

Journal of Organometallic Chemistry, 216 (1981) 113–127
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

VIII *. UNGEWÖHNLICH HOHER *trans*-EINFLUSS DES CARBONYLLIGANDEN. MOLEKÜLSTRUKTUREN VON *cis*- UND *trans*-Ir(2,4,6-Me₃C₆H₂)(CO)(PPh₃)₂

L. DAHLENBURG **, K. VON DEUTEN und J. KOPF

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Germany)*

(Eingegangen den 16. Februar 1981)

Summary

The molecular structures of *cis*- and *trans*-Ir(2,4,6-Me₃C₆H₂)(CO)(PPh₃)₂ have been determined by X-ray diffraction methods. Crystals of *cis*-Ir(2,4,6-Me₃C₆H₂)(CO)(PPh₃)₂ (A) are monoclinic ($P2_1/c$) with a 1311.0(3), b 1888.5(6), c 1589.7(5) pm, β 101.85(2)°, and $Z = 4$. The *trans* complex B likewise crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules per unit cell, the lattice parameters being a 981.2(4), b 1214.7(7), c 3579.8(17) pm, and β 102.29(3)°. Based on 2971 and 2883 intensity data, the structures have been refined by full-matrix least squares to R values of 0.051 and 0.059 for A and B, respectively. The molecular geometries may be described as square planar. In the case of the *cis*-isomer the coordination shows some degree of tetrahedral distortion as a result of steric crowding. Ir–P distances in B are 231.3(5) and 231.9(5) pm, while in A Ir–P *trans* to mesityl is 232.4(3) pm, but *trans* to CO 237.0(3) pm. The carbonyl ligand thus seems to exert an even stronger *trans*-influence on Ir–P than the aryl group. This effect is discussed in terms of d_π – d_π participation in the metal–phosphine linkage. A very close contact of 244 pm is observed between the central metal and one of the *ortho*-methyl hydrogens in A which may contribute to kinetic stabilization of the thermodynamically unfavoured *cis*-isomer.

* Vorausgehende Mitteilungen siehe Ref. 64.

** Korrespondenzautor.

Zusammenfassung

Die Molekülstrukturen der Titelverbindungen wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt. Kristalle von *cis*-Ir(2,4,6-Me₃C₆H₂)(CO)(PPh₃)₂ (A) sind monoklin $P2_1/c$ mit a 1311.0(3), b 1888.5(6), c 1589.7(5) pm, β 101.85(2)° und $Z = 4$. Der *trans*-Komplex B kristallisiert ebenfalls mit vier Molekülen je Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$; die Gitterkonstanten sind a 981.2(4), b 1214.7(7), c 3579.8(17) pm und β 102.29(3)°. Unter Benutzung von 2971 bzw. 2883 Intensitätsdaten wurden die Strukturen von A und B mit Vollmatrix-LSQ-Methoden bis zu R -Werten von 0.051 bzw. 0.059 verfeinert. Die Geometrien der Moleküle lassen sich als quadratisch-planar beschreiben, wobei das *cis*-Isomer als Folge sterischer Häufung eine leichte tetraedrische Verzerrung zeigt. Die Ir—P-Abstände in B betragen 231.3(5) und 231.9(5) pm, während in A die Ir—P-Bindung *trans* zu Mesityl 232.4(3) pm, diejenige *trans* zu CO hingegen 237.0(3) pm lang ist. Der Carbonylligand scheint demnach einen noch stärkeren *trans*-Einfluss auf die Ir—P-Bindung auszuüben als die Arylgruppe. Dieser Effekt wird auf der Grundlage einer d_π — d_π -Beteiligung an der Metall—Phosphin-Bindung diskutiert. Zwischen dem Zentralmetall und einem der *ortho*-Methylwasserstoffatome von A besteht ein mit 244 pm sehr kurzer Kontakt, der zur kinetischen Stabilisierung des thermodynamisch benachteiligten *cis*-Isomers beitragen mag.

Einleitung

Der im Grundzustand eines Übergangsmetallkomplexes von einem Liganden L auf eine *trans*-ständige Bindung M—A ausgeübte bindungsschwächende Einfluss [1] lässt sich z.B. durch Messung der Bindungslänge $d(M-A)$, der Valenzfrequenz $\nu(M-A)$ oder auch der Kopplungskonstante $^1J(M-A)$ erfassen [2]. So wurden vor allem die relativen *trans*-Einflüsse koordinierter Liganden auf Metall—Chlorid-Bindungen planarer Komplexe von Platin(II), Palladium(II) und Iridium(I) anhand der Abstände $d(M-Cl)$ [2–7] bzw. der Wellenzahlen $\nu(M-Cl)$ [2,8] eingehend untersucht. Die aus den Ergebnissen abgeleitete Reihe wachsenden *trans*-Einflusses $Cl^- \sim CO \sim CNR \sim Olefin < Phosphin \sim Carben < \sigma$ -Organyl $\sim H^-$ interpretiert man durch σ -kompensatorische Effekte im L—M—Cl-Gerüst, d.h. durch zunehmende Orbitalüberlappung zwischen L und M mit der Folge sinkender Kovalenz im M—Cl-Fragment [9,10]. Sekundärvorgänge im π -System wie elektrostatisch induziertes Expandieren der Metall- d -Orbitale oder aber Abfließen von d -Elektronendichte in π^* -Systeme von Akzeptorliganden können den jeweiligen σ -Einfluss auf die M—Cl-Einfachbindung akzentuieren oder auch dämpfen [3,9,10].

Ein weniger einheitliches Bild ergibt sich für den Einfluss, mit welchem Liganden auf *trans*-ständige Metall—Phosphin-Bindungen einzuwirken vermögen. So führen für planare Platin(II)-Komplexe Messungen der Bindungslänge $d(Pt-P)$ [11] sowie der Kopplungskonstante $^1J(^{195}Pt-^{31}P)$ [1,12–15] übereinstimmend zu Ligandenfolgen abgestuften *trans*-Einflusses, die qualitativ den auf $d(M-Cl)$ bzw. $\nu(M-Cl)$ basierenden Reihen entsprechen und infolgedessen mit einer Betrachtungsweise der Pt^{II}—P-Bindung als σ -Einfachbindung [1,16,17]

verträglich sind. Andererseits zeigten Christoph, Meek und Mitarbeiter anhand der Rhodium-Phosphor-Kopplung $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$, dass in Rhodium(I)-Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{L})(\text{PhP}[(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2)]^{0/+}$ der *trans*-Einfluss von L in der Reihe $\text{Cl}^- \ll \text{CN}^- < \text{CH}_3^- \sim \text{CO} \sim \text{PEt}_3$ zunimmt [18]. Die $\text{Rh}^{\text{I}}-\text{P}$ -Bindung wird demnach von einem schwachen σ -Donator aber starken π -Akzeptor (CO) ebenso beeinflusst wie von einem starken σ -Donator ohne π -Akzeptorvermögen (CH_3^-). Dieser scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man auch dem Phosphinliganden merkliche π -Acidität zuerkennt und die $\text{Rh}^{\text{I}}-\text{P}$ -Bindung als partielle Doppelbindung mit ausgeprägter $d_\pi-d_\pi$ -Komponente auffasst [18,19], wie dies durch die niedrige Oxidationsstufe des Zentralmetalls auch nahegelegt wird [20].

Mit Iridium(I) als Zentralmetall wurde in unserem Laboratorium in Form des *cis-trans*-Isomerenpaares von $\text{Ir}(\text{Mes})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) ein System synthetisiert [21], welches $\text{P}-\text{Ir}-\text{P}$ -, $\text{P}-\text{Ir}-\text{CO}$ - und $\text{P}-\text{Ir}-\sigma\text{C}$ -Gruppierungen in *trans*-Orientierung enthält und somit besonders geeignet ist, die wechselseitigen *trans*-Einflüsse von PPh_3 -, Carbonyl- und Arylliganden abzuschätzen. Da sich, wie angedeutet, daraus weitergehende Schlüsse auf die Natur der Metall-Phosphin-Bindung ziehen lassen, haben wir für beide Isomere Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Diese Arbeiten sollten gleichzeitig klären, in welchem Ausmass räumliche Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Methylsubstituenten und dem Zentralatom bestehen. Hiervon erhofften wir Aufschluss über mögliche Ursachen der Stabilisierung der ungewöhnlichen *cis*-Geometrien *ortho*-alkylsubstituierter Arylderivate Vaska'scher Komplexe [22] sowie deren ausgeprägter Tendenz, an den zum aromatischen Ring α -ständigen C-H-Bindungen intramolekulare Metallierungsreaktionen einzugehen [23,24].

Kristallvermessung

Einkristalle der wie beschrieben dargestellten und getrennten Isomere [21] erhielten wir aus Toluol/Hexan. Im Falle der orangeroten *cis*-Verbindung liess sich ein gut ausgebildetes Exemplar der ungefähren Abmessungen $0.25 \times 0.3 \times 0.4$ mm verwenden. Da das gelbe *trans*-Isomer nur sehr zerbrechliche Kristalle ergab, musste hier auf ein kleines Bruckstück minderer Qualität von ca. $0.07 \times 0.1 \times 0.1$ mm Kantenlänge zurückgegriffen werden.

Gemessen wurde auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer unter Verwendung von Molybdän-Strahlung; Kristalldaten (T 293 K):

cis- $\text{Ir}(\text{Mes})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{IrOP}_2$ (864.0). Monoklin $P2_1/c$; a 1311.0(3), b 1888.5(6), c 1589.7(5) pm, β 101.85(2)°, V 3852×10^6 pm³, $Z = 4$, $d(\text{rönt})$ 1.490 g cm⁻³, $F(000)$ 1728. $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha)$ 70.926 pm, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 34.27 cm⁻¹.

trans- $\text{Ir}(\text{Mes})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{IrOP}_2$ (864.0). Monoklin $P2_1/c$; a 981.2(4), b 1214.7(7), c 3579.8(17) pm, β 102.29(3)°, V 4169×10^6 pm³, $Z = 4$, $d(\text{rönt})$ 1.377 g cm⁻³, $F(000)$ 1728. $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha)$ 70.926 pm, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 31.66 cm⁻¹.

Während der Sammlung der Reflexintensitäten ($\omega/2\theta$ -scan) ergaben sich keine Anzeichen für eine Kristallzersetzung. Für das *cis*-Isomer erhielten wir im Bereich $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 3619 unabhängige Daten. Nach Durchführung einer auf neun starken Reflexen basierenden Absorptionskorrektur wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen vorgenommen und für die nachfolgenden Rechnungen 2971 signifikante Strukturamplituden mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$

benutzt. Der *trans*-Komplex lieferte 3905 unabhängige Reflexe ($6^\circ < 2\theta < 40^\circ$). Nach Anbringen der L- und P-Korrekturen wurden 985 Daten, die das " $F_0 > 3\sigma$ "-Kriterium nicht erfüllten, als unbeobachtet eingestuft; 31 Reflexe

TABELLE 1

LAGEPARAMETER DER ATOME (oben) UND STARREN ATOMGRUPPEN (unten) VON *cis*-Ir(Mes)₂(CO)(PPh₃)₂ MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x/a	y/b	z/c
Ir	0.2010(1)	-0.0057(1)	0.2275(1)
P(1)	0.2301(3)	0.0987(2)	0.3061(2)
P(2)	0.3295(2)	0.0012(2)	0.1424(2)
C	0.0733(15)	-0.0110(7)	0.2530(10)
O	-0.0132(11)	-0.0145(6)	0.2674(8)
C(1)	0.1760(10)	-0.1115(6)	0.1872(9)
C(2)	0.1004(10)	-0.1343(7)	0.1161(9)
C(3)	0.0891(11)	-0.2062(8)	0.0962(10)
C(4)	0.1523(12)	-0.2577(7)	0.1444(12)
C(5)	0.2243(11)	-0.2364(7)	0.2145(11)
C(6)	0.2370(11)	-0.1654(7)	0.2399(10)
C(7)	0.0319(11)	-0.0820(7)	0.0582(10)
C(8)	0.1398(14)	-0.3357(7)	0.1205(14)
C(9)	0.3136(13)	-0.1461(7)	0.3215(10)
C(111)	0.1571(6)	0.1791(3)	0.2647(6)
C(112)	0.1821(6)	0.2456(3)	0.3015(5)
C(113)	0.1173(6)	0.3034(3)	0.2747(5)
C(114)	0.0274(6)	0.2947(3)	0.2111(5)
C(115)	0.0024(6)	0.2283(3)	0.1743(5)
C(116)	0.0672(6)	0.1705(3)	0.2011(5)
C(121)	0.3648(7)	0.1308(5)	0.3459(5)
C(122)	0.4248(7)	0.1027(5)	0.4212(5)
C(123)	0.5276(7)	0.1250(5)	0.4495(5)
C(124)	0.5703(7)	0.1754(5)	0.4027(5)
C(125)	0.5103(7)	0.2035(5)	0.3275(5)
C(126)	0.4075(7)	0.1812(5)	0.2991(5)
C(131)	0.1903(7)	0.0851(4)	0.4097(6)
C(132)	0.2059(7)	0.0178(4)	0.4463(6)
C(133)	0.1733(7)	0.0029(4)	0.5226(6)
C(134)	0.1252(7)	0.0554(4)	0.5624(6)
C(135)	0.1095(7)	0.1227(4)	0.5259(6)
C(136)	0.1421(7)	0.1376(4)	0.4495(6)
C(211)	0.2933(7)	-0.0429(4)	0.0374(5)
C(212)	0.2624(7)	-0.0039(4)	-0.0380(5)
C(213)	0.2304(7)	-0.0387(4)	-0.1164(5)
C(214)	0.2294(7)	-0.1125(4)	-0.1194(5)
C(215)	0.2603(7)	-0.1515(4)	-0.0439(5)
C(216)	0.2922(7)	-0.1167(4)	0.0345(5)
C(221)	0.3552(5)	0.0912(4)	0.1087(6)
C(222)	0.4534(5)	0.1148(4)	0.1003(6)
C(223)	0.4660(5)	0.1837(4)	0.0726(6)
C(224)	0.3804(5)	0.2291(4)	0.0533(6)
C(225)	0.2822(5)	0.2055(4)	0.0617(6)
C(226)	0.2696(5)	0.1365(4)	0.0895(6)
C(231)	0.4578(7)	-0.0346(5)	0.1863(5)
C(232)	0.4962(7)	-0.0234(5)	0.2738(5)
C(233)	0.5906(7)	-0.0539(5)	0.3140(5)
C(234)	0.6465(7)	-0.0955(5)	0.2668(5)
C(235)	0.6081(7)	-0.1067(5)	0.1793(5)
C(236)	0.5137(7)	-0.0762(5)	0.1390(5)

mit erheblichen Intensitätsunterschieden im beiderseitigen Untergrund wurden ebenfalls aus dem Datensatz entfernt. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der geringen Grösse des Kristalls nicht durchgeführt ($\mu R \approx 0.32$).

TABELLE 2

LAGEPARAMETER DER ATOME (oben) UND STARREN ATOMGRUPPEN (unten) VON *trans*-Ir-(Mes)(CO)(PPh₃)₂ MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Ir	0.2135(1)	-0.0091(1)	0.3519(1)
P(1)	0.2276(5)	-0.1933(4)	0.3687(2)
P(2)	0.2104(5)	0.1769(4)	0.3371(2)
C	0.0447(28)	-0.0291(17)	0.3181(6)
O	-0.0618(17)	-0.0417(11)	0.2967(5)
C(1)	0.4191(15)	0.0144(16)	0.3860(6)
C(2)	0.4355(21)	0.0399(13)	0.4243(6)
C(3)	0.5782(26)	0.0500(16)	0.4474(8)
C(4)	0.6915(22)	0.0391(20)	0.4304(10)
C(5)	0.6641(23)	0.0125(19)	0.3919(8)
C(6)	0.5328(17)	-0.0005(17)	0.3695(5)
C(7)	0.3091(20)	0.0565(15)	0.4430(6)
C(8)	0.8349(22)	0.0453(23)	0.4587(8)
C(9)	0.5280(21)	-0.0266(16)	0.3290(6)
C(111)	0.3418(8)	-0.2322(10)	0.4146(4)
C(112)	0.4862(8)	-0.2289(10)	0.4184(4)
C(113)	0.5736(8)	-0.2542(10)	0.4535(4)
C(114)	0.5166(8)	-0.2829(10)	0.4846(4)
C(115)	0.3721(8)	-0.2862(10)	0.4808(4)
C(116)	0.2847(8)	-0.2608(10)	0.4457(4)
C(121)	0.0634(13)	-0.2577(7)	0.3741(4)
C(122)	0.0446(13)	-0.3714(7)	0.3706(4)
C(123)	-0.0784(13)	-0.4192(7)	0.3765(4)
C(124)	-0.1827(13)	-0.3533(7)	0.3859(4)
C(125)	-0.1639(13)	-0.2396(7)	0.3894(4)
C(126)	-0.0409(13)	-0.1918(7)	0.3835(4)
C(131)	0.2765(13)	-0.2846(11)	0.3334(3)
C(132)	0.2145(13)	-0.2668(11)	0.2951(3)
C(133)	0.2415(13)	-0.3385(11)	0.2671(3)
C(134)	0.3307(13)	-0.4280(11)	0.2775(3)
C(135)	0.3927(13)	-0.4458(11)	0.3158(3)
C(136)	0.3657(13)	-0.3741(11)	0.3438(3)
C(211)	0.3156(12)	0.2737(9)	0.3721(3)
C(212)	0.2494(12)	0.3544(9)	0.3895(3)
C(213)	0.3285(12)	0.4286(9)	0.4150(3)
C(214)	0.4737(12)	0.4221(9)	0.4231(3)
C(215)	0.5399(12)	0.3414(9)	0.4056(3)
C(216)	0.4608(12)	0.2672(9)	0.3801(3)
C(221)	0.2662(12)	0.2015(10)	0.2925(4)
C(222)	0.1812(12)	0.1546(10)	0.2602(4)
C(223)	0.2138(12)	0.1680(10)	0.2244(4)
C(224)	0.3314(12)	0.2284(10)	0.2209(4)
C(225)	0.4164(12)	0.2752(10)	0.2532(4)
C(226)	0.3838(12)	0.2618(10)	0.2890(4)
C(231)	0.0397(13)	0.2412(9)	0.3283(3)
C(232)	0.0055(13)	0.3298(9)	0.3033(3)
C(233)	-0.1254(13)	0.3792(9)	0.2985(3)
C(234)	-0.2222(13)	0.3399(9)	0.3187(3)
C(235)	-0.1880(13)	0.2513(9)	0.3438(3)
C(236)	-0.0570(13)	0.2020(9)	0.3486(3)

Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Benutztes Programmsystem: SHELX 76 [25] (Streu- und Dispersionsfaktoren nach [26]).

In beiden Strukturen liessen sich durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen alle Nicht-Wasserstoff-Lagen bestimmen. Die erhaltenen Struktur-

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON *cis*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂ MIT STANDARDABWEICHUNGEN ^a

Bindung	Länge	Atome	Winkel
<i>Zentralmetall-Ligand:</i>			
Ir—P(1)	232.4(3)	P(1)—Ir—P(2)	101.7(1)
Ir—P(2)	237.0(3)	P(1)—Ir—C	89.1(4)
Ir—C	180.4(20)	P(1)—Ir—C(1)	165.5(4)
Ir—C(1)	210.2(12)	P(2)—Ir—C	158.7(5)
		P(2)—Ir—C(1)	87.9(3)
		C—Ir—C(1)	85.5(6)
<i>Intraligand:</i>			
C—O	120(2)	Ir—C—O	178.1(15)
C(1)—C(2)	141(2)	Ir—C(1)—C(2)	125.1(10)
C(2)—C(3)	140(2)	Ir—C(1)—C(6)	117.2(10)
C(3)—C(4)	140(2)	C(2)—C(1)—C(6)	118(1)
C(4)—C(5)	137(2)	C(1)—C(2)—C(3)	120(1)
C(5)—C(6)	140(2)	C(1)—C(2)—C(7)	121(1)
C(6)—C(1)	145(2)	C(3)—C(2)—C(7)	118(1)
C(2)—C(7)	151(2)	C(2)—C(3)—C(4)	122(1)
C(4)—C(8)	152(2)	C(3)—C(4)—C(5)	118(1)
C(6)—C(9)	151(2)	C(3)—C(4)—C(8)	121(2)
		C(5)—C(4)—C(8)	121(2)
		C(4)—C(5)—C(6)	123(2)
<i>Mittelwerte:</i>		C(1)—C(6)—C(5)	119(1)
C(sp ²)—C(sp ²)	140 ± 1	C(1)—C(6)—C(9)	121(1)
C(sp ²)—C(sp ³)	151 ± 1	C(5)—C(6)—C(9)	120(1)
		<i>Mittelwerte:</i>	
		C(sp ²)—C(sp ²)—C(sp ²)	120 ± 1
		C(sp ²)—C(sp ²)—C(sp ³)	120 ± 1
P(1)—C(111)	184.5(8)	Ir—P(1)—C(111)	119.4(3)
P(1)—C(121)	185.1(10)	Ir—P(1)—C(121)	120.1(3)
P(1)—C(131)	184.6(11)	Ir—P(1)—C(131)	108.5(3)
P(2)—C(211)	183.8(9)	C(111)—P(1)—C(121)	103.9(4)
P(2)—C(221)	183.3(9)	C(111)—P(1)—C(131)	102.2(4)
P(2)—C(231)	181.4(10)	C(121)—P(1)—C(131)	99.5(4)
		Ir—P(2)—C(211)	114.3(3)
<i>Mittelwert:</i>		Ir—P(2)—C(221)	114.4(3)
P—C	184 ± 1	Ir—P(2)—C(231)	118.1(3)
		C(211)—P(2)—C(221)	100.6(4)
		C(211)—P(2)—C(231)	103.1(4)
		C(211)—P(2)—C(231)	104.3(4)
		<i>Mittelwerte:</i>	
		Ir—P—C	116 ± 2
		C—P—C	102 ± 1

^a Mittelwerte mit mittlerem Fehler des arithmetischen Mittels.

modelle wurden durch Vollmatrix-LSQ-Verfahren verfeinert (Ir, P, O, Carbonyl- und Mesityl-C anisotrop, Phenyl-C isotrop), wobei wir die Phenylringe der Phosphinliganden als reguläre Sechsecke behandelten (C—C 139.5 pm). Alle Wasserstoffatome wurden in geometrisch erzeugten Positionen (C—H 108 pm) mit einem fixierten Temperaturfaktor $U = 0.08$ bei der Berechnung der Strukturformfaktoren berücksichtigt.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON *trans*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂ MIT STANDARDABWEICHUNGEN^a

Bindung	Länge	Atome	Winkel
<i>Zentralmetall-Ligand:</i>			
Ir—P(1)	231.3(5)	P(1)—Ir—P(2)	177.1(2)
Ir—P(2)	231.9(5)	P(1)—Ir—C	92.2(6)
Ir—C	184.8(24)	P(1)—Ir—C(1)	89.1(5)
Ir—C(1)	214.3(15)	P(2)—Ir—C	90.7(6)
		P(2)—Ir—C(1)	88.0(5)
		C—Ir—C(1)	174.0(10)
<i>Intraligand:</i>			
C—O	117(2)	Ir—C—O	179.9(3)
C(1)—C(2)	138(2)	Ir—C(1)—C(2)	119.5(14)
C(2)—C(3)	147(3)	Ir—C(1)—C(6)	119.1(14)
C(3)—C(4)	138(3)	C(2)—C(1)—C(6)	121(2)
C(4)—C(5)	138(3)	C(1)—C(2)—C(3)	118(2)
C(5)—C(6)	137(3)	C(1)—C(2)—C(7)	122(2)
C(6)—C(1)	138(2)	C(3)—C(2)—C(7)	120(2)
C(2)—C(7)	154(2)	C(2)—C(3)—C(4)	120(2)
C(4)—C(8)	155(2)	C(3)—C(4)—C(5)	117(2)
C(6)—C(9)	148(2)	C(3)—C(4)—C(8)	114(3)
		C(5)—C(4)—C(8)	128(3)
		C(4)—C(5)—C(6)	125(2)
<i>Mittelwerte:</i>		C(1)—C(6)—C(5)	119(2)
C(sp ²)—C(sp ²)	139 ± 2	C(1)—C(6)—C(9)	126(2)
C(sp ²)—C(sp ³)	152 ± 2	C(5)—C(6)—C(9)	115(2)
		<i>Mittelwerte:</i>	
		C(sp ²)—C(sp ²)—C(sp ²):	120 ± 1
		C(sp ²)—C(sp ²)—C(sp ³):	121 ± 2
P(1)—C(111)	184.1(13)	Ir—P(1)—C(111)	118.1(4)
P(1)—C(121)	183.9(13)	Ir—P(1)—C(121)	115.7(4)
P(1)—C(131)	182.0(14)	Ir—P(1)—C(131)	114.8(4)
P(2)—C(211)	186.1(12)	C(111)—P(1)—C(121)	100.2(6)
P(2)—C(221)	182.0(15)	C(111)—P(1)—C(131)	105.2(5)
P(2)—C(231)	181.4(13)	C(121)—P(1)—C(131)	100.4(5)
		Ir—P(2)—C(211)	118.9(4)
<i>Mittelwert:</i>		Ir—P(2)—C(221)	111.6(4)
P—C	183 ± 1	Ir—P(2)—C(231)	115.2(4)
		C(211)—P(2)—C(221)	105.0(5)
		C(211)—P(2)—C(231)	101.8(5)
		C(221)—P(2)—C(231)	102.5(6)
		<i>Mittelwerte:</i>	
		Ir—P—C	116 ± 1
		C—P—C	103 ± 1

^a Vgl. Fussnote zu Tabelle 3.

Für das *cis*-Isomer konvergierte dieses Verfeinerungsschema bei $R = 0.051$ bzw. $R_w = 0.049$ (Gewichtsetzung $w = 1/\sigma^2(F_0)$, 208 Parameter, 2971 Daten). Bei der Strukturbestimmung von *trans*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂ wurden sechs Reflexe (1 1 5, 0 1 7, 1 0 8, 1 2 8, 0 1 10, 1 3 11) fortwährend mit $|F_c| \gg |F_0|$ berechnet und, da offensichtlich systematisch fehlgemessen, unterdrückt. Die abschliessenden Gütefaktoren waren $R = 0.059$ und $R_w = 0.060$ für 2883 Reflexdaten (Zahl der Parameter und Gewichtung wie oben).

Abschliessende F_0/F_c -Listen sowie Tabellen der Temperaturfaktoren und der berechneten Wasserstoff-Koordinaten können angefordert werden. Die Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Tabellen 3 und 4 geben Auskunft über wichtige Bindungslängen und -winkel.

Molekulare Geometrien

Die Kristalle des *cis*- und des *trans*-Isomers sind aus diskreten Molekülen angenähert planarer Struktur aufgebaut (Fig. 1 und 2). Es existieren keine aussergewöhnlich kurzen intermolekularen Kontakte.

Beim *trans*-Komplex befinden sich die Liganden in einer nahezu unverzerrten ebenen Anordnung um das Zentralmetall (Winkel zwischen den Ebenen durch P(1)—Ir—C(1) und P(2)—Ir—C 5.9°). Weder das Iridiumatom noch eines der vier Ligand-Donoratome weicht von der durch P(1), P(2), C und C(1) festgelegten LSQ-Ebene um mehr als 5 pm ab.

Im *cis*-Isomer ist die Koordinationsgeometrie dagegen leicht tetraedrisch verzerrt. So sind z.B. die Ebenen durch P(2)—Ir—C(1) und P(1)—Ir—C um 23.3° gegeneinander verdrillt. Die vier Ligand-Donoratome befinden sich abwechselnd ca. 20–30 pm ober- bzw. unterhalb ihrer besten mittleren Ebene. Demgegenüber liegt das Schwermetall mit nur 5 pm Abstand sehr viel näher an dieser Ebene, was zu *trans*-Bindungswinkeln P(1)—Ir—C(1) 165.5(4)° und P(2)—Ir—C 158.7(5)° führt. Diese Verzerrung ist zweifellos eine Folge sterischer Hinderung zwischen den *cis*-ständigen PPh₃-Liganden, denn mit 364 pm liegt der Abstand zwischen P(1) und P(2) auch nach erfolgter Öffnung des *cis*-Bindungswinkels auf 101.7(1)° noch geringfügig unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien von ca. 370 pm [27].

Erwartungsgemäss sind die CO-Liganden in beiden Isomeren linear gebunden. Die Geometrie der PPh₃-Koordination ist in der für Phosphinkomplexe charakteristischen Weise verzerrt-tetraedrisch, wobei die Bindungswinkel am Donoratom in dem von Mason und Towl diskutierten Sinn [10] vom idealen Tetraederwert abweichen, d.h. Ir—P—C > 109.5° bzw. C—P—C < 109.5°. Während im *trans*-Isomer der Mesitylring mit 89.6° praktisch senkrecht zur Koordinationsebene steht, ist er im Molekül der *cis*-Form leicht gegen diese Ebene verdreht (Diederwinkel 81.6°).

Sowohl die Ir—CO- als auch die C≡O-Bindungslängen bewegen sich im normalen Rahmen (vgl. z.B. [28]). Aufgrund der erfahrungsgemäss hohen Standardabweichungen ist der Informationswert dieser Messgrössen allerdings gering. Ähnliches gilt für die Abstände der Mesitylgruppen vom Zentralatom (210.2(12) pm im *cis*-, 214.3(15) pm im *trans*-Isomer), welche, nicht unwartet, geringfügig länger ausfallen als die Iridium—Aryl-Bindung von *trans*-Ir(C₆F₅)(CO)(PPh₃)₂ (209.0(16) pm) [28].

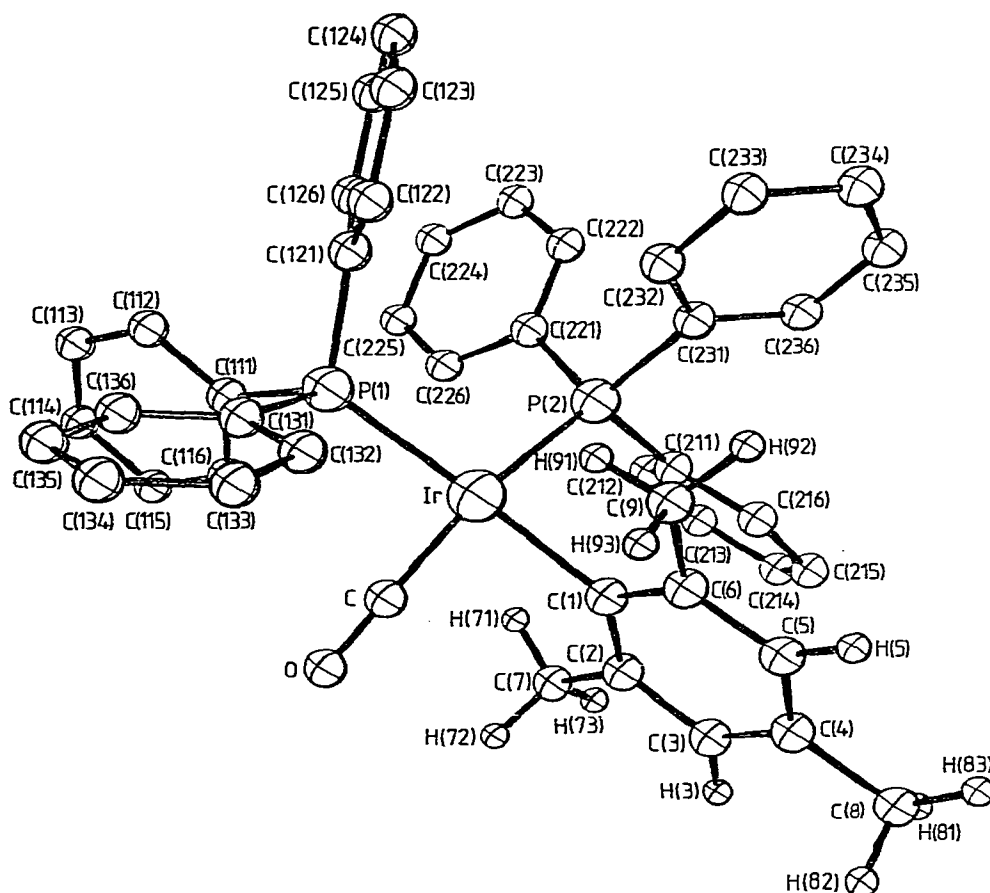


Fig. 1. Molekülansicht von *cis*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂.

Die Ir–P-Abstände von *trans*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂ (231.3(5) und 231.9(5) pm) entsprechen den für das *trans*-Ar₃P–Ir–PAr₃-Gerüst üblichen Werten, welche für die uns bekannten röntgenographisch charakterisierten Komplexe Ir(X)(CO)(PAr₃)₂ in Tabelle 5 zusammengestellt sind. Im Molekül des *cis*-Isomers ist die Länge der zum Mesitylliganden *trans*-ständigen Bindung Ir–P(1) mit 232.4(3) pm ebenfalls normal. Dagegen ist der Abstand des *trans* zu CO angeordneten Atoms P(2) vom Zentralmetall mit 237.0(3) signifikant (4σ) länger als jede andere bisher an planaren Komplexen von Iridium(I) vermessene Ir–PPh₃-Bindung (Tabelle 5); nur in einigen Ir^{III}-Komplexen wurden bereits grössere Werte (>240 pm) beobachtet (vgl. z.B. [29]). Nach unserer Interpretation lässt sich die ungewöhnliche Aufweitung der Ir–P(2)-Bindung allein durch räumliche Hinderung zwischen den *cis*-Phosphinliganden nicht befriedigend erklären; es bliebe dann nämlich unverständlich, dass sich der wechselseitig ausgeübte sterische Druck durch Dehnung lediglich einer der beiden, bei Nichtberücksichtigung ihrer *trans*-Liganden gleichwertigen, Ir–P-Bindungen abbauen sollte. Wir führen den beobachteten grossen Ir–P(2)-Abstand ursäch-

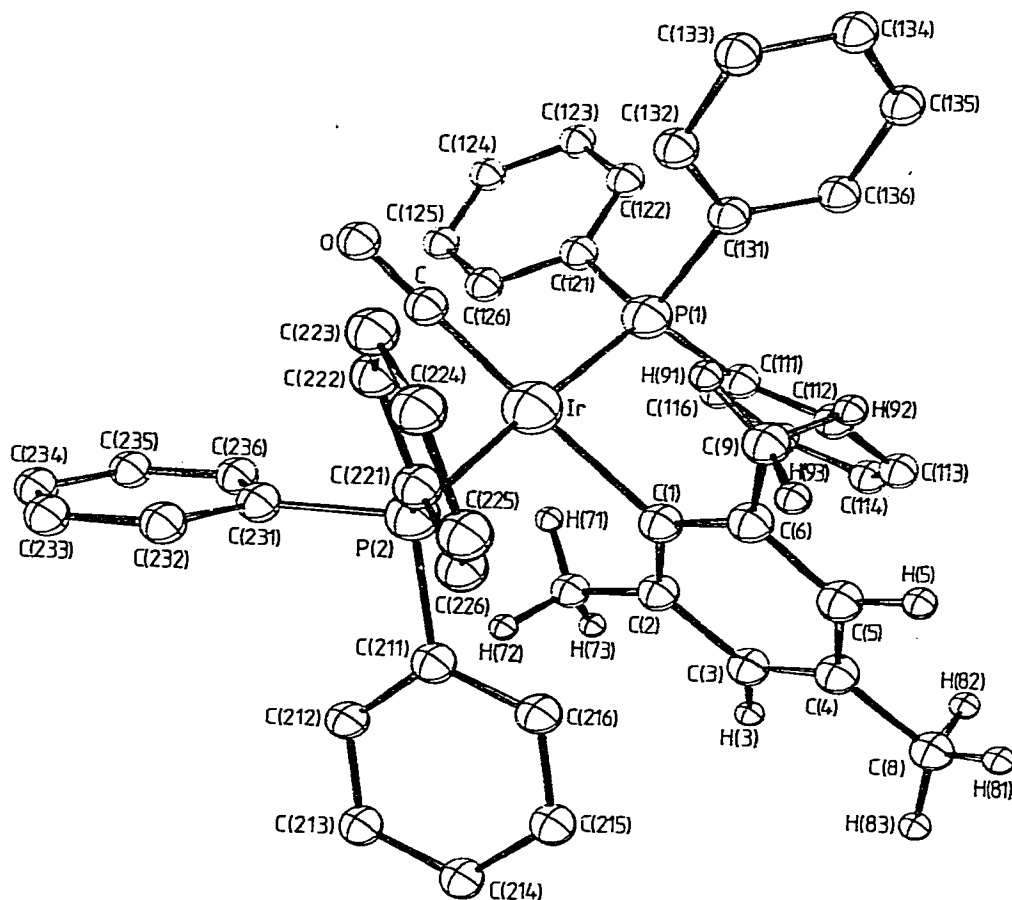


Fig. 2. Molekülansicht von *trans*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂.

lich auf eine Schwächung der betreffenden Bildung durch einen π -elektronischen Einfluss des *trans*-ständigen CO-Liganden zurück.

Relative *trans*-Einflüsse in Phosphinkomplexen von Ir^I und Rh^I

In Tabelle 5 sind für einige strukturanalytisch untersuchte planare Komplexe von Iridium(I) die Metall-Phosphin-Bindungslängen in Abhängigkeit vom jeweiligen *trans*-Liganden wiedergegeben. Tabelle 6 enthält die entsprechenden Daten strukturell vergleichbarer Rhodium(I)-Verbindungen. Die Gegenüberstellung der Metall-P-Abstände, welche die *trans*-P-M-P-Fragmente der Bis-(triphenylphosphin)- bzw. der PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂-Komplexe beider Metalle zeigen, lässt keine gravierenden Unterschiede erkennen. Dies erleichtert eine für die isoelektronischen Rhodium- und Iridiumkomplexe gemeinsame Betrachtung des *trans*-Einflusses auf die Metall-Phosphin-Bindung.

Wie man den Tabellen entnimmt, weiten sich für σ -Donatoren als *trans*-Liganden die M-P-Bindungen der PPh₃-Komplexe in der Reihenfolge Cl⁻ (siehe

TABELLE 5

METALL—PHOSPHIN-BINDUNGSLÄNGEN (pm) IN PLANAREN IRIDIUM(I)-KOMPLEXEN

Nr.	Verbindung	<i>trans</i> -Ligand				Lit.
		CO	Phosphin	<i>sp</i> ² -C	<i>sp</i> ² -N	
1	[Ir(Cl(N ₂ Ph)(PPh ₃) ₂)] ⁺		235.8 ^c			30
2	IrCl(N ₂ C ₅ Cl ₄)(PPh ₃) ₂		235.0(2) 233.8(2)			31
3	IrCl(CO)[P(<i>o</i> -Tol) ₃] ₂		233.8(5)			32
4	Ir(bta)(CO)(PPh ₃) ₂ ^a		232.8(1) 231.6(1)			33
5	Ir(C ₆ F ₅)(CO)(PPh ₃) ₂		232.6(4) 230.5(5)			28
6	Ir(Mes)(CO)(PPh ₃) ₂		231.9(5) 231.3(5)			
7	IrCl(C ₂ H ₄)(PPh ₃) ₂		231.8(3) 231.2(3)			34
8	Ir(OH)(CO)(PPh ₃) ₂		231.3(4) 231.2(4)			24
9	Ir(N[C(CF ₃)NH] ₂)(CO)(PPh ₃)				227.1(3)	35
10	<i>cis</i> -Ir(Mes)(CO)(PPh ₃) ₂	237.0(3)		232.4(3)		
11	Ir(<i>o</i> -Tol)(bdpp) ^b		228.3(4) 226.9(4)	225.8(4)		36

^a bta = Benzotriazenid. ^b bdpp = PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂. ^c Standardabweichung nicht bekannt.

Daten von 14 und 15) ~ PhCO₂⁻ (13) < Ketimin (9), Pyrazin (21) < Mesityl (10) zunehmend auf. Bei Verbindungen mit koordiniertem PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂²⁻ Liganden gilt entsprechend Cl⁻ (24) < Pyridin (23) < *o*-Tolyl (11). Auf den sehr geringen *trans*-Einfluss des Chloroliganden, der auch aus den an den Rhodiumkomplexen 20 und 25–27 gemessenen M–P-Abständen ersichtlich ist, wurde bereits von anderen Autoren verwiesen (vgl. z.B. [39] und [46]).

Für potentielle π -Akzeptoren scheint der bindungsschwächende Einfluss mit steigender π -Acidität zuzunehmen: Phosphin ~ Olefin (25) \leq F₂PNet₂ (20) < CO (10). Dabei entspricht der Grad der Bindungsdehnung, der von Phosphinen bewirkt wird, in etwa dem, der bei Anwesenheit von Arylliganden in *trans*-Position zu beobachten ist (siehe M–P-Abstände in 1–8 sowie 10 und 11). Insgesamt resultiert demnach folgende Reihe wachsenden strukturellen *trans*-Einflusses auf die Metall–Phosphin-Bindungen planarer Komplexe von Rh^I und Ir^I: Cl⁻ ~ PhCO₂⁻ < *sp*²-N < *sp*²-C ~ Phosphin ~ Olefin \leq F₂PNet₂ < CO.

Qualitativ entspricht diese Anordnung der Liganden dem von Christoph et al. an den Rhodium(I)-Chelatkomplexen [Rh(L)(PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂)]^{0/+} beobachteten NMR-spektroskopischen *trans*-Einfluss von L, der, wie einleitend angedeutet, einen in der Reihe OH⁻; Cl⁻; N₃⁻; CH₃CN, NCS⁻; C₅H₅N; CN⁻; CH₃⁻, CO, PEt₃, P(OMe)₃ abnehmenden *s*-Charakter der Rh–P-Bindung anzeigt [18]. Allerdings scheinen die bisher vorliegenden Strukturdaten zwischen starken σ -Donatoren (*sp*²- und *sp*³-C-Liganden) und starken π -Akzeptoren (CO) deutlicher zu differieren als dies aus der lediglich die *s*-Anteile der Metall–Phosphin-Bindung erfassenden Kopplungskonstante ¹J(¹⁰³Rh–³¹P) ersichtlich ist.

Wie von Christoph und Koh am Beispiel beeinflusster Rh–Rh-Bindungen gezeigt wurde [19], lässt sich ein gemäss "schwacher Donator, schwacher Ak-

TABELLE 6
 METALL-PHOSPHIN-BINDUNGSLÄNGEN (pm) IN PLANAREN RHODIUM(I)-KOMPLEXEN

Nr.	Verbindung	<i>trans</i> -Ligand					Lit.
		Phosphin	Olefin	<i>sp</i> ² -N	PhCO ₂ ⁻	Cl ⁻	
12	RhCl(C ₂ F ₄)(PPh ₃) ₂	237.4(8) 237.0(8)					37
13	Rh(O ₂ CPh)(PPh ₃) ₃	234 ^e 233			221 ^e		38
14	RhCl(PPh ₃) ₃ (oranges Isomer)	233.8(4) 230.4(4)				222.5(4)	39
15	RhCl(PPh ₃) ₃ (rotes Isomer)	233.4(4) 232.2(4)				221.4(4)	39
16	RhCl(CS)(PPh ₃) ₂	233.7(2) 233.5(2)					40
17	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	233(1)					41
18	[Rh(CO)(PPh ₃) ₂] ₂ hcbd ^a	232.9(6) ^f					42
19	Rh[NC(CF ₃) ₂]- [C(MeNCH ₂) ₂](PPh ₃) ₂	229.1(4) 229.0(4)					43
20	<i>cis</i> -RhCl(PPh ₃)(F ₂ PNEt ₂) ₂	235.2(3) ^g ; 221.5(3)				213.6(3)	44
21	Rh(pdc)(CO)(PPh ₃) ^b			228.5 ^e			45
22	[Rh(PEt ₃)(bdpp)] ⁺ ^c	230.3(2); 227.6(2) 226.9(2) ^h					18
23	[Rh(NC ₅ H ₅)(bdpp)] ⁺ ^c	229.5(2) 228.8(2)		222.1(2)			18
24	RhCl(bdpp) ^c	228.8(1)				220.1(2)	46
25	RhCl(dpbb) ^d		229.2(2)			218.8(2)	47
26	<i>trans</i> -RhCl(PPh ₃)(PMe ₃) ₂	231.4(1) 230.0(1)				223.1(1)	48
27	RhCl(PMe ₃) ₃	229.6(1) 229.5(1)				220.3(1)	48

^a hcbd = Hexacyanbutendiid. ^b pdc = Pyrazin-2,3-dicarbonsäure-monoanion. ^c bdpp = PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂.
^d dpbb = Ph₂P(CH₂)₃P(Ph)CH₂CH₂CH=CH₂. ^e Standardabweichungen nicht bekannt. ^f Mittelwert der
vier Rh—P-Abstände. ^g Rh—PPh₃. ^h Rh—PPh *trans* zu PEt₃.

zeptor" < "starker Donator, schwacher Akzeptor" < "starker Akzeptor, schwacher Donator" zunehmender struktureller *trans*-Einfluss nur dann schlüssig interpretieren, wenn man die betroffene Bindung als Mehrfachbindung ansieht. Für die Ir^I—P- bzw. Rh^I—P-Bindung bedeutet dies, dass ausgeprägte *d*_π—*d*_π-Komponenten den Bindungscharakter mitbestimmen müssen. Bei Anwesenheit von CO in *trans*-Stellung fließt dann zwangsläufig bindende π-Elektronendichte aus dem M—P-Fragment in die π*-MO's dieses im Vergleich zum Phosphin stärkeren Akzeptorliganden ab, wodurch die Metall—P-Bindungsordnung herabgesetzt wird. Diese Bindungsschwächung findet ihren Niederschlag in einer Aufweitung des M—P-Abstandes, wie wir sie an *cis*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂ beobachten. Sterischer Druck kann dabei durchaus eine zusätzliche Dehnung der durch elektronische Einflüsse geschächten Ir—PPh₃-Bindung bewirken.

Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, dass die von uns aus Strukturdaten abgeleiteten Argumente für *d*_π—*d*_π-Beteiligung an Übergangsmetall—Phosphin-Bindungen sich ausschliesslich auf planare Rhodium- und Iridiumkomplexe beziehen, welche das Zentralmetall in der niedrigen Oxidationsstufe

+1 enthalten. Zwar existiert in Form von *cis*-PtCl[CF₂C(O)CF₂Cl](PPh₃)₂ [49] auch ein Bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplex, der neben einer *trans* zu Cl⁻ angeordneten kurzen Pt–P-Bindung (224.7(5) pm) eine mit 236.2(5) extrem gedehnte Metall–P-Bindung in *trans*-Stellung zu einem möglicherweise recht π -aciden [50] fluorierten Alkylrest enthält; im allgemeinen aber werden Pt^{II}–P-Bindungslängen offenbar ganz überwiegend von der σ -Donatorstärke des *trans*-Liganden determiniert [11] und sind damit auf der Basis eines “ σ -only”-Modells beschreibbar.

Intramolekulare Ir···H–C-Kontakte

Bei zahlreichen 14e- und 16e-Übergangsmetallkomplexen beobachtet man, dass Wasserstoffatome, die in *ortho*-Positionen von Arylphosphinliganden entweder direkt an den aromatischen Kohlenstoff [51–59] oder an einen dort haftenden Alkylsubstituenten [32] gebunden sind, in ca. 250–290 pm Entfernung vom Zentralmetall unbesetzte Koordinationsstellen blockieren. Nach Cotton et al. [60] handelt es sich dabei eher noch um Van der Waals-Kontakte als bereits um quasi-kovalente Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenmangel-Metall und der 2e-Donator-C–H-Bindung, welche zu einer 18e-Konfiguration des Zentralmetalls führen würden. Bennett et al. [58] interpretieren diese von ihnen “nicht-primäre Valenzbeziehungen” genannten M···H–C-Kontakte im Sinne einer die energetische Situation des Komplexes verbessernden Abrundung des asymmetrischen elektrostatischen Potentials, welches die Metall-Valenzelektronen bei linearer bzw. ebener Koordination erfahren.

Im Molekül des 16e-Komplexes *trans*-Ir(Mes)(CO)(PPh₃)₂ bewegen sich die vier engsten Ir···H-Abstände mit 287 pm zu H(71) und 323 pm zu H(91) bzw. jeweils 310 pm zu den in Fig. 2 nicht wiedergegebenen *ortho*-Wasserstoffatomen H(126) und H(236) im Bereich eines geschätzten Van der Waals-Abstandes von ca. 300 pm [27]. Auch im *cis*-Isomer lässt sich die Entfernung der beiden *ortho*-ständigen Wasserstoffe H(132) und H(226) (in Fig. 1 nicht eingezeichnet) vom Zentralmetall mit 294 bzw. 313 pm als normale Van der Waals-Beziehung interpretieren. Der Abstand Ir···H(71) ist ebenfalls nur unwesentlich auf 273 pm verkürzt. Demgegenüber handelt es sich bei dem nur 244 pm betragenden Ir···H(91)-Kontakt u.W. um den kürzesten Abstand, der bisher für eine Platinmetall···H–C-Wechselwirkung bekannt geworden ist.

Da es sich nur um eine idealisierte Wasserstoff-Lage handelt, zögern wir, diese bemerkenswert geringe Entfernung bereits im Sinne einer sich ausbildenden M–H–C-Dreizentrenbeziehung zu deuten, die bei M···H–C-Abständen von 220 pm und darunter an Realität zu gewinnen scheint [60–63]. In Verbindung mit dem Befund, dass der *ortho*-Methylkohlenstoff C(9) ca. 12 pm aus der durch C(1)–C(6) festgelegten Arylebene zur Seite des Metalls hin herausragt und sich damit von den mit jeweils nur 2 pm Abweichung praktisch koplanar angeordneten Methylgruppen um C(7) und C(8) deutlich abhebt, werten wir den engen Ir···H(91)-Abstand aber als Indiz einer über die üblichen Van der Waals-Kontakte hinausgehenden stärkeren Wechselbeziehung elektrostatischer Natur [17,58], die möglicherweise zur kinetischen Stabilisierung des thermodynamisch nicht beständigen *cis*-Isomers [21,22] beiträgt.

Zur Einleitung der, wie eingangs angedeutet, an den *ortho*-Methylsubstitu-

enten bereitwillig ablaufenden intramolekularen Metallierungsreaktionen, die für das *cis*- und das *trans*-Isomer sowie für *ortho*-monosubstituierte Iridium-aryle typisch sind [23,24], genügt nach den Befunden an *trans*-Ir(Mes)(CO)-(PPh₃)₂ offenbar eine geometrisch passende Platzierung der in die Reaktion eingreifenden C—H-Bindung. Ähnlich wie bei *ortho*-Metallierungen von Phosphinliganden scheint eine gegenüber den üblichen Abständen von durchschnittlich 270 pm verkürzte Metall...H—C-Wechselwirkung nicht erforderlich zu sein.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln. Herrn Professor E. Weiss gilt unser Dank für die Überlassung des Diffraktometers.

Literatur

- 1 A. Pidcock, R.E. Richards und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1707.
- 2 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335 sowie zitierte Arbeiten.
- 3 Lj. Manojlovic-Muir und K.W. Muir, *Inorg. Chim. Acta*, 10 (1974) 47.
- 4 Lj. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und T. Solomun, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 265.
- 5 Ch.J. Cardin, D.J. Cardin, M.F. Lappert und K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 46.
- 6 P.B. Hitchcock, B. Jacobson und A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 2043.
- 7 M. Alleaume, A. Gulko, F.H. Herbstein, M. Kapon und R.E. Marsh, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 669.
- 8 K.D. Schramm, T.H. Tulip und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3183.
- 9 R. McWeeny, R. Mason und A.D.C. Towl, *Discuss. Faraday Soc.*, 47 (1969) 20.
- 10 R. Mason und A.D.C. Towl, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1601.
- 11 K.W. Muir und Mitarbeiter, zitiert in [17] und [19].
- 12 F.H. Allen und A. Pidcock, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2700.
- 13 G.G. Mather, A. Pidcock und G.J.N. Rapsey, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2095.
- 14 T.G. Appleton und M.A. Bennett, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 738.
- 15 K.D. Tau und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3574.
- 16 A. Pidcock, in C.A. McAuliffe (Herausg.), *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, MacMillan, London, 1973, S. 1.
- 17 R. Mason und D.W. Meek, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 195; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 183.
- 18 G.G. Christoph, P. Blum, W.-C. Liu, A. Elia und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 894.
- 19 G.G. Christoph und Y.B. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1422.
- 20 C.A. McAuliffe und W. Levason, *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979, S. 66.
- 21 L. Dahlenburg und R. Nast, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 127; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 110.
- 22 F. Mirzaei und L. Dahlenburg, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 325.
- 23 K. von Deuten und L. Dahlenburg, *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 222.
- 24 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, noch unveröffentlicht.
- 25 G. Sheldrick, *SHELX 76 — Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 26 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 99, 149.
- 27 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper International, New York, 2. Aufl. 1978, S. 232.
- 28 A. Clearfield, R. Gopal, I. Bernal, G.A. Moser und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2727.
- 29 M.R. Churchill und S. Bezman, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1418.
- 30 B.L. Haymore, zitiert in [31].
- 31 K.D. Schramm und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1231.
- 32 R. Brady, W.H. deCamp, G.R. Flynn, M.L. Schneider, J.D. Scott, L. Vaska und M.F. Werneke, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2669.
- 33 L.D. Brown, J.A. Ibers und A.R. Siedle, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3026.
- 34 R.J. Restivo, G. Ferguson, T.L. Kelly und C.V. Senoff, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 101.
- 35 M. Green, S.H. Taylor, J.J. Daly und F. Sanz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 361.
- 36 L. Dahlenburg und E. Arpac, noch unveröffentlicht.

- 37 P.B. Hitchcock, M. McPartlin und R. Mason, *Chem. Commun.*, (1969) 1637.
- 38 I.S. Kolomnikov, A.O. Gusev, T.S. Belopotapova, M.Kh. Grigoryan, T.V. Lysyak, Yu.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) C10.
- 39 M.J. Bennett und P.B. Donaldson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 655.
- 40 J.L. de Boer, D. Rogers, A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Chem. Commun.*, (1966) 756.
- 41 S.F. Watkins und L.F. Dahl, zitiert in [34].
- 42 R. Schlodder und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2870.
- 43 M.J. Doyle, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1494.
- 44 M.A. Bennett, G.B. Robertson, T.W. Turney und P.O. Whimp, *Chem. Commun.*, (1971) 762.
- 45 Z.G. Aliev, L.O. Atovmyan und V.I. Ponomarev, *Zh. Strukt. Khim.*, 14 (1973) 698.
- 46 Th.E. Nappier, Jr., D.W. Meek, R.M. Kirchner und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4194.
- 47 K.D. Tau, D.W. Meek, Th. Sorrell und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3454.
- 48 R.A. Jones, F. Mayor Real, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M.A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 511; (1981) 126.
- 49 D.R. Russell und P.A. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2222.
- 50 H.C. Clark und J.H. Tsai, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 515.
- 51 S.J. LaPlaca und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 778.
- 52 N.A. Bailey und R. Mason, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2594.
- 53 A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Chem. Commun.*, (1968) 1230.
- 54 K.W. Muir und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 440.
- 55 A. Immirzi und A. Musco, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, (1974) 400.
- 56 M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3322.
- 57 S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5850.
- 58 M.J. Bennett, P.B. Donaldson, P.B. Hitchcock und R. Mason, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) L 9.
- 59 Y.W. Yared, S.L. Miles, R. Bau und C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7076.
- 60 F.A. Cotton, T. La Cour und A.G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 754.
- 61 F.A. Cotton und V.W. Day, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, (1974) 415.
- 62 J.M. Williams, R.K. Brown, A.J. Shultz, G.D. Stucky und S.D. Ittel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7407.
- 63 A.J. Shultz, J.M. Williams, R.R. Schrock, G.A. Rupprecht und J.D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1593.
- 64 U. Behrens und L. Dahlenburg, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) 103 (gilt als 7. Mitteilung); 6. Mitteilung: K. von Deuten und L. Dahlenburg, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 421.