der 4. Fraktion wurden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan/ $CH_2Cl_2$  4 mg (6%) **7**<sup>[7]</sup> in braunen Kristallen erhalten.

**Clusterabbau von 7:** Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) **7** in 20 ml Cyclohexan wurde zum Sieden erhitzt. Dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion ergab, daß nach 3 h das Edukt verbraucht war und als einziges Produkt **2b** neben Spuren von  $Ru_3(CO)_{12}$  entstand. Nach Einengen zur Trockne lieferte präparative DC nach wenig  $Ru_3(CO)_{12}$  (orange) in einer gelben Bande 4 mg (26%) **2b**.

<sup>[1]</sup> Vgl. G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, **1990**, S. 201; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203–239; R. D. Adams, I. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 127–181; W. L. Gladfelter, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 41–86.

<sup>[2]</sup> H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1777–1782; **1991**, *63*, 643–649; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 107–120.

<sup>[3]</sup> A. Albin, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *65*, 105–149; H. Kisch, P. Reißer, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1141–1148, sowie darin zitierte Arbeiten.

- <sup>[4]</sup> M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 275–281; M. I. Bruce, M. G. Humphrey, O. bin Shawkataly, M. R. Snow, R. T. Tiekink, *ibid.* **1987**, *336*, 199–219.
- <sup>[5]</sup> J. A. Smieja, J. E. Gozum, W. L. Gladfelter, *Organomet.* **1987**, *6*, 1311–1317.
- <sup>[6]</sup> E. J. Wucherer, M. Tasi, B. Hansert, A. K. Powell, M. T. Garland, J. F. Halet, J. Y. Saillard, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3564–3572.
- <sup>[7]</sup> B. Hansert, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2697–2704.
- <sup>[8]</sup> N. Bahr, E. Beckmann, K. Mathauer, D. Hunkler, M. Keller, H. Prinzbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 429–440.
- <sup>[9]</sup> M. Tasi, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1549–1557.
- <sup>[10]</sup> B. Hansert, M. Tasi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, H. Vahrenkamp, *Organomet.* **1991**, *10*, 4070–4073.
- <sup>[11]</sup> T. Jenke, H. Stöckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 395–402.
- <sup>[12]</sup> R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269; W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 81–91.
- <sup>[13]</sup> J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1987**, Kap. 6.3, S. 383–399.
- <sup>[14]</sup> M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73–87; E. C. Constable, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037–1057.
- <sup>[15]</sup> Vgl. W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 643–647.
- <sup>[16]</sup> J. R. Shapley, M. Tachikawa, M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, C39–C42; M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 848–853.
- <sup>[17]</sup> W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 1060–1066.
- <sup>[18]</sup> M. A. Andrews, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7260–7264, sowie darin zitierte Arbeiten.
- <sup>[19]</sup> P. Braunstein, J. Rosé, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 17–30.
- <sup>[20]</sup> S. Bhaduri, H. Khwaja, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 553–555.
- <sup>[21]</sup> W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1515–1521.

[144/93]