

## Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

### IV \*. Zur Reaktivität der Verbindungen

### $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ gegenüber $RhCl(PPr_3^i)_2$ und $CuCl$ . Synthese neuartiger homo- und heteronuklearer vinyl- und vinyliden-verbrückter Zweikernkomplexe \*\*

H. Werner\*, J. Wolf,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

G. Müller \*\*\* und C. Krüger

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. September 1987)

#### Abstract

$C_5H_5Rh(=C=CH_2)L$  (I) reacts with the coordinatively unsaturated compound  $RhClL_2$  ( $L = PPr_3^i$ ) by addition to the C=C double bond to give the dinuclear complex  $C_5H_5(L)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-C=CH_2)RhClL_2$  (IV). The reaction of IV with  $NaC_5H_5$  leads to the formation of the compound  $C_5H_5(L)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-C=CH_2)Rh(L)C_5H_5$  (V) which on protonation with  $HBF_4$  in ether gives the vinyl-bridged complex  $[C_5H_5(L)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH=CH_2)Rh(L)C_5H_5]PF_6$  (VI). Reaction of IV in benzene at  $50^\circ C$  affords the dinuclear compound  $C_5H_5Rh(\mu-H)(\mu-\eta^1, \eta^2-C(CH_3)=CHCH(CH_3)PPr_2^i)RhCl(L)$  (VII) in which the two rhodium centres are bridged by a hydride ligand and a  $RhPC_3$  metallacycle. The reaction of  $C_5H_5Rh(=C=CHR)L$  (II:  $R = Me$ ; III:  $R = Ph$ ) with  $RhClL_2$  gives the corresponding dinuclear complexes  $C_5H_5Rh(\mu-H)(\mu-\eta^1, \eta^2-C(CH_2R)=CHCH(CH_3)PPr_2^i)RhCl(L)$  (VIII, IX). The structure of IX has been determined by X-ray crystallography. The reaction of I–III with  $CuCl$  gives the heterometallic dinuclear complexes  $C_5H_5(L)Rh(\mu-C=CHR)CuCl$  (XI–XIII) in which only the  $\alpha$ -carbon atom of the vinylidene unit bridges the two metal atoms. For XI the monomeric and also a dimeric (possibly polymeric) form (XIV) have been isolated. Both compounds, XI as well as XIV, react with  $NaC_5H_5$  to produce  $C_5H_5(L)Rh(\mu-C=CH_2)CuC_5H_5$  (XV).

\* Für III. Mitteilung siehe Ref. 3b.

\*\* Dedicated to Professor Sir Jack Lewis on the occasion of his 60th birthday.

\*\*\* Gegenwärtige Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

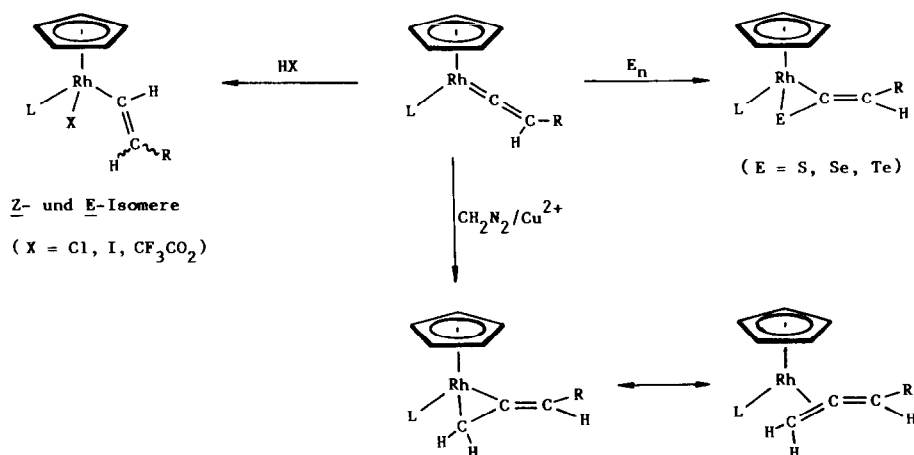
### Zusammenfassung

$C_5H_5Rh(=C=CH_2)L$  (I) reagiert mit der koordinativ ungesättigten Verbindung  $RhCIL_2$  ( $L = PPr_3^1$ ) unter Addition an der C=C-Doppelbindung und Bildung des Zweikernkomplexes  $C_5H_5(L)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-C=CH_2)RhCIL_2$  (IV). Die Reaktion von IV mit  $NaC_5H_5$  führt zu der Verbindung  $C_5H_5(L)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-C=CH_2)Rh(L)C_5H_5$  (V), deren Protonierung mit  $HBF_4$  in Ether den Vinyl-verbrückten Komplex  $[C_5H_5(L)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH=CH_2)Rh(L)C_5H_5]PF_6$  (VI) ergibt. Bei der Umsetzung von IV in Benzol bei  $50^\circ C$  bildet sich die Zweikernverbindung  $C_5H_5Rh(\mu-H)(\mu-\eta^1, \eta^2-C(CH_3)=CHCH(CH_3)PPr_2^1)RhCl(L)$  (VII), in der ein Hydridligand und ein metallocyclischer  $RhPC_3$ -Ring die beiden Rhodiumatome verbrückt. Aus  $C_5H_5Rh(=C=CHR)L$  (II: R = Me; III: R = Ph) und  $RhCIL_2$  werden die entsprechenden Zweikernkomplexe  $C_5H_5Rh(\mu-H)(\mu-\eta^1, \eta^2-C(CH_2R)=CHCH(CH_3)-PPr_2^1)RhCl(L)$  (VIII, IX) erhalten. Die Molekülstruktur von IX wurde röntgenographisch bestimmt. Bei der Reaktion von I–III mit  $CuCl$  entstehen die heterometallischen Zweikernkomplexe  $C_5H_5(L)Rh(\mu-C=CHR)CuCl$  (XI–XIII), in welchen nur das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Vinylideneinheit die zwei Metallatome verbrückt. Von XI wurde neben der monomeren auch eine dimere (möglicherweise polymere) Form (XIV) isoliert. Sowohl XI als auch XIV reagieren mit  $NaC_5H_5$  zu der Verbindung  $C_5H_5(L)Rh(\mu-C=CH_2)CuC_5H_5$  (XV).

Die von uns vor einigen Jahren auf relativ einfachem Wege synthetisierten Vinyliden-Rhodiumkomplexe  $C_5H_5Rh(=C=CHR)L$  (R = H, Me, Ph;  $L = PPr_3^1$ ) [1] enthalten ein Allen-artiges, kumuliertes Doppelbindungssystem, das sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auszeichnet. Wie in Schema 1 dokumentiert, reagieren die Verbindungen I–III mit Brönsted-Säuren, Schwefel, Selen und Tellur sowie mit Diazomethan ausschliesslich unter Angriff des Elektrophils an der  $Rh=C$ -Doppelbindung, so dass auf diese Weise neuartige Vinyl- [2], Chalcogenoketen- [3] und Allen-Rhodiumkomplexe [3] entstehen. Selbst bei Verwendung eines grösseren Überschusses an  $CH_2N_2$  ist keine  $CH_2$ -Addition an die C=C-Bindung des Metalla-Allensystems nachweisbar.

Nachdem in jüngster Zeit von verschiedenen Arbeitskreisen über die Darstellung von Rhodium-Zweikernkomplexen mit verbrückenden Vinylidenliganden berichtet wurde [4–7], interessierte es uns zu erfahren, ob ausgehend von I–III und einer Verbindung des Typs  $C_5H_5Rh(CO)L'$  oder  $C_5H_5Rh(C_2H_4)L'$ , die als Vorstufe für ein 16-Elektronen-Fragment  $[C_5H_5RhL']$  dienen könnte, die Synthese entsprechender Zweikernkomplexe  $[C_5H_5(L)Rh](\mu-C=CHR)[Rh(L')C_5H_5]$  gelingt. Ein solcher Weg war in den oben erwähnten Arbeiten [4–7] noch nicht besprochen worden. Im Fall von Mangan als Zentralatom hatten Antonova, Kolobova und Mitarbeiter [8] sowie Berke [9] jedoch gezeigt, dass die Darstellung von Zweikernverbindungen der Zusammensetzung  $[C_5H_5(CO)_2Mn]_2(\mu-C=CHR)$  aus  $C_5H_5Mn(=C=CHR)(CO)_2$  und  $C_5H_5Mn(CO)_2S$  (S = THF oder  $OEt_2$ ) möglich ist. Auf gleiche Weise wurden in jüngster Zeit auch Vinyliden-verbrückte (Mn–Re)-, (Mn–Fe)- und (Mn–Pt)-Komplexe synthetisiert [10,11].

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ist die Reaktivität der einkernigen Rhodiumverbindungen I–III gegenüber koordinativ ungesättigten Teilchen, die sperrige Phosphanliganden wie  $PPr_3^1$  enthalten, unterschiedlich zu derjenigen von  $C_5H_5Mn$ -



Schema 1. L =  $\text{PPR}_3$ ; R = H, Me, Ph.

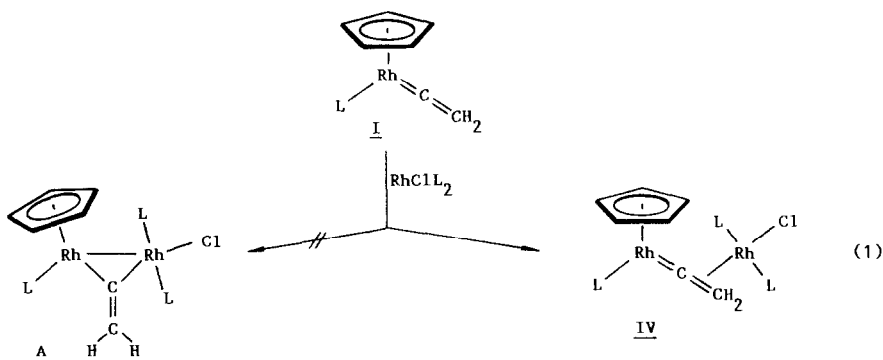
$(=\text{C}=\text{CHR})(\text{CO})_2$  gegenüber  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  etc. Wir berichten nachfolgend über die Synthese neuartiger Vinyliden-verbrückter Rhodium-Zweikernkomplexe, in denen nicht die  $\text{Rh}=\text{C}$ - sondern die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung die Brücke zwischen den Metallzentren bildet, und weisen auf eine sehr bereitwillig erfolgende, vom Bruch zweier  $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe begleiteten Umlagerungsreaktion hin. Ausserdem stellen wir die ersten Kupfer-Rhodium-Zweikernverbindungen mit Vinyliden-Brückenliganden vor. Über erste Ergebnisse dieser Studie ist bereits eine Kurzmittteilung erschienen [12].

### Synthese und Reaktionen zweikerniger Rhodiumkomplexe mit $\mu\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-C}=\text{CH}_2$ - und $\mu\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2$ -Brückenliganden

Die Darstellung der ursprünglich als Zielmoleküle betrachteten Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}](\mu\text{-C}=\text{CHR})[\text{Rh}(\text{L}')\text{C}_5\text{H}_5]$  durch Umsetzung von I–III und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$  oder  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$  gelang nicht. Bei Raumtemperatur findet in Benzol keine Reaktion statt, während beim Erwärmen auf  $70^\circ\text{C}$  oder bei UV-Bestrahlung Zersetzung eintritt.

Aufgrund dieses Misserfolges wurde eine zweistufige Synthese versucht. Es war beabsichtigt, an die  $\text{Rh}=\text{C}$ -Doppelbindung der Ausgangskomplexe I–III zuerst das in Substanz fassbare 14-Elektronen-Teilchen  $\text{RhClL}_2$  [13] zu koordinieren und durch Umsetzung der Zwischenstufe  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}](\mu\text{-C}=\text{CHR})[\text{RhClL}_2]$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  die Zielmoleküle zu erhalten. Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass die Verbindung  $\text{RhClL}_2$  sehr bereitwillig mit Olefinen [14] und Alkinen [15,16] reagiert und quadratisch-planare Komplexe *trans*- $[\text{RhClL}_2\text{L}']$  bildet.

Die Reaktion von I mit einer äquimolaren Menge  $\text{RhClL}_2$  verläuft sehr rasch und ergibt einen orangefarbenen kristallinen Feststoff, der die erwartete analytische Zusammensetzung besitzt. Wie die NMR-Daten belegen, ist das  $\text{RhClL}_2$ -Fragment jedoch nicht an die  $\text{Rh}=\text{C}$ -, sondern überraschenderweise an die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung koordiniert. Das nach Gl.1 erhaltene Produkt IV ist also eine Verbindung des Vaska-Typs. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von IV (für nähere Angaben siehe Exp.Teil)

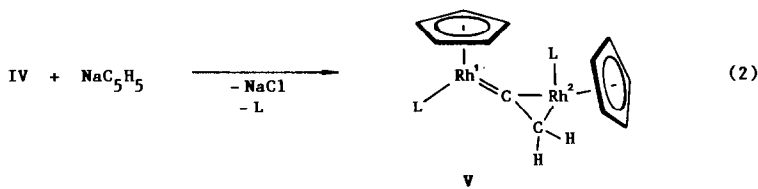


zeigt zwei Signale, die durch RhP-Kopplung zu Dubletts aufgespalten sind. Sie entsprechen dem Phosphoratom des  $C_5H_5(L)Rh$ - und den beiden Phosphoratomen des  $RhClL_2$ -Fragments; letztere sind also offensichtlich magnetisch äquivalent. Damit ist ein Aufbau gemäss A (wie er ursprünglich vermutet wurde) ausgeschlossen; in diesem Fall würden drei magnetisch unterschiedliche  $^{31}P$ -Kerne vorliegen, die mit beiden Rhodiumatomen koppeln sollten.

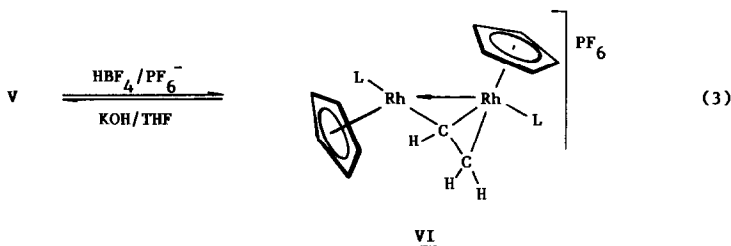
Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von IV zeigt zwei Signalgruppen für die Methylprotonen der Triisopropylphosphan-Liganden. Für die  $PCH_3$ -Protonen der  $C_5H_5(L)Rh$ -Einheit resultiert ein Dublett-von-Dubletts, d.h. dass die Methylgruppen dieses Phosphans enantiotop sind und durch die Atome Rh, P sowie den Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings eine Symmetrieebene geht. Die diastereotopen  $CH_3$ -Gruppen der Phosphanliganden des  $RhClL_2$ -Fragments ergeben im Gegensatz dazu zwei Dubletts-von-virtuellen Triplets, wie es für Komplexe des Typs  $trans-[RhClL'(PPR_3)_2]$  typisch ist [15]. In Übereinstimmung mit dem in Gl.1 gezeigten Strukturvorschlag steht weiterhin der Befund, dass für die Methylenprotonen der  $C=CH_2$ -Gruppe nur ein Signal, und zwar bei relativ hohem Feld ( $\delta$  0.74 ppm), zu beobachten ist. Beim Vorliegen einer  $\mu, \eta^1-C=CH_2$ Brücke zwischen zwei unterschiedlichen Bindungspartnern sollten zwei Signale im Bereich von ca. 4–6 ppm auftreten [17]. Die NMR-Daten lassen keine Entscheidung darüber zu, ob der  $RhClL_2$ -Teil des Komplexes *cis*- oder *trans*-ständig zum  $C_5H_5$ -Ring steht, doch dürfte aufgrund des Raumbedarfs der Triisopropylphosphan-Liganden der in Gl.1 skizzierte und durch Molekülmodelle wahrscheinlich gemachte Aufbau zutreffen.

Die Verbindung IV reagiert mit  $NaC_5H_5$  in THF bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zu dem Zweikernkomplex V (siehe Gl.2), der mit nahezu quantitativer Ausbeute in Form roter, luftempfindlicher Kristalle isoliert wird. Die NMR-Daten bestätigen, dass auch in diesem Fall das durch den  $Cl/C_5H_5$ -Austausch gebildete  $Rh(L)C_5H_5$ -Fragment an die  $C=C$ -Bindung des Vinyliden-Restes koordiniert ist. Strukturbeweisend sind (1) das Auftreten von zwei Dubletts mit ähnlicher chemischer Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum, (2) die Beobachtung von zwei Signalen für die Cyclopentadienylprotonen im  $^1H$ -NMR, (3) die Lage der Signale der  $C=CH_2$ -Protonen bei relativ hohem Feld ( $\delta$  0.31 und 1.41 ppm), und (4) der gegenüber I nahezu unveränderte Wert der chemischen Verschiebung des Signals des Vinyliden- $C_\alpha$ -Atoms im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum [I:  $\delta(C_\alpha)$  311.41 ppm; V:  $\delta(C_\alpha)$  310.37 ppm]. Gerade das zuletzt genannte Resultat ist als Bestätigung dafür zu werten, dass in der Einkern- und der Zweikern-Verbindung sehr ähnliche Bin-

ungsverhältnisse zwischen dem Metallatom Rh(1) und dem Vinyliden-Liganden vorliegen.



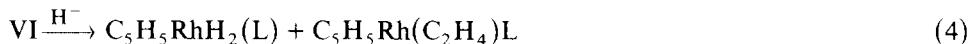
Die in der Einleitung hervorgehobene Bereitschaft von I, mit Elektrophilen zu reagieren, ist zumindest teilweise auch noch in dem Zweikernkomplex V vorhanden. So führt die Reaktion mit  $\text{HBF}_4$  in Ether zu einem salzartigen Produkt, dem nach Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  die in Gl.3 angegebene Zusammensetzung zukommt. Aufgrund der vorliegenden Beobachtungen lässt sich nicht entscheiden, ob der Angriff des Protons an der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von V oder, wie im Fall zahlreicher einkerniger Verbindungen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhLL}'$  [18], direkt am Metall erfolgt. Die Protonierung ist reversibel, d.h. bei Einwirkung von KOH auf eine THF-Lösung von VI bildet sich der Neutralkomplex V quantitativ zurück.



Die Verbindung VI, die in Lösung nur bei Temperaturen unterhalb  $0^\circ\text{C}$  stabil ist, kristallisiert in dunklen, oxidationsempfindlichen Nadeln. Das Vorliegen der  $\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2$ -Brücke zwischen den beiden Rhodiumatomen belegen die bei  $\delta$  11.01 und 3.60 ppm erscheinenden Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die dem Methin- und einem der beiden Methylenprotonen zuzuordnen sind. Sehr ähnliche Werte der chemischen Verschiebung ( $\delta$  11.85 und 3.75 ppm) fanden Green et al. [4] für die Vinylprotonen des  $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Brückenliganden in der mit VI vergleichbaren Verbindung  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2)(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{CO})\text{C}_9\text{H}_7]\text{BF}_4$ , die bei der Protonierung von  $[\text{C}_9\text{H}_7(\text{CO})\text{Rh}]_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)$  mit  $\text{HBF}_4$  entsteht. Die Umsetzung von V mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  liefert erstaunlicherweise keinen vinylverbrückten Zweikernkomplex, sondern führt zu einem Produktgemisch unbekannter Zusammensetzung.

Der Wunsch, ausgehend von VI durch Addition eines Hydrids an das  $\beta$ -C-Atom des  $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Liganden einen Methylcarben-Komplex der Zusammensetzung  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}]_2(\mu\text{-CHCH}_3)$  zu erhalten, erfüllte sich nicht. Knox und Mitarbeiter hatten kürzlich gezeigt, dass die zweikernigen Kationen  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{M}]_2(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CR}=\text{CHR}')(\mu\text{-CO})\}^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) durch Umsetzung mit  $\text{NaBH}_4$  in entsprechende verbrückte Carben-Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{M}]_2(\mu\text{-C}(\text{R})\text{CH}_2\text{R}')(\mu\text{-CO})$  überführt werden können [19]. Der Komplex VI reagiert im Gegensatz dazu mit Hydrid-Donoren wie z.B.  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$  (Red-al) unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung und Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{L})$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ . Beide Verbindungen wurden bereits früher in unserem Arbeits-

kreis dargestellt [13,20]. Wir nehmen an, dass die in Gl.4 angegebene Reaktion über eine Zwischenstufe des Typs  $[C_5H_5(L)HRh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH=CH_2)Rh(L)C_5H_5]$  verläuft, die nach Wanderung des Wasserstoffatoms vom Metall zum Vinyl-Liganden den Ethylen-Komplex ergibt. Das verbleibende  $[C_5H_5(L)Rh]$ -Fragment dürfte sich durch Aufnahme eines  $H_2$ -Moleküls stabilisieren, wobei als Quelle für den Wasserstoff vermutlich der Hydrid-Donor und ein Proton des Lösungsmittels fungiert.



### Rhodium-Zweikernkomplexe mit metallacyclischer $RhPC_3$ -Brücke

Der nach Gl.1 hergestellte Zweikernkomplex mit  $\eta^1, \eta^2-C=CH_2$ -Brücke ist in fester Form stabil, wandelt sich jedoch in Benzol bei Raumtemperatur in einigen Tagen, bei  $50^\circ C$  in 2–3 h unter Abspaltung eines Triisopropylphosphan-Liganden in ein Produkt um, das laut  $^1H$ -NMR-Spektrum eine Hydrid-Brücke enthält. Die Verbindung VII (siehe Gl.5) konnte zwar nicht analysenrein isoliert werden, doch steht ihre Zusammensetzung aufgrund des Massenspektrums und der NMR-Daten (siehe Tab. 1) ausser Zweifel.

Die zu VII analogen Methyl- und Phenyl-Derivate VIII und IX, die in analytisch reiner Form als ockerfarbene bzw. orangefarbene, kristalline Feststoffe isoliert wurden, entstehen beim Erwärmen benzolischer Lösungen von II bzw. III und  $RhClL_2$  auf  $50^\circ C$  in ca. 60%iger Ausbeute. Wir nehmen an, dass auch hierbei eine Zwischenstufe ähnlich wie IV gebildet wird, die sich zumindest im Fall  $R = Ph$   $^1H$ -NMR-spektroskopisch nachweisen lässt. Sie wandelt sich sehr rasch in den Komplex IX um. Offenbar wird durch einen Substituenten R am  $\beta$ -C-Atom des Vinylidenliganden in  $C_5H_5Rh(=C=CHR)L$  einerseits die Wechselwirkung mit der Verbindung  $RhClL_2$  verlangsamt, andererseits aber die Phosphan-Eliminierung begünstigt, so

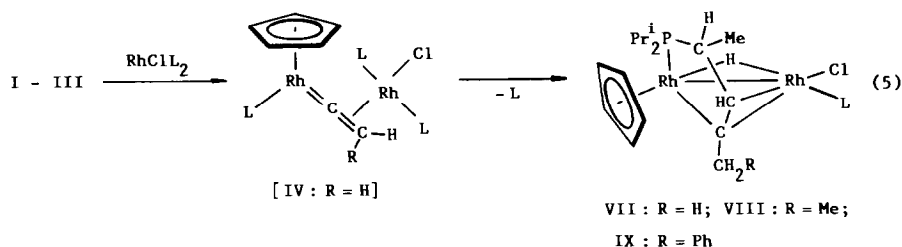
Tabelle 1

$^1H$ -NMR-Daten der Komplexe VII–IX in  $C_6D_6$  (100 MHz,  $25^\circ C$ ;  $\delta$  in ppm, TMS int.,  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(C_5H_5)$	$\delta(PCHCH_3)^a$	$\delta(PCHCH_3)^a$	$\delta(Rh_2H)$
VII <sup>b</sup>	5.13(s,br)	2.56(m)	1.88(m) 1.34(m) 0.76(m)	–12.87(m)
VIII <sup>b</sup>	5.28(s,br)	2.46(m)	1.35(m) 0.75(m)	–15.41(m)
IX <sup>c</sup>	5.27(s,br)	2.45(m)	1.42(m) 0.92(m) 0.45(m)	–15.68(m)

<sup>a</sup> Eine genaue Zuordnung der Signale der Phosphanprotonen und die Bestimmung von Kopplungskonstanten ist wegen des komplizierten Aufspaltungsmusters nicht möglich. <sup>b</sup> Signale, die den Protonen der  $CH_2R$ -Gruppe zugeordnet werden können, sind nicht zu beobachten; sie werden vermutlich von den Signalen der Phosphanprotonen verdeckt. <sup>c</sup>  $\delta(CH_2Ph)$  4.71(d) und 4.01(d),  $J(HH)$  13.4 Hz;  $\delta(CH_2Ph)$  7.20(m).

dass ausgehend von II bzw. III die Zweikernkomplexe mit  $\eta^1, \eta^2\text{-C=CHR}$ -Brücke nicht fassbar sind.



Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen VII–IX zeigen für die Protonen der Cyclopentadienylringe breite Singulets (wegen nicht-aufgelöster RhH- und PH-Kopplung) bei ca.  $\delta$  5.2 ppm und für die Hydridprotonen Multipletts im Hochfeldbereich. Die  $\text{CH}_3$ -Protonen der Phosphanliganden ergeben ebenfalls Multipletts, deren genaue Zuordnung wegen des komplizierten Aufspaltungsmusters nicht möglich ist. In den Spektren von VII und VIII sind keine Signale zu finden, die den Protonen der  $\text{CH}_2\text{R}$ -Gruppen zuzuordnen sind; sie werden vermutlich von den Signalen der Phosphanprotonen verdeckt. Für die diastereotopen  $\text{CH}_2\text{R}$ -Protonen von IX können dagegen zwei Dubletts (AB-System) beobachtet werden, die eine geminale HH-Kopplung von 13.4 Hz zeigen.

### Molekülstruktur von IX

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von IX zeigt Fig. 1. Das prägende Merkmal der Struktur ist der metallaheterocyclische  $\text{RhPC}_3$ -Fünfring, der durch

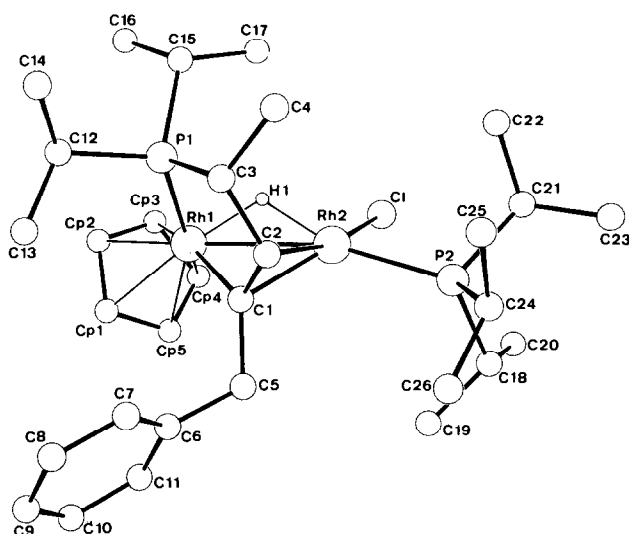


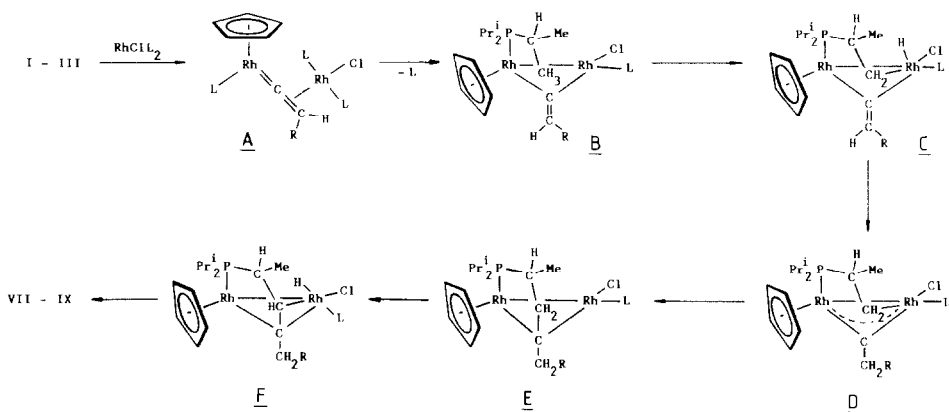
Fig. 1. Molekülstruktur von IX. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H(1)) sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Verknüpfung eines Methyl-C-Atoms einer Isopropylgruppe des Phosphanliganden an Rh(1) mit dem Vinyliden-C<sub>α</sub>-Atom entstanden ist. Aus dem betreffenden Methyl-C-Atom hat sich nach zweifacher C–H-Bindungsspaltung eine CH-Gruppierung gebildet, die als Teil des Fünfrings zusammen mit C(1) brückenbildend zum Rhodiumatom Rh(2) wirkt. Die beiden abgespaltenen Wasserstoffatome befinden sich als Brücke zwischen den Metallen (H(1)) und an C(5), wodurch die =CHPh-Einheit des Vinylidenliganden in eine Benzylgruppe umgewandelt wird. Das Rh(1),P(1),C(3),C(2)-Teilgerüst des RhPC<sub>3</sub>-Rings ist planar; das Kohlenstoffatom C(1) ist 0,39 Å von dieser Ebene entfernt. Der Abstand C(1)–C(2) (siehe Tab. 3) weist mit 1,417(4) Å auf einen Doppelbindungsanteil hin, d.h. die in Gl.5 gezeichneten Bindungsstriche zwischen C(1), C(2) und Rh(2) sind als Beschreibung einer Grenzformel zu verstehen. Das Brückenatom C(1) befindet sich in nahezu gleicher Entfernung von den beiden Metallatomen (siehe Tab. 3) und ist insofern sehr gut mit verbrückenden Carben-C-Atomen in zweikernigen Rhodiumkomplexen des Typs [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh]<sub>2</sub>(μ-CRR') [21] vergleichbar.

Der Abstand Rh(1)–Rh(2) von 2,760(1) Å liegt im Bereich eher schwacher Rhodium–Rhodium-Wechselwirkungen [22]. Die Bindungslängen von Rh(1) zu P(1) und zu den Kohlenstoffatomen des Fünfrings stimmen sehr gut mit den Werten anderer Verbindungen mit dem Strukturelement [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PPR<sub>3</sub>)] überein [1,3,15a, 23,24]. Auch die Abstandswerte für die Rh–H–Rh-Einheit unterscheiden sich kaum von denen anderer einfach Hydrido-verbrückter Verbindungen [25].

### Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

In Schema 2 ist ein Vorschlag zum Bildungsmechanismus der Zweikernkomplexe VII–IX zusammengefasst. Er geht von der Annahme aus, dass bei der Reaktion der Ausgangsverbindungen I–III mit dem 14-Elektronen-Teilchen RhClL<sub>2</sub> in jedem Fall zuerst eine Zwischenstufe des Typs A entsteht. Für R = H wurde diese in Form von IV isoliert und für R = Ph durch NMR-Messungen nachgewiesen. Aus A bildet sich durch Abspaltung eines Triisopropylphosphan-Liganden vermutlich die Verbindung B, die ein koordinativ ungesättigtes (aus dem RhClL<sub>2</sub>-Molekül stam-



Schema 2

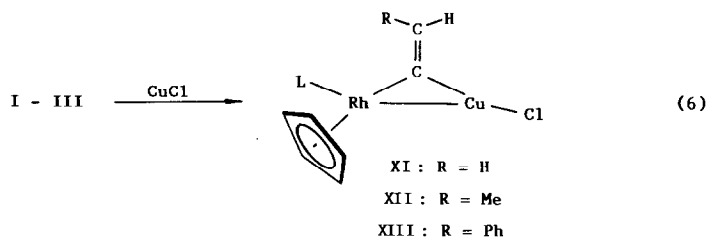


mendes) Rhodiumatom enthält. Die Zwischenstufe stabilisiert sich durch oxidative Addition einer C–H-Bindung am koordinativ ungesättigten Metall, was zur Bildung des Intermediats **C** führt. Für solche Metallierungsreaktionen von N- oder P-gebundenen *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Gruppen sind in der Literatur schon mehrere Beispiele bekannt [26]. Aus **C** entsteht durch 1,3-H-Verschiebung der verbrückte Carbin-Komplex **D**, der sich durch C–C-Verknüpfung zwischen der CH<sub>2</sub>-Gruppe und dem Brücken-C-Atom in die Zwischenstufe **E** umwandelt. Eine nochmalige C–H-Addition führt von **E** zu **F** und daraus bildet sich schliesslich durch H-Verbrückung das Endprodukt (VII–IX).

Ein ähnlicher Mehrstufenmechanismus, wie er in Schema 2 angegeben ist, könnte auch einer Reaktion zugrunde liegen, über die Yamazaki und Wakatsuki kürzlich berichteten [27]. Diese Autoren fanden bei der Einwirkung von Acetylen auf die Halbsandwich-Komplexe (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = H, COMe, CO<sub>2</sub>Me) als Nebenprodukte die Verbindungen (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(μ-CCH<sub>3</sub>)Co(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R), die möglicherweise über eine Zwischenstufe des Typs (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co(=C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>) entstehen. Diese könnte mit dem 14-Elektronen-Teilchen [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co] zu dem Intermediat (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)(PPh<sub>3</sub>)Co<sup>1</sup>(μ-C=CH<sub>2</sub>)Co<sup>2</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R) (**X**) reagieren, das nach Addition einer C–H-Bindung einer Phenylgruppe an das Cobaltatom Co(2) und anschliessender 1,3-H-Verschiebung zum β-C-Atom der Vinylidenbrücke in das Endprodukt übergeht. Die Isolierung des Zweikernkomplexes **X**, der hinsichtlich seiner Elektronenkonfiguration der Verbindung IV vergleichbar wäre, gelang allerdings nicht.

### Vinyliden-verbrückte Kupfer–Rhodium-Zweikernkomplexe

Im Gegensatz zu den Reaktionen von I–III mit RhClL<sub>2</sub>, die zu einer Addition des 14-Elektronen-Teilchens an die C=C-Bindung führen, nehmen die Umsetzungen der Ausgangsverbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(=C=CHR)L mit CuCl einen anderen Verlauf. Es bilden sich die Vinyliden-verbrückten Zweikernkomplexe [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(L)Rh(μ-C=CHR)CuCl] (XI–XIII), d.h. dass das in monomerer Form nicht stabile, wenig raumerfüllende Kupfer(I)-chlorid mit der Rh=C- und nicht der C=C-Bindung in Wechselwirkung tritt. CuCl verhält sich also völlig analog wie die 16-Elektronen-Fragmente [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>], [Fe(CO)<sub>4</sub>] und [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>], die bereits früher von uns zur Synthese Vinyliden-verbrückter Zweikernkomplexe eingesetzt wurden [24].



Die Verbindungen XI–XIII sind orangerote bzw. rote, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, die in Pentan schlecht, in Benzol mässig und in THF oder chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und im Fall von XI durch Molmassebestimmung gesichert. Von den für XII und XIII möglichen Strukturisomeren, die sich durch die Orientierung des

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe XI–XIII, in CDCl<sub>3</sub>, und XV, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int., *J* in Hz)

Komplex	δ(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(CHR)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(CHR)	δ(PCH)	δ(PCHCH <sub>3</sub> )	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (HH)
XI	5.32(dd)	1.1	0.6	4.10(dd)[2H]	2.3	2.3		2.21(m)	1.31(dd) 1.26(dd)	13.9 14.6	7.0 7.0
XII	5.33(dd)	1.2	0.6	4.90(ddq) <sup>a</sup>	3.4	3.4	1.85(dd) <sup>b</sup>	2.21(m)	1.28(dd) 1.26(dd)	13.5 13.9	7.1 7.0
XIII	5.43(dd)	1.1	0.6	6.14(dd)	3.6	3.6	7.54(m) 7.13(m)	2.20(m)	1.29(dd) 1.14(dd)	13.9 13.9	7.2 7.0
XV <sup>c</sup>	5.05(dd)	1.1	0.6	4.75(m)[2H]				1.91(m)	0.98(dd) <sup>d</sup>	13.7	7.0

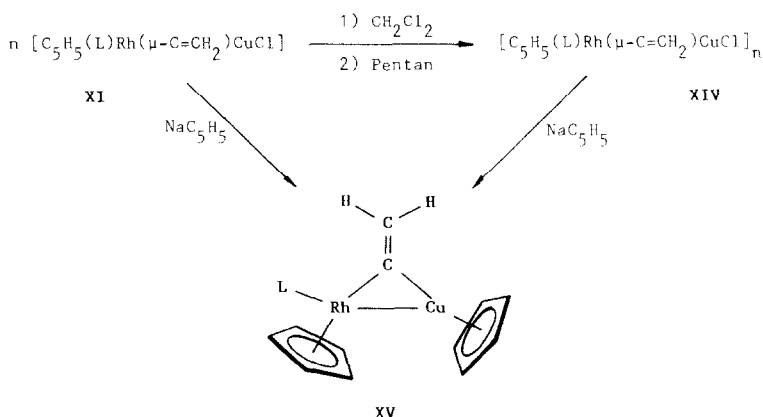
<sup>a</sup> *J*(HH) 6.9 Hz. <sup>b</sup> *J*(HH) 6.9, *J*(PH) 1.5 Hz. <sup>c</sup> δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cu) 6.17(s). <sup>d</sup> Diastereotope Verschiebung zwischen den zwei zu erwartenden Signalen ist wahrscheinlich zu klein, um aufgelöst werden zu können; siehe auch Text.

Brückensubstituenten R zu den Metallatomen voneinander unterscheiden, wird nach Aussage der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur eines gebildet. Die Annahme, dass es sich dabei um die in Gl.6 angegebene Z-Form handelt, wird durch die Struktur der ausgehend von II bzw. III und anderen Lewis-Säuren erhaltenen Produkte [2,3] sowie durch die auffallend grosse RhH-Kopplungskonstante des Signals für das  $=\text{CHR}$ -Proton gestützt. Das zuletzt genannte Resultat spricht sehr stark für eine *trans*-Stellung von Rh und H an der C=C-Doppelbindung des Vinylidenliganden.

Die vollständigen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe XI–XIII sind in Tab. 2 zusammengestellt. Da die Moleküle chiral sind, sind die Methylgruppen der Isopropyleinheiten diastereotop und ergeben jeweils zwei Dubletts-von-Dubletts. Die Signale der Vinylidenprotonen erscheinen erwartungsgemäss im Resonanzbereich olefinischer H-Atome und sind durch PH- und RhH-Kopplung ebenfalls zu Dubletts-von-Dubletts aufgespalten. Im Fall von XII tritt zusätzlich eine Kopplung mit den Methylprotonen auf. Weitgehend der Erwartung entspricht auch das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von XI (siehe Exp. Teil). Neben den Signalen für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings und des Triisopropylphosphans beobachtet man zwei Dubletts bei  $\delta$  274.14 und 108.47, die dem  $\alpha$ - bzw. dem  $\beta$ -C-Atom des Vinylidenliganden zuzuordnen sind. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung I ist das Signal des  $\alpha$ -C-Atoms um ca. 37 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese deutliche Hochfeldverschiebung und der Befund, dass im Gegensatz zu I keine messbare PC-Kopplung auftritt, bestätigen noch einmal, dass es sich bei XI um einen Zweikernkomplex mit  $\mu\text{-C}=\text{CH}_2$ -Brücke handelt.

Erstaunlicherweise verändert sich die Verbindung XI, wenn eine Lösung davon in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Pentan versetzt wird. Es entsteht ein roter, kurzzeitig luftstabiler Feststoff XIV, der die gleiche elementaranalytische Zusammensetzung wie XI besitzt, im Gegensatz zu diesem Komplex jedoch in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Aufgrund des Lösungsverhaltens nehmen wir an, dass XIV dimer, vielleicht auch polymer aufgebaut ist, was an Hand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden kann. Abu Salah und Bruce [28] haben gefunden, dass der Alkynyl-verbrückte Kupfer–Ruthenium-Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{CuCl}]$  in einer monomeren und einer dimeren Form existiert, wobei die Dimerisierung über Cl-Brücken erfolgt. Eine ähnliche Situation könnte auch bei XIV vorliegen. Die Bildung des postulierten Dimeren ist offensichtlich sehr stark von den genauen Reaktionsbedingungen abhängig, da die Umwandlung von XI in XIV auf die angegebene Weise nicht immer gelingt. Bei einigen der durchgeführten Versuche wurde XI in unveränderter Form oder ein Gemisch von XI und XIV erhalten.

Sowohl XI als auch XIV reagieren mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in THF zu dem Kupfer–Rhodium-Zweikernkomplex XV. Dieser wird als dunkles, auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan sehr gut lösliches, luftempfindliches Öl isoliert, das bisher noch nicht kristallisiert werden konnte. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (siehe Tab. 2) bestätigen die in Schema 3 skizzierte Struktur. Obwohl die Methylgruppen des Triisopropylphosphan-Liganden von XV wie diejenigen der Ausgangsverbindung XI diastereotop sind, beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal, was vermutlich auf eine sehr kleine, vom verwendeten Spektrometer nicht mehr auflösbare diastereotope Verschiebung zurückzuführen ist. Die Signale für die beiden Cyclopentadienylringe zeigen erwartungsgemäss eine sehr unterschiedliche Aufspaltung: Die Protonen des am Rhodium koordinierten Fünfrings



Schema 3

erscheinen durch PH- und RhH-Kopplung als Dublett-von-Dubletts, während die Protonen des am Kupfer gebundenen Ringliganden ein scharfes Singulett ergeben. Dieses Signal besitzt mit  $\delta$  6.17 nahezu die gleiche chemische Verschiebung wie das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  [29] oder der strukturell mit XV eng verwandten Verbindung  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{L})\text{Os}(\mu\text{-C=CHPh})\text{CuC}_5\text{H}_5]$  [30].

### Fazit

Als Fazit der vorliegenden Arbeit und der beiden vorangegangenen Publikationen dieser Reihe [2,3] bleibt festzuhalten, dass wenig raumerfüllende Elektrophile, wie z.B.  $\text{CH}_2$ , S, Se, Te oder  $\text{CuCl}$ , offensichtlich bevorzugt mit der  $\text{Rh}=\text{C}$ -, sperrigere Elektrophile, wie z.B.  $\text{RhClL}_2$  ( $\text{L} = \text{PPr}_3^+$ ), jedoch bevorzugt mit der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Metalla-Allensystems von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})$  reagieren. Es ist anzunehmen, dass sich auch andere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{L}_n\text{M}(\text{C}=\text{CRR}')$  ambidentat verhalten, wobei für die Wechselwirkung des Elektrophils mit der  $\text{M}=\text{C}$ - oder der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung neben sterischen Faktoren wahrscheinlich auch elektronische Einflüsse, wie z.B. die Ladung des Komplexes oder die Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Liganden L, eine Rolle spielen. Wir hoffen, durch weitere Untersuchungen noch mehr Klarheit in dieser Frage zu bekommen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I–III [1] und  $\text{RhClL}_2$  ( $\text{L} = \text{PPr}_3^+$ ) [13] erfolgte nach Literaturangaben. NMR: Varian XL 100 und Bruker Cryospec WM 400 ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ), Bruker WH 90 FT ( $^{31}\text{P}$ ). MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). Schmelzpunkte durch DTA.

#### Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1\text{-C=CH}_2\text{)}\text{RhClL}_2$ (IV)

Eine Lösung von 291 mg (0.82 mmol) I in 5 ml Pentan wird innerhalb von 10 min vorsichtig mit einer Suspension von 380 mg (0.83 mmol)  $\text{RhClL}_2$  in 20 ml Pentan

versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und danach auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der nach 1 h Stehen abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan ( $0^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und aus THF/Pentan ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) umkristallisiert wird. Man erhält orangerote, oxidationsempfindliche Kristalle. Schmp.  $78^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 376 mg (56%). (Gef.: C, 50.35; H, 8.61; Rh, 25.12.  $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{ClP}_3\text{Rh}_2$  ber.: C, 50.22; H, 8.68; Rh, 25.31%). MS:  $m/e$  ( $I_r$ ) 354 (1;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.45(s);  $\delta(\text{PCH})$  2.35(m);  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1.41(dvt),  $N$  13.0,  $J(\text{HH})$  6.6 Hz und 1.33(dvt),  $N$  12.7,  $J(\text{HH})$  6.6 Hz [vom Phosphanliganden des  $\text{RhClL}_2$ -Fragments];  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1.15(dd),  $J(\text{PH})$  13.0,  $J(\text{HH})$  7.1 Hz [vom Phosphanliganden des  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}$ -Fragments];  $\delta(=\text{CH}_2)$  0.74(m).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{RhClP})$  27.98(d),  $J(\text{RhP})$  137.0 Hz;  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{RhP})$  67.32(d),  $J(\text{RhP})$  238.2 Hz.

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}=\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{L})\text{C}_5\text{H}_5$  (V)*

Eine Lösung von 153 mg (0.19 mmol) IV in 10 ml THF wird mit 50 mg (0.57 mmol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (ca. 50 ml) extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum eingeeengt, das verbleibende rote Öl in 10 ml Aceton gelöst und die Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es bilden sich rote, oxidationsempfindliche Kristalle, die nach mehrstündigem Stehen abfiltriert, mit kaltem Aceton ( $0^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Schmp.  $126^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 123 mg (96%). (Gef.: C, 52.82; H, 7.94; Rh, 29.90.  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Rh}_2$  ber.: C, 52.79; H, 7.97; Rh, 30.15%). MS:  $m/e$  ( $I_r$ ) 354 (0.5;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.39(dd) und 5.25(dd),  $J(\text{PH}) = J(\text{RhH}) = 0.8$  Hz;  $\delta(\text{PCH})$  2.25(m) und 1.62(m);  $\delta(=\text{CH}_2)$  1.41(m) [1H] und 0.31(m) [1H];  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1.18(dd),  $J(\text{PH})$  13.0,  $J(\text{HH})$  7.2 Hz, 1.08(dd),  $J(\text{PH})$  13.2,  $J(\text{HH})$  6.9 Hz, 1.07(dd),  $J(\text{PH})$  13.2,  $J(\text{HH})$  6.3 Hz, 1.05(dd),  $J(\text{PH})$  13.2,  $J(\text{HH})$  6.9 Hz [genaue Zuordnung zu den beiden stereochemisch verschiedenen Liganden L nicht möglich].  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{Rh}=\text{C})$  310.37(ddd),  $J(\text{RhC})$  70.6 und 23.0,  $J(\text{PC})$  23.0 Hz;  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  89.84(s) und 89.13(s);  $\delta(\text{PCH})$  26.42(d),  $J(\text{PC})$  20.1 Hz und 26.02(d),  $J(\text{PC})$  19.5 Hz;  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  20.51(s), 19.99(s), 19.90(s) und 19.77(s); Signal vom  $\beta$ -C-Atom des Vinylidenliganden nicht genau lokalisierbar.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  73.93(d),  $J(\text{RhP})$  244.1 Hz; 66.89(d),  $J(\text{RhP})$  206.9 Hz [genaue Zuordnung nicht möglich].

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{L})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$  (VI)*

Eine Lösung von 125 mg (0.18 mmol) V in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur solange tropfenweise mit einer 50%igen Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Ether versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, das verbleibende dunkle Öl mehrmals mit Ether gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum in 3 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe eines Überschusses von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (ca. 300 mg) scheiden sich innerhalb von wenigen Minuten grünbraune, luftempfindliche Kristalle ab, die abfiltriert, nacheinander mit kaltem Methanol, Ether und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 96 mg (63%).  $\Lambda$   $35.4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (bei  $-18^{\circ}\text{C}$  in Nitromethan). (Gef.: C, 43.13; H, 6.81; Rh, 24.63.  $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}_2$  ber.: C, 43.49; H, 6.69; Rh, 24.84%).  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $-18^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$  11.01(m);  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.96(s) und 5.60(dd),  $J(\text{PH})$  1.0,  $J(\text{RhH})$  0.6 Hz;  $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$  3.60(m) [1H; Signal des zweiten Wasserstoff-

atoms vermutlich von Phosphansignalen verdeckt];  $\delta(\text{PCH})$  2.22(m);  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1.38(dd) [9H], 1.31(dd) [9H] und 1.24(dd) [18H], jeweils  $J(\text{PH})$  13.0,  $J(\text{HH})$  6.6 Hz.

#### Reaktion von VI mit KOH

Eine Lösung von 92 mg (0.11 mmol) VI in 5 ml THF wird mit 0.1 ml einer 40%igen wässrigen Lösung von KOH versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum eingengt. Das verbleibende rote Öl wird durch Spektrenvergleich als V identifiziert. Ausbeute 70 mg (92%).

#### Reaktion von VI mit Hydrid-Donoren

Eine Suspension von 120 mg (0.14 mmol) VI in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur mit einem Überschuss (ca. 0.5 mmol)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  oder Red-al versetzt und 10 min gerührt. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgt wie oben beschrieben. Der ölige Rückstand enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben Zersetzungsprodukten die Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{L})$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ , die durch Spektrenvergleich identifiziert werden [13,20].

#### Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PPr}_2^1)\text{RhCl}(\text{L})$ (VII)

Eine Lösung von 240 mg (0.29 mmol) IV in 10 ml Benzol wird auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt und 30 min gerührt. Nach Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  bilden sich orangefarbene Kristalle, die nach mehrstündigem Stehen abfiltriert, mit kaltem Pentan ( $0^\circ\text{C}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 72 mg (37%). MS:  $m/e$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  ( $I_r$ ) 652 (0.5;  $M^+$ ), 354 (2.5;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{=C=CH}_2)(\text{PPr}_3^1)^+$ ).

#### Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{R})=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PPr}_2^1)\text{RhCl}(\text{L})$ (VIII: $\text{R} = \text{CH}_3$ ; IX: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

Eine Lösung von 0.56 mmol II bzw. III in 20 ml Benzol wird mit 266 mg (0.58 mmol)  $\text{RhClL}_2$  versetzt und 16 h bei Raumtemperatur oder 45 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der verbleibende Rückstand zweimal aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält ockerfarbene (VIII) bzw. orangerote (IX), kurzzeitig luftstabile Kristalle.

VIII: Ausbeute 198 mg (53%). (Gef.: C, 47.09; H, 7.61; Rh, 30.70.  $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{ClP}_2\text{Rh}_2$  ber.: C, 46.83; H, 7.71; Rh, 30.86%). MS:  $m/e$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  ( $I_r$ ) 666 (0.1;  $M^+$ ), 368 (4;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{=C=CHCH}_3)(\text{PPr}_3^1)^+$ ), 328 (1;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}_3^1)^+$ ), 168 (5;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

IX: Ausbeute 265 mg (65%). (Gef.: C, 51.17; H, 7.18; Rh, 28.03.  $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{ClP}_2\text{Rh}_2$  ber.: C, 51.08; H, 7.33; Rh, 28.23%).

#### Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-C=CHR})\text{CuCl}$ (XI: $\text{R} = \text{H}$ ; XII: $\text{R} = \text{CH}_3$ ; XIII: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

Eine Lösung von 0.40 mmol I, II oder III in 10 ml THF wird mit 42 mg (0.42 mmol) wasserfreiem  $\text{CuCl}$  versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die intensiv rote Lösung wird danach zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die vereinigten Extrakte im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan und Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  bilden sich orangerote (XI) bzw. rote (XII, XIII), kurzzeitig luftstabile Feststoffe, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

XI: Ausbeute 129 mg (71%). Schmp. 125 °C (Zers.): (Gef.: C, 42.27; H, 5.95; Cl, 7.60; Cu, 14.05; Rh, 23.10; Molmasse (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>) 475. C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>ClCuPRh ber.: C, 42.40; H, 6.23; Cl, 7.82; Cu, 14.02; Rh, 22.70%; *M* 453.27). <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(Rh=C) 274.14(d), *J*(RhC) 47.7 Hz [die nicht auflösbare Feinaufspaltung des Signals weist auf eine zusätzliche schwache PC-Kopplung hin]; δ(=CH<sub>2</sub>) 108.47(d), *J*(RhC) 10.6 Hz; δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 86.45(s); δ(PCHCH<sub>3</sub>) 27.12(d), *J*(PC) 23.2 Hz; δ(PCHCH<sub>3</sub>) 20.03(s).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von IX

Rh(1)–Rh(2)	2.760(1)	Cl–Rh(2)–Rh(1)	100.3(1)
Rh(1)–P(1)	2.230(1)	C(15)–P(1)–C(12)	102.2(2)
Rh(1)–C(1)	2.053(3)	C(15)–P(1)–C(3)	109.2(1)
Rh(1)–H(1)	1.61(3)	C(15)–P(1)–Rh(1)	116.3(1)
Rh(1)–D(1) <sup>a</sup>	1.909	C(12)–P(1)–C(3)	106.1(1)
Rh(2)–Cl	2.392(1)	C(12)–P(1)–Rh(1)	116.6(1)
Rh(2)–P(2)	2.308(1)	C(3)–P(1)–Rh(1)	106.0(1)
Rh(2)–C(1)	2.021(3)	C(24)–P(2)–C(21)	103.1(1)
Rh(2)–C(2)	2.140(3)	C(24)–P(2)–C(18)	100.6(1)
Rh(2)–H(1)	1.72(3)	C(24)–P(2)–Rh(2)	124.3(1)
P(1)–C(3)	1.846(3)	C(21)–P(2)–C(18)	102.0(1)
P(1)–C(12)	1.862(4)	C(21)–P(2)–Rh(2)	109.6(1)
P(2)–C(18)	1.879(3)	C(18)–P(2)–Rh(2)	114.6(1)
P(2)–C(21)	1.866(3)	C(5)–C(1)–C(2)	121.9(2)
P(2)–C(24)	1.881(3)	C(5)–C(1)–Rh(2)	117.3(2)
C(1)–C(2)	1.417(4)	C(5)–C(1)–Rh(1)	121.0(2)
C(1)–C(5)	1.526(4)	C(2)–C(1)–Rh(2)	74.7(2)
C(2)–C(3)	1.526(4)	C(2)–C(1)–Rh(1)	116.4(2)
C(3)–C(4)	1.527(4)	Rh(2)–C(1)–Rh(1)	85.3(1)
C(5)–C(6)	1.512(4)	C(3)–C(2)–C(1)	120.9(2)
C(12)–C(13)	1.498(6)	C(3)–C(2)–Rh(2)	116.6(2)
C(12)–C(14)	1.531(6)	C(1)–C(2)–Rh(2)	65.6(1)
C(15)–C(16)	1.534(6)	C(4)–C(3)–C(2)	114.6(2)
C(15)–C(17)	1.534(6)	C(4)–C(3)–P(1)	118.3(2)
C(18)–C(19)	1.540(5)	C(2)–C(3)–P(1)	106.3(2)
C(18)–C(20)	1.513(5)	C(6)–C(5)–C(1)	114.5(2)
C(21)–C(22)	1.530(5)	C(14)–C(12)–C(13)	110.9(3)
C(21)–C(23)	1.520(5)	C(14)–C(12)–P(1)	113.3(3)
C(24)–C(25)	1.520(5)	C(13)–C(12)–P(1)	112.8(3)
C(24)–C(26)	1.539(5)	C(17)–C(15)–C(16)	109.4(3)
C(1)–Rh(1)–P(1)	83.8(1)	C(17)–C(15)–P(1)	113.2(2)
C(1)–Rh(1)–Rh(2)	46.9(1)	C(16)–C(15)–P(1)	111.0(3)
P(1)–Rh(1)–Rh(2)	88.4(1)	C(20)–C(18)–C(19)	108.2(3)
C(2)–Rh(2)–C(1)	39.7(1)	C(20)–C(18)–P(2)	114.9(2)
C(2)–Rh(2)–P(2)	99.2(1)	C(19)–C(18)–P(2)	110.6(2)
C(2)–Rh(2)–Cl	168.3(1)	C(23)–C(21)–C(22)	111.4(3)
C(2)–Rh(2)–Rh(1)	73.3(1)	C(23)–C(21)–P(2)	115.4(2)
C(1)–Rh(2)–P(2)	117.7(1)	C(22)–C(21)–P(2)	112.5(2)
C(1)–Rh(2)–Cl	141.1(1)	C(26)–C(24)–C(25)	109.9(3)
C(1)–Rh(2)–Rh(1)	47.8(1)	C(26)–C(24)–P(2)	114.4(2)
P(2)–Rh(2)–Cl	89.4(1)	C(25)–C(24)–P(2)	113.8(2)
P(2)–Rh(2)–Rh(1)	164.0(1)	Rh(2)–H(1)–Rh(1)	112(2)

<sup>a</sup> DI: Mittelpunkt Cp(1)–Cp(5).

XII: Ausbeute 108 mg (58%). Schmp. 118° C (Zers.): (Gef.: C, 43.41; H, 6.30; Cu, 13.77; Rh, 21.80.  $C_{17}H_{30}ClCuPRh$  ber.: C, 43.69; H, 6.47; Cu, 13.60; Rh, 22.02%).

XIII: Ausbeute 146 mg (69%). Schmp. 123° C (Zers.): (Gef.: C, 49.88; H, 6.06; Cu, 11.95; Rh, 19.64.  $C_{22}H_{32}ClCuPRh$  ber.: C, 49.92; H, 6.09; Cu, 12.00; Rh, 19.44%).

#### Umwandlung von XI in XIV

Bei Zugabe von Pentan zu einer Lösung von XI in  $CH_2Cl_2$  entsteht in Abhängigkeit von den äusseren Bedingungen (Temperatur, Konzentration der

Tabelle 4

Atomkoordinaten und thermische Parameter von IX<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Rh(1)	0.7588(1)	0.1399(1)	0.2630(1)	0.031
Rh(2)	0.7530(1)	-0.0319(1)	0.3663(1)	0.028
Cl	0.7728(1)	-0.1684(1)	0.2668(1)	0.063
P(1)	0.8644(1)	0.2005(1)	0.3400(1)	0.035
P(2)	0.7134(1)	-0.1547(1)	0.4636(1)	0.033
C(1)	0.7040(2)	0.1127(2)	0.3764(2)	0.030
C(2)	0.7588(2)	0.1022(2)	0.4454(2)	0.030
C(3)	0.8420(2)	0.1606(2)	0.4482(2)	0.034
C(4)	0.9108(2)	0.1058(3)	0.4976(2)	0.056
C(5)	0.6095(2)	0.1211(2)	0.3873(2)	0.036
C(6)	0.5763(2)	0.2315(2)	0.3876(2)	0.038
C(7)	0.6071(2)	0.3044(3)	0.4432(2)	0.050
C(8)	0.5747(3)	0.4045(3)	0.4447(3)	0.068
C(9)	0.5098(3)	0.4312(3)	0.3916(3)	0.073
C(10)	0.4770(3)	0.3602(3)	0.3380(2)	0.064
C(11)	0.5102(2)	0.2591(3)	0.3354(2)	0.049
C(12)	0.8780(2)	0.3446(3)	0.3427(2)	0.057
C(13)	0.7984(3)	0.4013(3)	0.3616(3)	0.075
C(14)	0.9486(3)	0.3803(3)	0.4007(3)	0.081
C(15)	0.9705(2)	0.1551(3)	0.3111(2)	0.057
C(16)	0.9998(3)	0.2069(5)	0.2301(3)	0.090
C(17)	0.9766(2)	0.0364(4)	0.3022(3)	0.074
C(18)	0.6115(2)	-0.2215(3)	0.4401(2)	0.050
C(19)	0.5456(2)	-0.1419(3)	0.4108(3)	0.063
C(20)	0.6165(3)	-0.3074(3)	0.3758(3)	0.072
C(21)	0.7887(2)	-0.2658(2)	0.4622(2)	0.041
C(22)	0.8799(2)	-0.2297(3)	0.4641(2)	0.057
C(23)	0.7727(3)	-0.3505(3)	0.5263(2)	0.063
C(24)	0.7007(2)	-0.1274(2)	0.5780(2)	0.043
C(25)	0.7805(2)	-0.0908(3)	0.6206(2)	0.054
C(26)	0.6284(2)	-0.0529(3)	0.5990(2)	0.059
Cp(1)	0.6788(3)	0.2470(3)	0.1850(2)	0.066
Cp(2)	0.7615(3)	0.2432(4)	0.1513(2)	0.076
Cp(3)	0.7761(3)	0.1416(4)	0.1231(2)	0.073
Cp(4)	0.7038(3)	0.0821(3)	0.1421(2)	0.059
Cp(5)	0.6452(2)	0.1477(3)	0.1783(2)	0.059
H(1)	0.806(2)	0.034(2)	0.290(2)	0.053

<sup>a</sup>  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .



Lösung, Geschwindigkeit der Kristallbildung) teilweise ein roter, mikrokristalliner Feststoff, der im Gegensatz zu XI in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF unlöslich ist. (Gef.: C, 42.36; H, 5.89; Cu, 14.07; Rh, 23.05.  $[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{ClCuPRh}]_n$  ber.: C, 42.40; H, 6.23; Cu, 14.02; Rh, 22.70%).

#### *Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)\text{CuC}_5\text{H}_5$ (XV)*

Eine Lösung von 145 mg (0.32 mmol) XI oder eine Suspension von 140 mg XIV in 5 ml THF wird mit 50 mg (0.57 mmol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhält ein dunkles, oxidationsempfindliches Öl, das  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert wird (Tab. 2). Ausbeute 85–90%.

#### *Daten zur Kristallstrukturanalyse von IX*

Kristalle aus Pentan; Kristallgrösse:  $0.22 \times 0.36 \times 0.43$  mm; Kristallfarbe: rot; monoklin,  $a$  15.986(3),  $b$  12.828(2),  $c$  16.040(2) Å,  $\beta$  90.187(7)°,  $V$  3289.4 Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.472$  g cm<sup>-3</sup>; Strahlung Mo- $K_\alpha$  0.71069 Å,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  11.84 cm<sup>-1</sup>,  $F(000)$  1504; 8901 gemessene Reflexe (Enraf-Nonius CAD4,  $T$  21°C,  $\theta$ - $2\theta$ -Scan,  $1.27 \leq \theta \leq 28.4^\circ$ ,  $h, k, l: \pm 21, +17, +21$ ), davon 8219 unabhängig ( $R_{\text{int}}$  0.02); Schweratommethode,  $R$  0.029,  $R_w$  0.037 ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 6696 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) und 329 Parameter (Nicht-H-Atome anisotrop, H(1) an Rh(1)/Rh(2) isotrop); Restelektronendichte (max.)  $+0.62/-0.85$  eÅ<sup>-3</sup>. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3, die Atomparameter in Tab. 4 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50742, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

#### **Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der Firma Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für die Durchführung von Elementaranalysen Frau U. Neumann und Frau R. Schedl und für NMR-Messungen Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzwow und Herrn C.-P. Kneis sehr zu Dank verbunden.

#### **Literatur**

- 1 (a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414. (b) H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia-Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 3 (a) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981. (b) J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 161.
- 4 Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 319.
- 5 (a) W.A. Herrmann und C. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) C31; (b) W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 245.

- 6 S.P. Deraniyagala und K.R. Grundy, *Organometallics*, 4 (1985) 424.
- 7 D.H. Berry und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7181.
- 8 A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 55.
- 9 H. Berke, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 86.
- 10 (a) N.E. Kolobova, A.B. Antonova und O.M. Khitrova, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) C17; (b) N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, G.G. Aleksandrov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 265.
- 11 A.B. Antonova, S.V. Kovalenko, E.D. Korniyets, P.V. Petrovsky, G.R. Gulbis und A.A. Johansson, *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) 1.
- 12 H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 431.
- 13 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 14 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 15 (a) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C63 und 317 (1986) 327; (b) J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 6 (1987) 1164.
- 16 F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406.
- 17 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 18 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 19 (a) A.F. Dyke, S.A.R. Knox, M.J. Morris und P.J. Naish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1417. (b) R.E. Colborn, A.F. Dyke, S.A.R. Knox, K.A. Mead und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2099; (c) B.P. Gracey, S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, A.G. Orpen und S.R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1935.
- 20 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 21 W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159.
- 22 F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Verlag Wiley and Sons, New York 1982, S. 311.
- 23 (a) H. Otto, F.J. Garcia Alonso und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) C13; (b) H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55.
- 24 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C5.
- 25 R.G. Teller und R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)*, 44 (1981) 1.
- 26 (a) H. tom Dieck und M. Svoboda, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1657; (b) S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189; (c) H. Kletzin und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 873; (d) H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) C51.
- 27 H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 251.
- 28 O.M. Abu Salah und M.I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2311.
- 29 D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5325.
- 30 R. Weinand, Dissertation Universität Würzburg 1986; siehe auch: R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1145.