

Die Reaktion von $(C_5Me_5)_2Ru_2(CO)_4$ mit S_8 , ein Beitrag zur Synthese von Ruthenium-Polysulfidkomplexen

Henri Brunner, Norbert Janietz, Joachim Wachter *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,
D-8400 Regensburg (Deutschland)*

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Mai 1988)

Abstract

Reaction of $Cp^*Ru_2(CO)_4$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) with an excess of sulfur upon irradiation in THF solution gives the complexes $Cp^*Ru_2(CO)_4S_4$ (I), $Cp^*Ru_2(CO)_3S_4$ (II), $Cp^*Ru_2(CO)S_5$ (III) and $Cp^*Ru_2(CO)_2S_6$ (IV). The ratios of the products are dependent on the irradiation time. The analogous reaction in boiling toluene gives only I and III. The structures of the new compounds are described on the basis of spectroscopic data. In complex III the two Ru centers are bridged by an η^1, η^2-S_2 - and an η^1, η^2-S_3 -ligand as shown by an X-ray diffraction analysis, thus forming a metal-substituted seven-membered chalcogen cycle.

Zusammenfassung

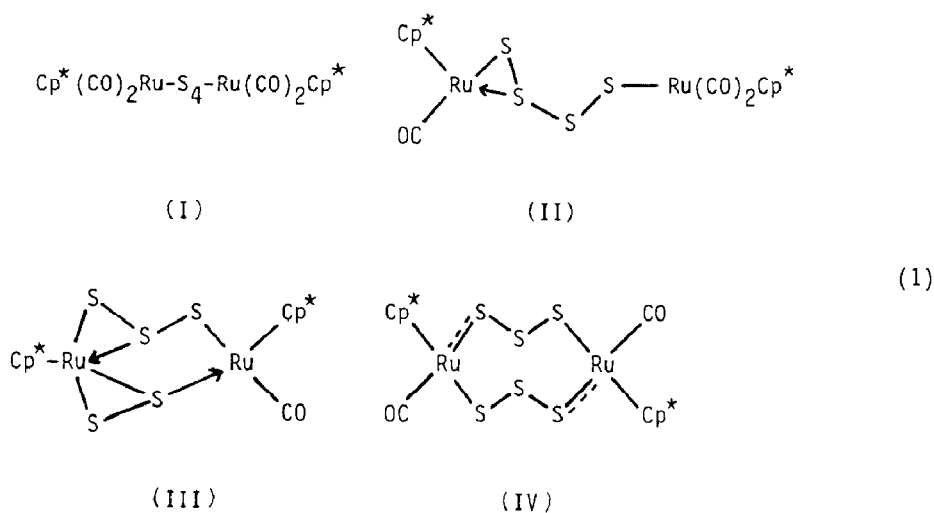
Die Reaktion von $Cp^*Ru_2(CO)_4$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) mit überschüssigem Schwefel liefert bei Bestrahlung in THF-Lösung die Komplexe $Cp^*Ru_2(CO)_4S_4$ (I), $Cp^*Ru_2(CO)_3S_4$ (II), $Cp^*Ru_2(CO)S_5$ (III) und $Cp^*Ru_2(CO)_2S_6$ (IV). Die Produktverhältnisse hängen von der Bestrahlungsdauer ab. Die analoge Reaktion in siedendem Toluol ergibt lediglich I und III. Die Strukturen der neuen Verbindungen werden anhand spektroskopischer Daten diskutiert. Eine Röntgenstrukturanalyse von III zeigt, daß die beiden Ru-Zentren so durch einen η^1, η^2-S_2 - und einen η^1, η^2-S_3 -Liganden verbrückt sind, daß sie einen Übergangsmetall-substituierten Chalkogen-Siebenring bilden.

Einleitung

Polysulfidionen S_n^{2-} ($n \geq 2$) sind äußerst vielseitige Liganden, und die interessanten Eigenschaften ihrer Komplexe stimulieren die Synthese immer neuer Komplextypen [1]. Als Spezialfall lassen sich schwefelreiche Übergangsmetallkomplexe des Typs $Cp^*_2M_2S_n$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$, $n \geq 4$) betrachten, da sie trotz hoher Schwefelgehalte, wie z.B. in $Cp^*_2Mo_2S_{10}$ [2], nur ein- und zweiatomige S-Bausteine enthalten [3]. Die bisher einzige Ausnahme in dieser Substanzklasse bilden zwei η^1, η^2 - S_4 -Brücken in dem Komplex $Cp^*_2Rh_2S_8$ [4]. Das Synthesekonzept zur Darstellung dieser Verbindungen beruht auf der Reaktion von Zweikernkomplexen, die reaktive Metall-Metall-Mehrfachbindungen enthalten, mit elementarem Schwefel, wobei in der Regel eine direkte M-M-Wechselwirkung erhalten bleibt. Auch Komplexe mit M-M-Einfachbindungen, wie $[C_5R_5Fe(CO)_2]_2$ ($R = H, CH_3$), reagieren nach diesem Prinzip unter Bildung von $(C_5R_5)_2Fe_2S_4$ [5,6]. In diesem Komplextyp, wie auch in $(EtC_5Me_4)_2Ru_2S_4$ [7] liegen zwei aufeinander senkrecht stehende Disulfidbrücken vor. Wir berichten nunmehr über die Reaktion von $[Cp^*Ru(CO)_2]_2$ mit Schwefel zu polysulfidverbrückten carbonylhaltigen Zweikernkomplexen, die zudem teilweise ineinander umwandelbar sind.

Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man die orangefarbene Suspension aus $Cp^*_2Ru_2(CO)_4$ und S_8 (Verhältnis Ru/S = 1/4) in Tetrahydrofuran (THF), so bilden sich die Komplexe $Cp^*_2Ru_2(CO)_4S_4$ (I), $Cp^*_2Ru_2(CO)_3S_4$ (II), $Cp^*_2Ru_2(CO)S_5$ (III) und $Cp^*_2Ru_2(CO)_2S_6$ (IV) (Gl. 1). Sie können in der Reihenfolge IV, III, I und II durch Chromatographie an Al_2O_3 getrennt werden. Die Produktverhältnisse variieren mit der Bestrahlungsdauer: Nach bereits 10 min liegt I in 34–36% Ausbeute vor, während von den anderen Komplexen sich nur IV in nennenswerten Mengen (7%) nachweisen läßt. I dominiert auch noch nach 30 min, das Verhältnis IV/III/I/II beträgt ungefähr 3/1/8/2.5. Nach 70 min hat es sich auf 5/3/3/5 eingependelt. Die Gesamtausbeute nach 70 min beträgt ca. 60%.



Die Schlüsselstellung von Komplex I beim Aufbau der hier beschriebenen Ru-Komplexe geht auch daraus hervor, daß er sich durch Bestrahlen seiner THF-Lösung in II, III und IV umwandeln läßt. Während sich die Bildung von II als CO-Eliminierung bei sonst unverändertem S-Gehalt beschreiben läßt, sind III bzw. IV laut analytischen Befunden und Felddesorptions-Massenspektren schwefelreicher als I. Die Ausbeuten an III und IV lassen sich in Gegenwart von S₈ auf 23 bzw. 15% steigern, während sie sonst im vergleichbaren Zeitraum wesentlich niedriger liegen.

Cp*₂Ru₂(CO)₄ reagiert mit Schwefel auch in siedendem Toluol (18 h). Es bilden sich bei einem Ru/S-Verhältnis von 1/4 lediglich die Komplexe I und III in 15 bzw. 20% Ausbeute. Der Anteil an CO-freien Komplexen ist gering: Es lassen sich nur Spuren von braunem Cp*₂Ru₂S₆ und blauem Cp*₂Ru₂S₄, die beide durch FD-Massenspektroskopie identifiziert wurden, nachweisen.

Strukturen der Komplexe I-IV

Die Struktur von I kann aus IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 1) erschlossen werden. Demnach sind zwei Cp*₂Ru(CO)₂-Einheiten durch eine S₄-Kette zu einem symmetrischen Komplex verknüpft. Da [Cp*₂Ru(CO)₂]₂ photochemisch leicht in die reaktiven 17-e Fragmente Cp*₂Ru(CO)₂ dissoziiert [8], läßt sich I auch als Einschleppungsprodukt von S₈ in die Ru-Ru-Bindung von [Cp*₂Ru(CO)₂]₂ betrachten. Eine analoge Struktur wurde für [CpFe(CO)₂]₂(μ-S₄) (Cp = η⁵-C₅H₅) gesichert [9], allerdings wird dieser Komplex besser durch eine Substitutionsreaktion aus CpFe(CO)₂Br und Li₂S₄ dargestellt.

Die Struktur von II läßt sich aus derjenigen von I ableiten: Ein β-ständiger Schwefel der S₄-Kette ist demnach zur Substitution einer CO-Gruppe imstande. Entsprechend dem unterschiedlichen Substitutionsgrad der beiden Ru-Zentren sind die IR-Absorptionen dem Cp*(CO)₂Ru-Rest (ν(CO) 2028, 1987 cm⁻¹) bzw. dem Cp*(CO)Ru-Rest (ν(CO) 1932 cm⁻¹) zuzuordnen.

Komplex III enthält aufgrund der analytischen und spektroskopischen Befunde einen terminalen CO-Liganden (ν(CO) 1955 cm⁻¹) und ist daher nicht symmetrisch aufgebaut, was auch durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt wird (δ(CH₃) 1.68, 1.74). Zentraler Bestandteil des Moleküls ist laut Röntgenstrukturanalyse (Tab. 2, 3) ein Siebenring aus fünf S- und zwei Ru-Atomen (Fig. 1). Das chirale Molekül besitzt in seinem Schwerpunkt die kristallographische Punktsymmetrie 2. Demzufolge gibt es zwei Möglichkeiten für je drei S-Atome und die terminale CO-Gruppe, wie in Fig. 1 gezeigt. Die Schwefelatome und die CO-Gruppe sind statistisch (50/50) um die C₂-Achse so verteilt, daß die CO-Gruppe an Ru(1) bzw. Ru(1)' mit

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe I-IV

Komplex	IR (cm ⁻¹ , KBr) ν(CO)	¹ H-NMR ^a (δ(CH ₃))
I	2016, 1972 ^b	1.96
II	2028, 1987, 1932 ^b	2.03, 1.76
III	1955	1.74, 1.68
IV	1960	1.86

^a Varian EM-360 L Spektrometer (33° C), CDCl₃-Lösung, i-TMS. ^b Toluollösung.

jeweils entsprechender Anordnung des S_3 - bzw. S_2 -Liganden koordiniert ist. Übergangsmetallsubstituierte Chalkogen-Siebenringe sind äußerst selten [1]. So liegt z.B. in $Cp_2Re_2(CO)_2S_5$ eine gewellte Konformation vor mit relativ gleichmäßigen Winkeln an Re und S (zwischen 106.1 und 114.7°) [10]. Die elektronische Absättigung der Re-Zentren wird durch π -Elektronenrückbindung von S zu Re hin erreicht [11]. Obwohl, wie das Beispiel $Cp^*_2Ru_2(\mu, \eta^2-S_2)(\mu, \eta^1-S_2)$ lehrt, Ru-Zentren hierzu prinzipiell fähig sind [7], wird in III zum Ausgleich der Elektronenbilanz offensichtlich η^2 -Koordination der Polysulfidliganden bevorzugt. Beide können hierdurch als 4-e-Donoren fungieren, womit jedes Ru-Zentrum 18-e-Konfiguration erreicht. Allerdings wird durch die η^2 -Koordination die Idealkonformation des Ringes gestört, so daß die Winkel an den einzelnen Ringgliedern von 61.4 bis $120.5(1)^\circ$ variieren. Großen, anomalen Schwankungen unterliegen auch die S-S-Abstände. Der extrem kurze Abstand S(1)–S(2) ($1.907(5)$ Å) ist auf Grund der beobachteten Fehlordnung der S-Liganden im Kristall mit großer Vorsicht zu betrachten, denn S-S-Bindungslängen unter 2.0 Å wurden bisher nur für Matrix- S_2 (1.88 Å) [12] und für den Komplex $Mo_2Cl_8(\mu, \eta^2-S_2)$ (d_{S-S} 1.970 Å) [13] gefunden. Die S-S-Abstände in η^1, η^2-S_2 -Brückenliganden streuen um 2.05 Å [6,14], für eine η^1, η^2-S_3 -Brücke gibt es dagegen bisher noch keine Vergleichswerte. Die Ru-S-Abstände liegen in bekannten Größenordnungen [7,15]. Wechselwirkungen zwischen nicht direkt miteinander verknüpften Ringgliedern sind auszuschließen, da z.B. die

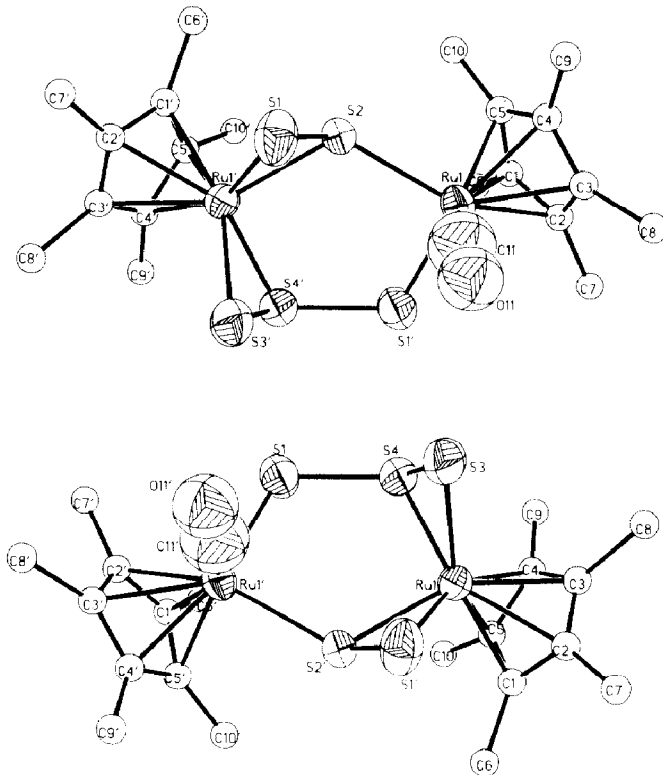


Fig. 1. Molekülstruktur von $Cp^*_2Ru_2(CO)S_5$ (III) (ORTEP-Zeichnung) mit den beiden möglichen Anordnungen. Drei der fünf Schwefelatome (S(2), S(3), S(4)) sowie die CO-Gruppe sind aufgrund der Punktsymmetrie 2 des Molekülschwerpunkts auf zwei Lagen statistisch ($\sim 50/50$) verteilt.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $\text{Cp}^*\text{Ru}_2(\text{CO})\text{S}_5$ (III)

Ru(1)–S(1')	2.355(2)	Ru(1')–S(1)	2.355(2)
Ru(1)–S(2)	2.383(4)	Ru(1')–S(2)	2.316(4)
Ru(1)–C(1)	2.19(1)	Ru(1')–S(3')	2.362(6)
Ru(1)–C(2)	2.20(1)	Ru(1')–S(4')	2.255(4)
Ru(1)–C(3)	2.20(1)		
Ru(1)–C(4)	2.17(1)	S(1)–S(2)	1.907(5)
Ru(1)–C(5)	2.19(1)	S(1)–S(4)	2.110(5)
Ru(1)–C(11)	1.83(3)	S(3)–S(4)	2.014(7)
S(1')–Ru(1)–S(2)	94.4(1)	Ru(1)–S(1')–S(2')	64.8(1)
S(1')–Ru(1)–S(2')	48.2(1)	Ru(1)–S(1')–S(4')	111.6(2)
S(1')–Ru(1)–S(3)	87.6(2)	Ru(1)–S(2)–S(1)	120.5(1)
S(1')–Ru(1)–S(4)	95.4(1)	Ru(1)–S(3)–S(4)	61.4(2)
S(1')–Ru(1)–C(11)	94.4(9)	Ru(1)–S(4)–S(1)	117.4(2)
S(2)–Ru(1)–C(11)	94.2(9)	S(1)–S(4)–S(3)	116.7(3)
S(3)–Ru(1)–S(4)	51.7(2)		

Abstände Ru(1)–Ru(1') 4.04 Å und S(1')–S(2) 3.47 Å betragen. Eine Überführung von IV, das durch terminale CO-Liganden charakterisiert ist (Tab. 1), in obigen Komplex mittels PPh_3 zum endgültigen Strukturbeweis gelang jedoch nicht, ebenso widersetzten sich die CO-Liganden einer Substitution durch PhCH_2NC .

Eine zu III ähnliche Struktur dürfte auch für IV anzunehmen sein. Die Annahme eines Achtrings in dem zwei S_3 -Liganden die $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Ru}$ -Zentren verbrücken, erfordert jedoch andere Bindungsverhältnisse. Als strukturell gesichertes Vergleichsmaterial liegt der Komplex $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_6$ vor. In dieser ebenfalls blauschwarzen Verbindung, die aus $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_3)_4\text{S}_2]^{2+}$ und S_6^{2-}

Tabelle 3

Atomkoordinaten (Ru $\times 10^5$; S, C, O $\times 10^4$) und thermische Parameter ($U_{\text{eq}} \times 10^3$) von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{S}_5$ (III)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a
Ru(1)	9978(7)	11785(4)	15524(3)	44(1)
S(1)	1553(3)	774(2)	3478(1)	70(1)
S(2)	996(4)	1607(3)	2761(2)	50(1)
S(3)	1548(8)	–320(4)	1843(3)	78(2)
S(4)	2417(5)	65(4)	2456(2)	58(2)
O(11)	204(2)	–67(1)	1789(9)	111(5)
C(11)	167(3)	4(2)	174(2)	130(9)
C(1)	71(1)	2332(6)	853(5)	69(4)
C(2)	103(1)	1607(7)	443(5)	72(4)
C(3)	237(2)	1325(8)	610(8)	117(6)
C(4)	298(1)	181(1)	1143(9)	123(7)
C(5)	194(2)	249(7)	130(1)	96(5)
C(6)	–70(2)	292(1)	80(1)	22(1)
C(7)	000(2)	131(1)	–191(7)	19(1)
C(8)	304(2)	50(1)	17(1)	23(1)
C(9)	453(2)	173(2)	141(2)	44(2)
C(10)	203(3)	323(1)	1797(8)	38(2)

^a $U_{\text{eq}} = 1/3$ Spur \tilde{U} .

zugänglich ist, wurde ein bicyclischer Ru_2S_6 -Kern mit einer schwachen transannularen S–S-Bindung von 2.77 Å gefunden [15]. In gleicher Weise gibt es Hinweise auf eine π -Donor-Stabilisierung der Ru-Zentren durch jeweils ein S-Atom.

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht hervor, daß im $\text{Cp}^*\text{Ru}/\text{S}$ -System sowohl unter photochemischen als auch thermischen Bedingungen bevorzugt höhergliedrige Schwefelliganden gebildet werden. Dagegen enthalten die aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und S_8 darstellbaren Komplexe $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\text{S})_x$ ($x = 1-4$) [9], $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})\text{S}_4$ [5], $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) [5,6] und $\text{Cp}_4\text{Fe}_4\text{S}_4$ [16] überwiegend ein- und zweiatomige Schwefelliganden. Interessanterweise behalten die Polysulfidliganden in den Komplexen I–IV ihr Grundgerüst selbst unter drastischen thermischen Bedingungen bei oder modifizieren es nur geringfügig. Gerüstumlagerungen, wie sie in der thermischen Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-S})_4$ zu dem 60-e-Heterocubancluster $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4$ [9] beobachtet worden sind, sind also nicht möglich. Diese Unterschiede lassen sich wie auch bei den Organometallsulfiden benachbarter Gruppen zum großen Teil auf den unterschiedlichen Einfluß von 3*d*- bzw. 4*d*-Metallen zurückführen. Im Einzelfall bewirken jedoch auch nur geringfügige Modifikationen an den Substituenten des Cyclopentadienylliganden eine drastische Veränderung des Reaktionsablaufs: $(\text{EtC}_5\text{Me}_4)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ reagiert mit Schwefel in siedendem Toluol zu $(\text{EtC}_5\text{Me}_4)_2\text{Ru}_2\text{S}_4$ und weiteren CO-freien, jedoch noch nicht näher charakterisierten Produkten [7].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten erfolgten unter Schutzgas (N_2). Ausgewählte Eigenschaften, Ausbeuten und Analysenwerte der Komplexe I–IV finden sich in Tab. 4.

Photochemische Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ mit S_8

Bei der Bestrahlung einer orangen Suspension aus 350 mg (0.60 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ und 154 mg (0.60 mmol) S_8 in THF (Tauchlampenapparatur, Hg-Lampe 125 W, Wasserkühlung) erhält man nach 70 min eine dunkelgrüne Lösung. Diese wird vom Solvens befreit, der Rückstand in 10 ml Toluol gelöst und an Al_2O_3 (Akt. II/III, Säule 16×3 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man der Reihe nach eine blauschwarze ($\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2\text{S}_6$ (IV)), rotbraune (Cp^*_2Ru_2 -

Tabelle 4

Ausgewählte Eigenschaften, Ausbeuten und Analysenwerte der Komplexe I–IV

Summenformel	Ausbeute ^a (%)	Fp. (°C)	Mol.gew. ^b (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.)) (%)		
				C	H	S
$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Ru}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (I)	11	ab 143 (Zers.)	^c 712.9	40.44 40.42	4.24 4.19	17.99 18.16
$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Ru}_2\text{O}_3\text{S}_4$ (II)	18–21	ab 150 (Zers.)	686 684.9	40.34 40.51	4.41 4.42	18.72 18.97
$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Ru}_2\text{OS}_5$ (III)	10–12	ab 173 (Zers.)	662 660.9	38.16 38.28	4.58 4.54	24.25 23.03
$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Ru}_2\text{O}_2\text{S}_6$ (IV)	18–29	ab 185 (Zers.)	722 721.0	36.65 36.79	4.19 4.22	26.68 25.50

^a Bezogen auf eine Bestrahlungsdauer von 70 min (siehe Text). ^b Felddesorptionsmassenspektren (Gerät Varian 311A, Toluollösung) bezogen auf ^{102}Ru . ^c Es werden insgesamt drei Peaks bei $m/e = 746, 714$ und 682 beobachtet.

(CO)₅ (III)) und gelbe Zone (Cp*₂Ru₂(CO)₄S₄ (I)). Schließlich läßt sich mit Ether noch gelboranges Cp*₂Ru₂(CO)₃S₄ (II) eluieren. Eine optimale Reinigung der Produkte I und III wird durch wiederholte Chromatographie unter obigen Bedingungen erzielt. I und II werden aus Toluol/Hexan (1/1 bzw. 3/1-Gemisch) umkristallisiert und III und IV aus CH₂Cl₂/Et₂O (3/1- bzw. 1/1-Gemisch).

Röntgenstrukturanalyse von Cp*₂Ru₂(CO)₅ (III)

Orange-roter unregelmäßiger Kristall (0.3 × 0.3 × 0.4 mm³); monoklin, Raumgruppe C_{2h}⁶-C2/c (Nr. 15); Gitterkonstanten: *a* 8.921(2), *b* 14.990(6), *c* 18.987(6) Å, β 91.05(2)°, *V* 2538.6 Å³, *Z* = 4; empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans von 8 Reflexen, 4.6 < θ < 26.1); μ 15.75 cm⁻¹, *F*(000) = 1328, *d*_{röntg} 1.73 g Mg m⁻³. Die Messung erfolgte auf einem Syntex P3 (DATA GENERAL NOVA 3), Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\theta/2\theta$ scans *h*(0/13), *k*(0/22), *l*(-27/27), 3° ≤ 2 θ ≤ 60°, von ca. 3800 möglichen Reflexen 2569 (*I* ≥ 2σ(*I*)) gemessen, davon unabhängige 2394 (*I* ≥ 2.5σ(*I*), *R*_{merge} = 0.046). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson, Fourier- und Differenzsynthesen, alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des Programms HFIX [17] fixiert; *R* = 0.06, *R*_w = 0.055 (*R*_w = [Σ_w(|*F*₀ - |*F*_c||)²/Σ_w*F*₀²]^{1/2}), Restelektronendichte 1.13/ - 0.74 e/Å³, shift/esd = 0.22/1.4, Goof = 4.23 = [Σ_w(|*F*₀ - |*F*_c||)²/(*NO* - *NV*)]^{1/2}. Alle Rechnungen basieren auf dem Programm SHELXTL [17]. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [18].

Literatur

- 1 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742; A. Müller und E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.*, 31 (1987) 89.
- 2 M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, M.C. VanDerveer und R.C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3064.
- 3 J. Wachter, *J. Coord. Chem. B*, 15 (1987) 219.
- 4 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 708.
- 5 H. Chanaud, A.M. Ducourant und C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 201; R. Weberg, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, 4 (1985) 1315.
- 6 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1060.
- 7 T.B. Rauchfuss, D.P.S. Rodgers und S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3114.
- 8 H.B. Abrahamson, M.C. Palazzotto, C.L. Reichel und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4123.
- 9 M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1585.
- 10 M. Herberhold, D. Reiner, K. Ackermann, U. Thewalt und T. Debaerdemaker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1199.
- 11 C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6321.
- 12 L.R. Maxwell, V.M. Mosley und S.B. Hendricks, *Phys. Rev.*, 50 (1936) 41; B. Meyer, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 367.
- 13 U. Müller, P. Klingelhöfer, C. Friebel und J. Pebler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 689.
- 14 A. Müller, W. Jaegermann und J.E. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245.
- 15 J. Amarasekera, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2017.
- 16 R.A. Schunn, C.J. Fritchie, Jr. und C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 892.
- 17 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, 1983, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, BRD.
- 18 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham, 1974.