

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung

XIV*. Synthese von Ether-Phosphan-Komplexen des Iridiums und ihr Verhalten gegenüber Wasserstoff

Ekkehard Lindner* und Sonja Meyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
(Eingegangen den 8. Juli 1987)

Abstract

The cationic complex $[(\text{COD})\text{Ir}(\overline{\text{P}}\text{O})][\text{BF}_4]$ (**3**) is formed upon addition of AgBF_4 on the iridium complex $(\text{COD})\text{IrCl}(\text{P}\sim\text{O})$ (**2**) ($\text{P}\sim\text{O} = \text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) with Cl^- abstraction and subsequent occupation by the ether oxygen atom of the empty coordination site. **2** is obtained from the reaction of $[\mu\text{-ClIr}(\text{COD})]_2$ (**1**) with the P,O ligand $\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. In the presence of H_2 and $\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ the reactive Ir–O bond in **3** is cleaved with formation of the *cis*-dihydrido-iridium complex, $\text{H}_2\text{Ir}(\text{COD})(\text{P}\sim\text{O})_2$ (**4**). Reaction of $[\mu\text{-ClIr}(\text{COE})_2]_2$ (**5**) with $\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ leads to the *trans*-dihydrido-iridium complex $\text{H}_2\text{IrCl}(\overline{\text{P}}\text{O})(\text{P}\sim\text{O})$ (**6**) during which COE is partially dehydrogenated to COD (COD = cyclooctadiene; COE = cyclooctene).

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von AgBF_4 auf den Iridium-Komplex $(\text{COD})\text{IrCl}(\text{P}\sim\text{O})$ (**2**), den man aus $[\mu\text{-ClIr}(\text{COD})]_2$ (**1**) und dem P,O-Liganden $\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$ erhält, bildet sich unter Cl^- -Abstraktion und Besetzung der Koordinationslücke durch das Ethersauerstoffatom, der kationische Komplex $[(\text{COD})\text{Ir}(\overline{\text{P}}\text{O})][\text{BF}_4]$ (**3**). In Gegenwart von H_2 und $\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ öffnet sich in **3** die reaktive Ir–O-Bindung, wobei der *cis*-Dihydrido-iridium-Komplex $\text{H}_2\text{Ir}(\text{COD})(\text{P}\sim\text{O})_2$ (**4**) entsteht. Die Reaktion von $[\mu\text{-ClIr}(\text{COE})_2]_2$ (**5**) mit $\text{cyclo}-(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ führt zum *trans*-Dihydrido-iridium-Komplex $\text{H}_2\text{IrCl}(\overline{\text{P}}\text{O})(\text{P}\sim\text{O})$ (**6**), wobei COE teilweise zu COD dehydriert wird; COD = Cyclooctadien; COE = Cycloocten).

* Für XIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

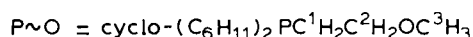
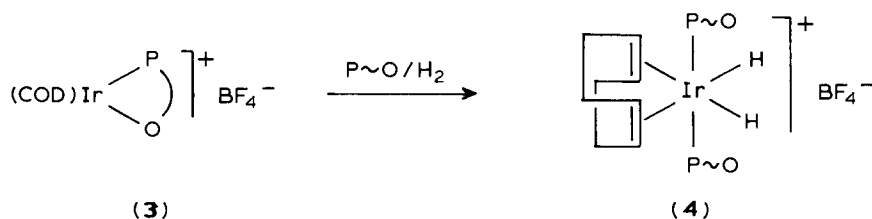
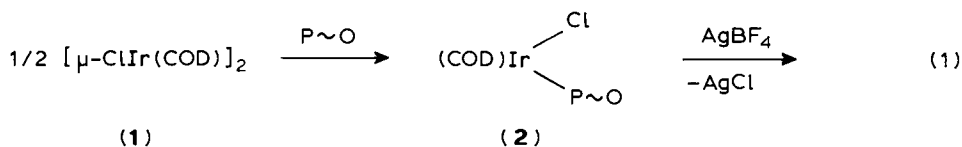
Iridium(I)-Komplexe spielen, aufgrund ihrer Neigung reversibel mit Wasserstoff zu reagieren, eine bedeutende Rolle bei der Alkenhydrierung [2]. Auch bei der Hydroformylierung von Alkenen zu Aldehyden [3] und Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure [4] fanden Iridium(I)-Verbindungen bereits mehrfach Verwendung. Eine wesentliche Voraussetzung für die katalytische Wirksamkeit von Übergangsmetall-Komplexen ist deren Fähigkeit, Substrate oxidativ zu addieren und nach der Abreaktion wieder reduktiv zu eliminieren. Als in dieser Hinsicht besonders erfolgreich erwiesen sich in der Hydrocarbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd und der Hydrierung von Acetaldehyd zu Ethanol mehrzählige, stark basische Phosphanliganden, die als weiteres Donoratom Sauerstoff in offenkettigen oder cyclischen Etherresten gebunden enthalten [5,6]. Die unterschiedliche Donorstärke beider Heteroatome bewirkt einerseits über den Phosphor einen festen Kontakt der Liganden zum Metallzentrum, andererseits werden durch labile Metall-Sauerstoff-Bindungen während der katalytischen Teilschritte reversibel freie Koordinationsstellen geschaffen. Dieser "Auf- und Zuklapp-Mechanismus" konnte an katalyserelevanten Cobalt-, Rhodium- und Ruthenium-Komplexen nachgewiesen werden [7–9]. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit neuartigen Ether-Phosphan-Komplexen des Iridiums und deren Verhalten gegenüber Wasserstoff.

Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung von $\text{cyclo-(C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ [6] auf $[\mu\text{-ClIr(COD)}]_2$ (**1**) in Dichlormethan/n-Hexan gelangt man unter Spaltung der Chlorbrücken zum einkernigen Iridium-Komplex **2**. Aus diesem lässt sich mit AgBF_4 bei 20°C in Dichlormethan das Cl^- -Ion abstrahieren (Gl. 1), wobei die freigewordene Koordinationslücke durch den Sauerstoff des Etherrestes besetzt wird [8]. Der orangefarbene Komplex **2** löst sich leicht in allen organischen Solventien, goldgelbes **3** dagegen nur in polaren Mitteln. Den Iridium-Sauerstoff-Kontakt in **3** erkennt man an einer deutlichen Tieffeldverschiebung [10,11] des Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1) im Vergleich zu **2** oder zum freien Liganden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von **3** wirkt sich diese Bindung in einer Verschiebung der Singulets der sauerstoffbenachbarten Kohlenstoffatome C(2) und C(3) nach tieferem Feld aus, da sie durch Übertragung von Elektronendichte vom Sauerstoff zum Iridium stark entschirmt werden [12]. Einen dritten Beweis für das Vorliegen einer Ir-O-Bindung in **3** liefert das IR-Spektrum. Die Absorption der antisymmetrischen C_2O -Valenzschwingung ist gegenüber dem nicht komplexierten Etherrest um ca. 30 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1).

Leitet man durch eine Dichlormethan-Lösung von **3** bei Anwesenheit von $\text{cyclo-(C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ molekularen Wasserstoff, so entsteht bei -40°C unter oxidativer Addition von letzterem und Spaltung der in Lösung labilen Ir-O-Bindung der farblose, in polaren organischen Solventien leicht lösliche, pseudo-oktaedrisch konfigurierte *cis*-Dihydridoiridium(III)-Komplex **4**.

Die beiden *cis*-ständigen Wasserstoffatome in **4** führen im ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , -50°C) bei $\delta -14.31$ zu einem Triplett mit einer $^2J(\text{PH})$ -Kopplung von 13 Hz [13]. Aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergibt sich die Äquivalenz beider P,O-Liganden in **4** (vgl. Tab. 1), da nur ein Singulett auftritt. Im Bereich der



antisymmetrischen und symmetrischen IrH₂-Valenzschwingungen treten im IR-Spektrum von **4** (vgl. Tab. 1) zwei Banden mittlerer bis schwacher Intensität auf [14].

Ein ganz anderes Reaktionsverhalten gegenüber cyclo-(C₆H₁₁)₂PCH₂CH₂OCH₃ im Vergleich zu **1** zeigt der Iridium-Komplex [μ-ClIr(COE)₂]₂ (**5**). Hier macht sich die Affinität des Iridiums zum Wasserstoff besonders bemerkbar. Bei 20 °C in Aceton werden nicht nur die Chlorbrücken geöffnet, sondern es erfolgt auch Eliminierung von COE und COD (Gl. 2). Die Hälfte des komplexgebundenen

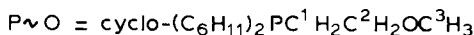
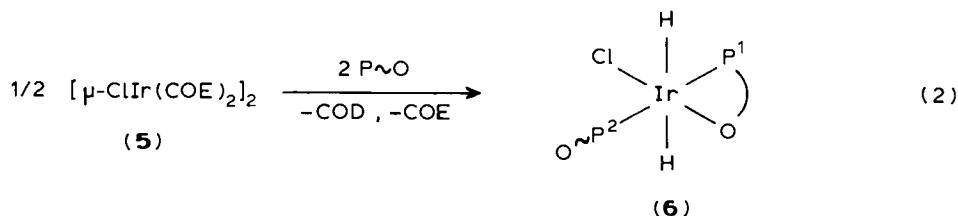


Tabelle 1

³¹P{¹H}-NMR-Signale (δ in ppm) und einige charakteristische IR-Schwingungen (ν in cm⁻¹)

	δ	ν _{as} (C ₂ O) ^a	ν(IrH ₂) ^a	ν(IrCl) ^b
P~O	-11.1 ^c	1114sst		
2	9.6 ^d	1107st		298st
3	40.2 ^e	1083m		
4	-5.9 ^{c,f}	1102st	2217s-m 2239s	
6	20.0 ^{c,g} -2.8 ^{c,g}	1113s 1065st	2168m	264m

^a In KBr. ^b In Polyethylen. ^c In CH₂Cl₂. ^d In n-Hexan. ^e In Aceton. ^f Bei -50 °C. ^g (d, ²J(P¹P²) 338 Hz).

Cyclooctens wurde durch das Iridium glatt zu Cyclooctadien dehydriert, der Wasserstoff taucht im farblosen, in polaren Mitteln leicht löslichen Komplex **6** wieder auf, in dem er sich in *trans*-Position befindet. Ähnliche Phänomene sind bereits vor einiger Zeit von Crabtree et al. [15,16] an $[\text{IrH}_2\text{S}_2\text{L}_2]^+$ -Komplexen (S = Solvens, L = Phosphanligand) beobachtet worden, die in der Lage sind COE, Cyclopenten oder [2.2.2]Bicycloocten zu hydrieren und zu dehydrieren. Während in diesen Fällen die durch Dehydrierung entstandenen cyclo-Alkadien-Liganden η^4 an das Metallzentrum gebunden sind, wird in **6** die entstehende Koordinationslücke durch den Sauerstoff eines der beiden P,O-Liganden besetzt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** (in CD_2Cl_2 , -50°C) beobachtet man ein Dublett von Dubletts bei $\delta -23.6$ mit den Wechselwirkungskonstanten $^2J(\text{P}^1\text{H})$ 17 und $^2J(\text{P}^2\text{H})$ 13 Hz. Jeweils zu einem Dublett aufgespalten sind die beiden Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6**, wobei die Grösse der Kopplungskonstanten eindeutig auf *trans*-Anordnung der P,O-Liganden hindeutet (vgl. Tab. 1). Als mittelstarke Absorption erscheint die antisymmetrische IrH_2 -Valenzschwingung im IR-Spektrum von **6**. Im MIR-Bereich erkennt man deutlich zwei Banden unterschiedlicher Lage. Während die höherfrequente dem nicht sauerstoffkoordinierten P,O-Liganden entspricht, ist für die nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene Absorption der zusätzlich über den Sauerstoff gebundene Ether-Phosphan-Ligand verantwortlich (vgl. Tab. 1).

Die beschriebenen Iridium-Komplexe **3**, **4** und **6** besitzen aufgrund ihrer Fähigkeit, leicht Koordinationsstellen zur Verfügung zu stellen und diese bei Bedarf durch die Donorfähigkeit der Ethersauerstoffatome der P,O-Liganden wieder zu besetzen, gute Voraussetzungen für einen katalytischen Einsatz bei Hydrierprozessen. Ähnliche Iridium-Verbindungen (jedoch nur mit einfachen tertiären Phosphanliganden) wurden bereits mit Erfolg bei Hydrier-, Dehydrier- und Isomerisierungsreaktionen eingesetzt [17–21]. Auch im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Methanolhydrocarbonylierung bilden sie eine interessante Alternative zu den bereits von uns modifizierten hydrierfähigen Ether-Phosphan-Ruthenium-Komplexen [22].

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. Ether wurde frisch über LiAlH_4 destilliert. Wasserstoff wurde zur Trocknung durch zwei Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff geleitet.

Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)*fdicyclohexyl*(2-methoxyethyl)phosphan*iridium*(I) (**2**)

Zu einer Lösung von 134.3 mg (0.2 mmol) **1** in 5 ml CH_2Cl_2 /5 ml n-Hexan werden bei 20°C 102.4 mg (0.4 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 getropft und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. **2** fällt beim Einengen der Lösung im Vakuum aus und wird anschliessend filtriert (P4). Man kristallisiert aus 1 ml CH_2Cl_2 /3 ml n-Hexan bei -30°C um und trocknet im Vakuum. Ausbeute 100.6 mg (85%). Schmp. 115°C . ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 4.99–4.22 (m, COD), 3.76–3.46 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.34 (s, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.27–3.12 (m, COD), 2.20–1.25 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, COD). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 90.70 (d, $^2J(\text{PC})$ 13.2 Hz, COD), 66.73 (s, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 58.46 (s,

$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 51.03 (s, COD), 34.45–16.74 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, COD). (Gef.: C, 45.90; H, 6.99; Cl, 5.98; Ir, 33.67; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{35}Cl , ^{193}Ir), 592. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClIrOP}$ ber.: C, 46.65; H, 6.98; Cl, 5.99; Ir, 32.45%; Molmasse, 592.21).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]iridium(I)-tetrafluorborat (3)

100 mg (0.169 mmol) **2** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und hierzu eine Lösung von 32.9 mg (0.169 mmol) AgBF_4 in 3 ml Diethylether getropft. Ausgefallenes AgCl wird über Seesand (P4) abfiltriert. Das Filtrat wird auf -40°C abgekühlt und langsam mit 100 ml Ether und 50 ml n-Pentan versetzt, wobei **3** ausfällt. Nach Abfiltrieren (P3) des goldgelben Niederschlags wird dieser mit je 5 ml Ether und n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 78.3 mg (72%). Zers.-P. $78-83^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 5.03–4.28 (m, COD), 4.19 (dt, $^3J(\text{PH})$ 16.4, $^3J(\text{H}^1\text{H}^2)$ 6.8 Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.94 (s, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.81–3.58 (m, COD), 2.28–1.24 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, COD). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 94.02 (d, $^2J(\text{PC})$ 11.2 Hz, COD), 84.30 (s, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 65.75 (s, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 50.69 (s, COD), 34.80–19.33 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, COD). IR (KBr, cm^{-1}): 1055st (BF_4). (Gef.: C, 42.88; H, 6.53; F, 11.81; Ir, 28.21; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{193}Ir), 557 [$\text{Ir}(\text{COD})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$]. $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{IrOP}$ ber.: C, 42.93; H 6.42; F, 11.81; Ir, 29.87%; Molmasse, 643.56).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan]-cis-dihydrido-iridium(III)-tetrafluorborat (4)

Durch eine Lösung von 64.3 mg (0.1 mmol) **3** und 25.6 mg (0.1 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ in 5 ml Dichlormethan leitet man bei -40°C einen langsamen H_2 -Strom. Nach ca. 10 min schlägt die Farbe von rot nach hellgelb um. Zur Vertreibung überschüssigen Wasserstoffs wird 5 min ein Ar-Strom durch die Lösung geleitet. **4** fällt man mit 50 ml Diethylether, filtriert (P4), wäscht den Niederschlag zweimal mit je 5 ml Ether und trocknet ihn im Vakuum. Ausbeute 71.3 mg (79%). Zers.-P. $96-100^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -50°C): δ (ppm) 4.55–4.16 (m, COD), 3.73–3.19 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.35 (s, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 2.75–1.12 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, COD), -14.31 (t, $^2J(\text{PH})$ 13.2 Hz, IrH_2). IR (KBr, cm^{-1}) 1057st (BF_4). (Gef.: C, 49.95; H, 8.15; Ir, 20.54; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{193}Ir), 815 [$\text{IrH}_2(\text{COD})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_2^+$]. $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{BF}_4\text{IrO}_2\text{P}_2$ ber.: C, 50.60; H, 8.05; Ir, 21.31%; Molmasse, 901.94).

a-Chloro-fb,d-bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P;P]-ce-dihydrido-iridium(III) (6)

160 mg (0.18 mmol) **5** werden in 4 ml Aceton suspendiert. Dazu gibt man eine Lösung von 183 mg (0.71 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ in 4 ml Aceton. Aus der orangefarbenen Lösung fällt nach ca. 30 min **6** aus. Man filtriert ab (P4), wäscht mit 5 ml n-Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute 190 mg (71%). Zers.-P. $101-106^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.96–3.34 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 2.19–1.03 (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), -23.6 (dd, $^2J(\text{P}^1\text{H})$ 16.8, $^2J(\text{P}^2\text{H})$ 13.3 Hz; IrH_2). (Gef.: C, 49.45; H, 8.10; Ir, 25.08; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{35}Cl , ^{193}Ir), 740 [$M-2$] $^+$). $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{ClIrO}_2\text{P}_2$ ber.: C, 48.58; H, 8.15; Ir, 25.89%; Molmasse, 742.41).

Massen-, IR-, NMR-Spektren und Mikroelementaranalysen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-Spektrometer Bruker IFS 113c. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (80.00, 20.11 bzw. 32.39 und 80.13, 20.15 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85% Phosphorsäure/ D_2O oder 85% Phosphorsäure/Aceton- d_6). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Model 1104 und 1106 sowie Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Degussa sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsverbindungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, U. Schober und M. Stängle, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) C13.
- 2 R.S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, D. Reidel Publishing Company Dordrecht, Boston, Lancaster, 1985, S. 54.
- 3 P. Haynes, L.H. Slauch und J.F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 365.
- 4 F.E. Paulik und J.F. Roth, *Chem. Commun.*, (1968) 1578.
- 5 E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C37.
- 6 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 7 E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz und P. Wegner, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 8 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 9 E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 11 E. Lindner und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C47.
- 12 E. Lindner, H.A. Mayer und P. Wegner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2616.
- 13 R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan und G.E. Morris, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 183.
- 14 R.H. Crabtree, G.G. Hlatky, C.P. Parnell, B.E. Segmüller und R.J. Uriate, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 354.
- 15 R.H. Crabtree, M.F. Mellea, J.M. Mihelcic und J.M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 107.
- 16 R.H. Crabtree, P.C. Demou, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.A. Parnell, J.M. Quirk und G.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6994.
- 17 R.S. Coffey, *Chem. Commun.*, (1967) 923.
- 18 H. van Gaal, H.G.A.M. Cuppers und A. van der Ent, *Chem. Commun.*, (1970) 1694.
- 19 W. Strohmeier, H. Steigerwald und M. Lukas, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 135.
- 20 D. Baudry, M. Ephritikhine und H. Felkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 694.
- 21 R.H. Crabtree, C.P. Parnell und J. Uriate, *Organometallics*, 6 (1987) 696.
- 22 E. Lindner und U. Schober, *Inorg. Chem.*, im Druck.