

## $\pi$ -Olefin-Iridium- Komplexe XXIII <sup>☆</sup> Umsetzungen reaktiver Cycloocta-1,5-dien-rhodium- und -iridium-Verbindungen mit Alkinen

Jörn Müller <sup>\*</sup>, Regina Schubert, Matthias Tschampel, Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 3. Mai 1995

### Abstract

A detailed study of the reaction of  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  (cod =  $\eta^4$ -cycloocta-1,5-diene) with MeLi led to an improved synthesis of  $[(\text{cod})\text{Ir}(\mu\text{-CH}_2)]_2$  (1). Reaction of 1 with 3-hexyne yields a mixture of products from which the iridacyclopentadienyl complex  $[\eta^5\{1\text{-}(\text{cod})\text{-}1,1\text{-H}_2\text{-IrCH=CEtCEt=CH}\}(\text{cod})\text{Ir}]$  (2) as well as a compound of formal composition  $[(\text{cod})_2\text{Ir}_2(\text{hexyne})_3]$  (5) were isolated; 2 was characterized by X-ray crystal analysis. On the other hand, direct interaction between  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  and MeLi in the presence of 2-butyne affords  $[(\text{cod})(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{Ir}]$  (6). The latter may be alternatively synthesized by reaction of  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  with  $\text{AgBF}_4$  and 2-butyne and successive treatment of the resulting  $[(\text{cod})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ir}]^+$  cation (7) with MeLi. Reaction of  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  with 2-butyne in the presence of *n*-PrLi afforded the trinuclear rhodacyclopentadienyl complex  $[\eta^5\{1\text{-}(\text{cod})\text{-}1\text{-}(\mu\text{-H})\text{-RhCMe=CMcMe=CMc}\}(\text{cod})\text{Rh}]_2$  (8).

### Zusammenfassung

Eine detaillierte Untersuchung der Reaktion von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  (cod =  $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien) mit MeLi führte zu einer verbesserten Synthese für  $[(\text{cod})\text{Ir}(\mu\text{-CH}_2)]_2$  (1). Die Reaktion von 1 mit 3-Hexin liefert ein Produktgemisch, aus dem der Iridacyclopentadienylkomplex  $[\eta^5\{1\text{-}(\text{cod})\text{-}1,1\text{-H}_2\text{-IrCH=CEtCEt=CH}\}(\text{cod})\text{Ir}]$  (2) sowie eine Verbindung der formalen Zusammensetzung  $[(\text{cod})_2\text{Ir}_2(\text{Hexin})_3]$  (5) isoliert wurden; 2 wurde durch Röntgen-Kristallanalyse charakterisiert. Andererseits entsteht bei der direkten Einwirkung von MeLi auf  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  in Gegenwart von 2-Butin  $[(\text{cod})(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{Ir}]$  (6). Letzteres kann alternativ durch Umsetzung von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit  $\text{AgBF}_4$  und 2-Butin und nachfolgende Behandlung des entstehenden Kations  $[(\text{cod})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ir}]^+$  (7) mit MeLi synthetisiert werden. Die Reaktion von  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  mit 2-Butin in Gegenwart von *n*-PrLi lieferte den dreikernigen Rhodacyclopentadienylkomplex  $[\eta^5\{1\text{-}(\text{cod})\text{-}1\text{-}(\mu\text{-H})\text{-RhCMe=CMcMe=CMc}\}(\text{cod})\text{Rh}]_2$  (8).

**Keywords:** Rhodium; Iridium;  $\mu$ -Methylene ligand; Metallacyclopentadienyl complex; Cyclohexadienyl complex; X-ray crystallography

### 1. Einleitung

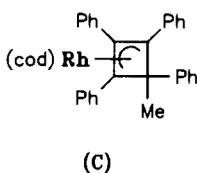
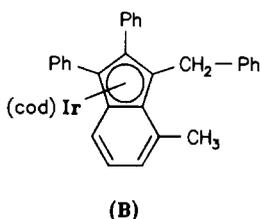
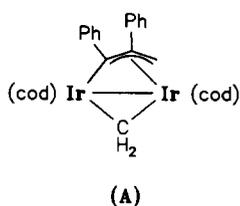
Insertions-, Oligomerisierungs- und insbesondere Cyclisierungsreaktionen von Alkinen an Organometallspezies sind seit langem bekannt und können zu diversen organischen Produkten bzw. einer strukturell interessanten Vielfalt von Komplexen führen. Im Einzelfall sind Vorhersagen über den zu erwartenden

Reaktionsverlauf und über die Stabilität bzw. Isolierbarkeit der durchlaufenen Organometall-Zwischenstufen schwer zu treffen, da zu viele Faktoren zusammenspielen, etwa die Art des Metalls und der Zweitliganden, die Reaktionsbedingungen und die Natur der Substituenten an der Alkineinheit. Einige Beispiele aus vorangegangenen eigenen Arbeiten zur Organometallchemie des Iridiums und Rhodiums mögen dies veranschaulichen.

Der durch Umsetzung von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  (cod =  $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien) mit MeLi erhältliche reaktive  $\mu$ -Methylenkomplex  $[(\text{cod})\text{Ir}(\mu\text{-CH}_2)]_2$  (1) [1,2] bildet bei der Einwirkung von Diphenylacetylen (Tolan) mehrere Produkte, von denen Hexaphenylbenzol, 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol sowie durch Einschlebung

<sup>☆</sup> Für XXII. Mitteilung siehe J. Müller, P. Escarpa Gaede und K. Qiao, *Z. Naturforsch.*, 49b (1994) 1645. Herrn Prof. Dr. Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>\*</sup> Corresponding author.



eines Tolanmoleküls in eine  $\mu\text{-CH}_2\text{-Ir}$ -Bindung entstandenes **A** isoliert und charakterisiert werden konnten [3]. Setzt man dagegen  $[\{(\text{cod})\text{IrCl}\}_2]$  mit MeLi direkt in Gegenwart von Tolan um, so erhält man anstelle von **1** bzw. **A** den Indenylkomplex **B** [4]. Im Falle des Rhodiums liefert das entsprechende System eine Verbindung der zu **B** analogen formalen Zusammensetzung  $[(\text{cod})\text{M}(\text{Tolan})_2\text{CH}_3]$ , jedoch mit der völlig verschiedenen Struktur des Cyclobutenylkomplexes **C** [5]. Die beiden zuletzt genannten Umsetzungen verlaufen offensichtlich über koordinativ ungesättigte, hochreaktive  $[(\text{cod})\text{MCH}_3]$ -Intermediate, die jedoch in Abhängigkeit vom Metallatom M voneinander stark abweichendes Verhalten zeigen.

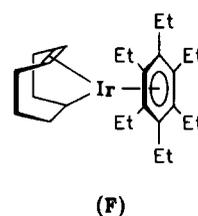
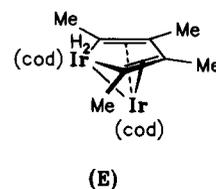
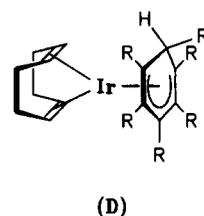
Der Einfluß unterschiedlicher Substituenten an der Alkineinheit äußert sich im System  $[\{(\text{cod})\text{IrCl}\}_2]/n\text{-PrLi}/\text{RC}\equiv\text{CR}$ , in dem durch  $\beta$ -Eliminierung aus  $[(\text{cod})\text{Ir-}n\text{-Pr}]$  gebildetem  $[(\text{cod})\text{IrH}]$  die Rolle des reaktiven Intermediates zukommen sollte [6]. Im Falle  $\text{R} = \text{Me}$  resultieren u.a. die Verbindungen **D** und **E**. Dagegen wird für  $\text{R} = \text{Et}$  der Komplex **F** gebildet. Mit  $\text{R} = \text{Ph}$  entsteht wiederum die zu **D** analoge Hexaphenyl-cyclohexadienyl-Spezies. Gemeinsam ist den zuletzt genannten Reaktionen das Auftreten der betreffenden Benzolderivate  $\text{C}_6\text{R}_6$ .

Die vorliegende Arbeit beschreibt abschließende Untersuchungen, die wir einerseits zur Reaktivität von **1** gegenüber Alkinen, andererseits zu den Systemen

$[\{(\text{cod})\text{MCl}\}_2]/\text{RLi}/\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$  und zu verwandten Umsetzungen durchgeführt haben.

## 2. Präparative Ergebnisse und Diskussion

Bevor wir uns weiteren Studien zur Reaktivität von **1** gegenüber Alkinen zuwandten, sahen wir uns durch widersprüchliche Literaturangaben dazu veranlaßt, die Synthesebedingungen für **1** genauer zu untersuchen. Der Komplex war erstmalig von der Arbeitsgruppe E.L. Muetterties als Produkt der Umsetzung von  $[\{(\text{cod})\text{IrCl}\}_2]$  mit MeLi (stöchiometrisches Stoffmengenverhältnis 1:2) in Ether beschrieben worden [1]. Unabhängig davon hatten wir ihn auf analoge Weise und mit einem ähnlichen Temperaturprogramm, allerdings unter Verwendung eines Überschusses an MeLi (1:3) synthetisiert und überdies durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert [2]. Ein wesentlicher Unterschied in der Aufarbeitung bestand in unserem Falle in einem Filtrations-schritt über wasserhaltiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die von Muetterties angegebenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1** stimmten jedoch mit unseren nur hinsichtlich der  $\mu\text{-CH}_2$ - (7.78 bzw. 7.75) und der olefinischen cod-Signale (4.6) überein, während bei den cod-Methylenprotonen drastische Unterschiede resultierten, nämlich 2.06 (16 H) [2] gegenüber 1.27 (8 H) und 0.85 ppm (8 H) [1]. Die Arbeit von Muetterties enthält übrigens keine elementaranalytischen Angaben zu **1**. Dieselbe Gruppe



beschrieb später die Umsetzung von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit MeLi (Verhältnis 1:3.7) [7]; dabei wurde eindeutig charakterisiertes  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{CH}_3)_2]\text{Li}$  (**1a**) isoliert, doch finden sich keinerlei Hinweise auf die etwaige parallel verlaufende Bildung von **1**.

Eine Reihe von Versuchen zu der offenkundigen Problematik der Reaktion führte nun zu dem überraschenden Ergebnis, daß sich **1a** nur bei Lichteinwirkung bildet. Setzt man unter strengem Lichtausschluß  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit überschüssigem MeLi in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  um, so entsteht eine klare, orangebraune Lösung. Nach allmählichem Aufwärmen auf  $0^\circ\text{C}$ , Abziehen des Solvens, Elution des Rückstandes mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  (MeLi ist in Benzol praktisch unlöslich) und Filtration (bis zu diesem Punkt ständig unter Lichtausschluß) zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Lösung neben geringfügigen Verunreinigungen ausschließlich die Signale von **1** bei 7.78, 4.6 und 2.06 ppm. Führt man denselben Versuch unter ansonsten exakt gleichen Bedingungen bei Tageslicht durch, so erscheinen im Spektrum neben den Signalen von **1** auch solche bei 3.16 (4 H), 2.16 (4 H), 1.59 (4 H) und 0.86 ppm (6 H), die innerhalb der üblichen Schwankungsbreiten den von Muettertius für **1a** angegebenen entsprechen [7]. Der Stoffmengenanteil von **1a** steigt mit wachsender Lichtintensität während der Reaktion deutlich an (typisches Verhältnis **1a** = 1:6); es ist also möglich, daß bei der Isolierung lediglich **1a** auskristallisiert.

Weitere Versuche ergaben, daß sich **1a** weder thermisch noch photochemisch noch durch milde dehydrierende oder oxidierende Reagenzien in **1** überführen läßt, dafür jedoch sehr hydrolyseempfindlich ist und sich z.B. bei der Filtration der Lösung über wasserhaltiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quantitativ zersetzt, während **1** unbeeinflusst bleibt. Über die Natur des zu **1a** führenden photochemischen Schrittes können wir bislang nur Vermutungen anstellen. Wahrscheinlich entsteht bei der Umsetzung von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit MeLi in Ether zunächst die solvensstabilisierte Spezies  $[(\text{cod})\text{IrCH}_3(\text{OEt}_2)]$ , die entweder in einer Dunkelreaktion unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung zu **1** dimerisiert oder parallel dazu einer photoinduzierten Substitution des Solvensmoleküls durch MeLi unter Bildung von **1a** unterliegt. Jedenfalls läßt sich die Ausbeute an **1** deutlich erhöhen, wenn man die Reaktion unter Lichtausschluß durchführt.

Läßt man **1** in Hexan bei Raumtemperatur mit 3-Hexin reagieren, so ist bereits nach 1.5 h vollständige Umsetzung erfolgt unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung. Im Rohprodukt lassen sich durch fraktionierte Verdampfung im Massenspektrometer neben Tetraethyl- und Hexaethylbenzol vier Ir-haltige Komplexe nachweisen mit formalen Zusammensetzungen  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{CH}_2)_2(\text{Hexin})]$  ( $m/z$  712; 2 Isomere **2** und **3**),  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{CH}_2)_2(\text{Hexin})_2]$  ( $m/z$  794; **4**) und  $[(\text{cod})\text{Ir}]_2(\text{Hexin})_3]$  ( $m/z$  848, jeweils bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ ; **5**). Die

Reinisolierung der Komplexe erwies sich als sehr schwierig. Durch präparative HPLC an einer  $\text{C}_{18}$ -Phase konnten eines der Isomere mit  $m/z$  712 (**2**) sowie **5** in reiner Form isoliert werden, wenngleich unter deutlichen Substanzverlusten. In höherer Ausbeute ließ sich **5** durch konventionelle Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abtrennen. Die Reinisolierung von **3** und **4** gelang hingegen nicht.

Der Komplex **2** wurde durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert und erwies sich als 3,4-Diethyliridacyclopentadienyl-Verbindung. Die analoge am Metallacyclus unsubstituierte Spezies hatten wir bereits früher auf anderem Wege erhalten [8]. Wie bei letzterer werden die beiden Hydridwasserstoffe im EI-Massenspektrum sehr leicht abgespalten; erst unter Feldionisationsbedingungen läßt sich das Molekül-Ion mit der berechneten Isotopenverteilung beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) erscheinen die in der Symmetrieebene des Komplexes liegenden, chemisch nicht äquivalenten (und röntgenstrukturanalytisch nicht lokalisierten) Hydridprotonen bei  $\delta$ -Werten von  $-13.47$  und  $-12.48$  ppm. Die olefinischen cod-Protonen liefern 4 breite Multipletts bei 3.89, 3.80, 3.64 und 3.07 (je 2 H), die cod- $\text{CH}_2$ -Gruppen solche bei 2.83, 2.52, 2.44 und 2.11 (je 4 H), die Protonen am Metallacyclus in 2,5-Position ein Singulett bei 4.77 (2 H), die Methylgruppen der Et-Substituenten ein Tripletts bei 1.16 (6 H;  $^3J = 8$  Hz) und die diastereotopen  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Et-Substituenten zwei Dubletts von Quartetts bei 2.65 und 1.92 ppm (je 2 H;  $^2J = 15$  Hz).

Metallacyclopentadienyl-Komplexe sind als Produkte der Reaktion von Organometallspezies mit Alkinen häufig beschrieben worden [9]; dagegen ist die zu **2** führende Cyclisierung unter Beteiligung einer Alkineinheit und zweier  $\mu$ -Methylenliganden bei gleichzeitigem Transfer zweier H-Atome auf ein Metallatom ein recht ungewöhnlicher Prozeß.

Die zu **2** isomere Verbindung **3** stellt offenbar das durch Einschlebung einer Hexineinheit in eine  $\mu$ - $\text{CH}_2$ -Ir-Bindung von **1** gebildete Analogon zum betreffenden Diphenylkomplex **A** dar. Das Molekül-Ion im Massenspektrum zeigt im Gegensatz zu **2** keine ausgeprägte  $\text{H}_2$ -Eliminierung; im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung erscheinen wie bei **A** [3] zwei Dubletts ( $^2J = 6$  Hz) für die chemisch nicht äquivalenten Protonen des noch vorhandenen  $\mu$ -Methylenliganden bei 10.60 und 9.77 ppm sowie insgesamt 7 Signale für die olefinischen cod-Protonen; außerdem sind zwei Tripletts bei 1.24 und 1.20 ppm für die Methylgruppen der Et-Substituenten zu erkennen. Ansonsten erlaubt das aufgrund der enthaltenen Verunreinigungen sehr komplexe Spektrum keine weiteren Aussagen. Noch schwieriger gestaltete sich die Identifizierung von **4**; die Zusammensetzung läßt auf das doppelte Insertionsprodukt von Hexin in beide  $\mu$ - $\text{CH}_2$ -Ir-Einheiten von **1** schließen; als Bestätigung dieser Annahme zeigt das

NMR-Spektrum von **4** keine Signale mehr im für  $\mu$ -Methylenliganden typischen Tieffeldbereich.

Von analysenrein anfallendem **5** konnten zwar Kristalle erhalten werden, die Röntgenbeugungsanalyse scheiterte jedoch mehrfach an gravierenden Fehlordnungsproblemen. Das überaus signalreiche NMR-Spektrum zeigt keine Anzeichen für noch vorhandene  $\mu$ -CH<sub>2</sub>-Liganden und belegt eine sehr unsymmetrische Struktur (insgesamt 8 Resonanzen für die 8 vorhandenen olefinischen cod-Protonen). Aufgrund dieser Asymmetrie neigen wir zu der Annahme, daß die drei im Molekül vorhandenen Hexineinheiten zu einem Bisallyl-Liganden verknüpft sind und eine "fly-over"-Struktur bilden, wie sie bereits 1959 für einen ähnlich aufgebauten Co-Komplex bewiesen wurde [10].

In Schema 1 sind die Reaktionen von **1** mit Alkinen unter Einbeziehung der früher erhaltenen Befunde [3] formal zusammengefaßt (R = Et, Ph). Das durch Addition eines Alkinmoleküls an den elektronisch ungesättigten Komplex **1** entstandene Primärintermediat konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, es lagert alternativ zu **2** oder **3** um oder geht unter Aufnahme zweier weiterer Alkineinheiten nebst Etheneliminierung in **5** über. Die Komplexe **4** und **5** kommen als Vorläufer für die in Schema 1 aufgeführten Benzolderivate in Betracht.

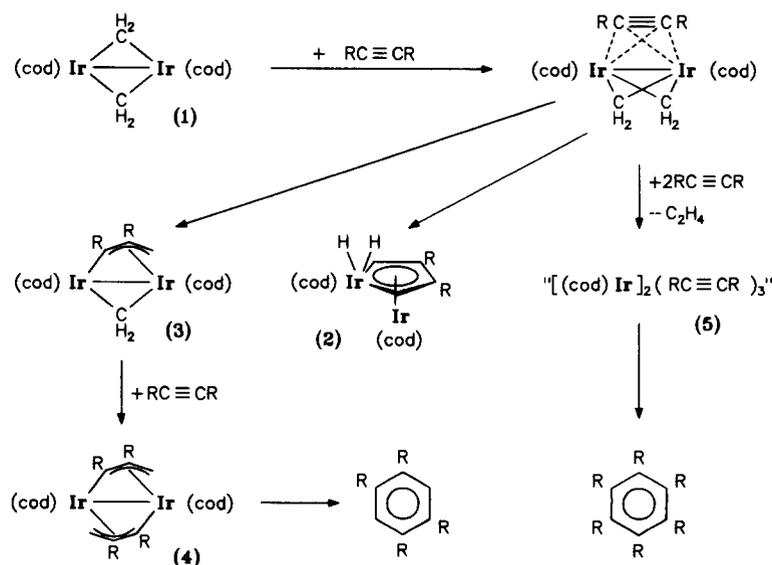
Die Umsetzung von **1** mit 2-Butin verläuft deutlich langsamer als die betreffenden Reaktionen mit Tolan oder 3-Hexin; nach 12 h sind noch beträchtliche Mengen des Methylenkomplexes vorhanden. Man erhält qualitativ eine ähnliche Produktverteilung wie in Schema 1 angegeben, doch bereitet die chromatographische Trennung selbst mit HPLC wesentlich größere Schwierigkeiten, überdies sind die Komplexe leichter

zersetzlich. Von weiteren Isolierungsversuchen wurde deshalb abgesehen.

Die direkte Reaktion von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit MeLi in Ether in Gegenwart von 2-Butin läuft nicht über den  $\mu$ -Methylenkomplex **1**, unterscheidet sich aber auch deutlich von der einleitend erwähnten Umsetzung in Gegenwart von Tolan. Im Rohprodukt lassen sich massenspektrometrisch im wesentlichen drei Komplexe mit den formalen Zusammensetzungen  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{Butin})\text{CH}_3]$  ( $m/z$  370),  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{Butin})_2\text{CH}_3]$  ( $m/z$  424; wahrscheinlich das Ir-Analogon zu **C**) und  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{Butin})_3\text{CH}_3]$  ( $m/z$  478) (**6**) nachweisen, dagegen findet sich kein Hexamethylbenzol. Durch präparative HPLC konnte schließlich **6** isoliert und nachfolgend als  $\eta^5$ -Heptamethylcyclohexadienyl-Verbindung identifiziert werden. Die Reaktion ist also durch schrittweise Insertion von Butineinheiten in die Ir-CH<sub>3</sub>-Bindung des zunächst gebildeten reaktiven  $[(\text{cod})\text{IrCH}_3]$ -Intermediats gekennzeichnet, wobei spätestens die dritte Insertion unter Cyclisierung verläuft.

Im Massenspektrum von **6** bildet das Fragment-Ion  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  ( $m/z$  463) erwartungsgemäß den Basispeak. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ähnelt sehr dem von **D** (R = CH<sub>3</sub>) [6], zudem existieren Analogien zu verwandten Cyclohexadienylkomplexen [11]. Der bei Raumtemperatur rotierende cod-Ligand liefert zwei verbreiterte Signale bei 3.03 (4 H) und 2.28 (8 H), die Methylsubstituenten am Cyclohexadienylsystem ergeben fünf scharfe Singulets bei 2.05 (3 H; 3-Me), 1.67 (6 H; 2,4-Me), 1.28 (6 H; 1,5-Me), 1.26 (3 H; *exo*-Me) und 0.47 ppm (3 H; *endo*-Me).

Die Isolierung von **6** über präparative HPLC ist mit erheblichen Substanzverlusten durch Zersetzungerscheinungen verknüpft (Reinausbeute 8%). Wir ver-



Scheme 1.

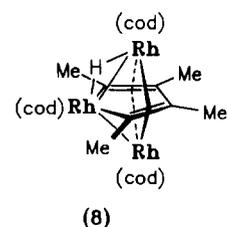
suchten deshalb, **6** auf alternativem Wege über das  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$ -Kation (**7**) zu synthetisieren, das von Muetterties et al. bereits 1979 über die Reaktion von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit  $\text{AgBF}_4$  und nachfolgende Umsetzung des solvensstabilisierten Kations  $[(\text{cod})\text{IrL}_x]^+$  mit Hexamethylbenzol erhalten worden war [12]. Uns interessierte dabei zugleich die Frage, ob das letztgenannte Kation 2-Butin ebenfalls zu  $\text{C}_6\text{Me}_6$  zu cyclotrimerisieren vermag.

Die Untersuchung des Systems  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2/\text{AgBF}_4/2\text{-Butin}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigte, daß auch hier ein schrittweiser Aufbau des  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -Liganden stattfindet. Verfolgt man die Reaktion durch sukzessive Probenahme und Aufnahme des Massenspektrums unter Einsatz der für kationische Organometallspezies geeigneten direkten chemischen Ionisation (DCI; Reaktandgas Methan), so läßt sich zunächst die Bildung von  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+$  ( $m/z$  409) beobachten. In steigendem Maße tritt dann auch  $[(\text{cod})\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$  ( $m/z$  463; jeweils bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ ) auf, während die relative Intensität der Peakgruppe um  $m/z$  409 zurückgeht. Das Kation **7** vermag jedoch bei Raumtemperatur die Bildung von  $\text{C}_6\text{Me}_6$  aus 2-Butin nicht zu katalysieren; auch nach einer Reaktionsdauer von drei Tagen ist bei Vorhandensein eines Butinüberschusses kein freies Hexamethylbenzol nachweisbar.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetrafluoroborates von **7** ( $\text{CDCl}_3$ ) stimmt mit den Literaturdaten [12] überein. Die olefinischen cod-Protonen ergeben ein nicht aufgelöstes Multiplett bei 3.57 (4 H), die cod- $\text{CH}_2$ -Protonen erscheinen im Bereich zwischen 1.98 und 2.20 (8 H), und der  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -Ligand liefert ein Singulett bei 2.26 ppm (18 H).

Durch Umsetzung von **7** mit MeLi in Ether läßt sich erwartungsgemäß **6** erhalten; die Reinausbeute beträgt 38%.

Abschließend sei über einige Reaktionen für den Fall des Rhodiums berichtet. Das System  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/\text{MeLi}/2\text{-Butin}$  liefert einen zu **6** analogen Rhodiumkomplex, der jedoch im Gegensatz zu **6** sehr instabil ist und auch durch Aufarbeitung bei tiefer Temperatur nicht rein erhalten werden konnte. Das System  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/n\text{-PrLi}/2\text{-Butin}$  zeigt hinsichtlich der Produktzusammensetzung eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Läßt man die Reaktionslösung bis auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man praktisch ausschließlich Hexamethylbenzol. Arbeitet man bereits nach Erreichen von  $0^\circ\text{C}$  auf, so ist der Anteil an Cy-



clotrimerem deutlich geringer. Neben einer nachweisbaren Spezies der formalen Zusammensetzung  $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{Butin})_3\text{H}]$ , offenbar einem Gemisch mehrerer Isomere, tritt der dreikernige Rhodacyclopentadienyl-Komplex **8** auf, der durch Tieftemperaturchromatographie in einer Ausbeute von 40% isoliert werden kann.

Die Strukturzuordnung für **8** basiert im wesentlichen auf dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und wird durch frühere Befunde an vergleichbaren Komplexen gestützt [8]. Das hydridische H-Atom gibt sich durch ein angenähertes Triplet bei  $-5.20$  ppm zu erkennen, bedingt durch zwei gleichgroße Kopplungen von 24 Hz mit zwei Rh-Kernen. Die Triplettkomponenten sind durch eine zusätzliche Kopplung mit dem dritten Rh-Kern weiter aufgespalten, die jedoch  $< 2$  Hz ist. Damit ist dem Hydrid eindeutig eine Brückenfunktion zuzuordnen; für letztere spricht auch die im Vergleich zu den terminalen Hydridprotonen von **2** deutliche Tieffeldverschiebung um ca. 8 ppm. Im Unterschied zu **2** zeigt das Molekül-Ion von **8** im EI-Massenspektrum überdies keine ausgeprägte Tendenz zur H-Abspaltung.

Die Methylsubstituenten am Metallacyclus ergeben durch Kopplung mit dem Rhodiumatom im Ring Dubletts bei 2.23 (6 H; 3,4-Me;  $J = 5$  Hz) und 0.83 (6 H; 2,5-Me;  $J = 3.5$  Hz). Die cod-Liganden sind aufgrund der  $\text{C}_8$ -Symmetrie des Komplexes chemisch nicht äquivalent und liefern insgesamt 9 Multipletts. Die an das Ring-Rh-Atom gebundenen olefinischen cod-Protonen erscheinen bei 3.70 und 3.49 (je 2 H); dieser cod-Ligand ist fixiert. Im Gegensatz dazu rotieren die cod-Ringe an den axialen Rh-Atomen; die betreffenden olefinischen Protonen liefern zwei verbreiterte Singulets bei 4.33 und 3.14 ppm (je 4 H). Die Multipletts der cod-Methylen-Protonen liegen bei 2.98, 2.59, 2.41, 2.20 (je 4 H) und 2.01 ppm (8 H).

Zusammenfassend wird die eingangs erwähnte Problematik hinsichtlich der Vorhersage des Reaktionsverlaufs zwischen Alkinen und Organometallspezies durch die hier vorgestellten präparativen Befunde erneut eindrucksvoll bestätigt.

### 3. Röntgenstrukturanalyse von **2**

Die Messung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> bei einer Temperatur von ca. 173 K mit Mo-K  $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Der

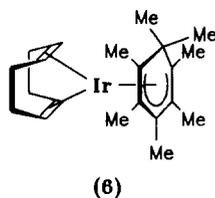


Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für **2**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ir1	0.11969(4)	0.11120(2)	0.41897(4)	0.0148(1)
Ir2	0.24860(4)	0.15083(2)	0.69873(4)	0.0154(1)
C1	0.0395(12)	0.1189(4)	0.5947(11)	0.019(2)
C2	0.1664(11)	0.1985(4)	0.5100(10)	0.017(2)
C3	-0.0609(11)	0.1482(4)	0.4726(11)	0.013(2)
C4	0.0052(13)	0.1939(4)	0.4272(11)	0.022(3)
C5	-0.2246(12)	0.1345(6)	0.3942(11)	0.029(3)
C6	-0.0713(13)	0.2347(5)	0.2978(11)	0.025(3)
C7	-0.0967(20)	0.2908(7)	0.3584(15)	0.053(3)
C8	-0.3136(20)	0.1692(9)	0.4553(20)	0.064(4)
C11	-0.0148(14)	0.0420(4)	0.3009(12)	0.025(3)
C12	0.1151(13)	0.1257(5)	0.2029(10)	0.021(3)
C13	0.1337(17)	0.0234(6)	0.4012(13)	0.037(3)
C14	0.2599(14)	0.1098(5)	0.3065(13)	0.027(3)
C15	-0.0623(16)	0.0460(6)	0.1412(15)	0.043(3)
C16	0.0180(2)	0.0870(9)	0.0946(18)	0.059(4)
C17	0.2515(19)	0.0059(6)	0.3452(19)	0.050(3)
C18	0.3226(21)	0.0515(6)	0.3003(20)	0.054(4)
C21	0.4809(12)	0.1622(5)	0.7396(11)	0.023(3)
C22	0.3435(15)	0.0785(6)	0.8419(14)	0.033(3)
C23	0.4428(11)	0.2016(6)	0.8264(13)	0.028(3)
C24	0.3018(15)	0.1158(5)	0.9144(12)	0.028(3)
C25	0.3945(18)	0.1586(6)	1.0359(15)	0.039(3)
C26	0.5677(16)	0.1086(6)	0.7951(16)	0.036(3)
C27	0.4997(15)	0.1925(7)	0.9928(15)	0.042(3)
C28	0.5102(16)	0.0720(6)	0.8745(15)	0.040(3)

Komplex **2** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle;  $a$  994.4(7),  $b$  2385.1(13),  $c$  1001.7(8) pm,  $\beta$  114.42(5)°,  $V$  2163 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  2.183 g cm<sup>-3</sup>. Es wurden 4938 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen, davon 4106 mit  $I > 2\sigma(I)$  für die Verfeinerung herangezogen; 235 verfeinerte Parameter,  $R$  0.053, Auswertprogramm SHELX-76. Die Rohintensitäten wurden einer Lorentz- und Po-

Tabelle 2

Bindungsabstände [pm] in **2**

Ir1–Ir2	272.4(1)	Ir1–C1	222(1)
Ir1–C2	224(1)	Ir1–C3	226(1)
Ir1–C4	230(1)	Ir1–C11	214(1)
Ir1–C12	217(1)	Ir1–C13	209(1)
Ir1–C14	212(2)	Ir2–C1	205(1)
Ir2–C2	206(1)	Ir2–C21	219(1)
Ir2–C22	219(1)	Ir2–C23	219(1)
Ir2–C24	217(1)	C1–C3	140(1)
C2–C4	147(2)	C3–C4	144(2)
C3–C5	152(2)	C4–C6	155(1)
C5–C8	151(3)	C6–C7	153(2)
C11–C13	147(2)	C11–C15	147(2)
C12–C14	144(2)	C12–C16	145(2)
C13–C17	155(3)	C14–C18	154(2)
C15–C16	146(3)	C17–C18	147(3)
C21–C23	143(2)	C21–C26	151(2)
C22–C24	132(2)	C22–C28	156(2)
C23–C27	154(2)	C24–C25	156(2)
C25–C27	152(3)	C26–C28	145(2)

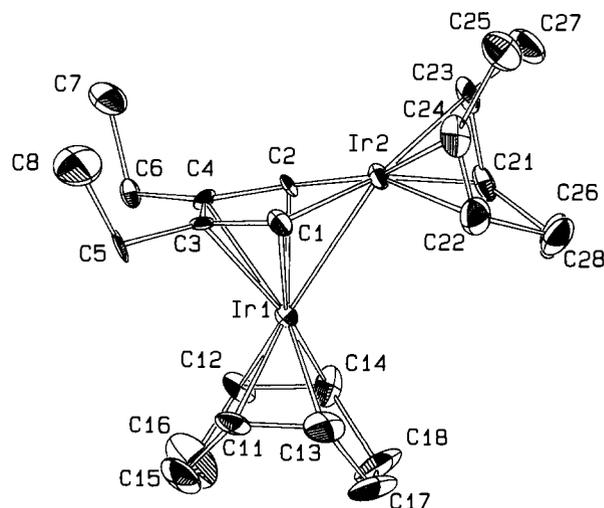
Tabelle 3

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **2**

C1–Ir1–C3	36.3(3)	C2–Ir1–C4	37.9(4)
C3–Ir1–C4	36.9(4)	C1–Ir1–Ir2	47.6(3)
C2–Ir1–Ir2	47.9(2)	C11–Ir1–C12	80.0(5)
C11–Ir1–C13	40.2(5)	C12–Ir1–C14	38.9(4)
C13–Ir1–C14	2.2(6)	C1–Ir2–C2	78.6(4)
C21–Ir2–C23	38.3(5)	C22–Ir2–C24	35.2(5)
C23–Ir2–C24	80.5(5)	C21–Ir2–C22	80.7(5)
Ir2–C1–C3	118.0(8)	Ir2–C2–C4	114(1)
C1–C3–C4	114(1)	C1–C3–C5	125(1)
C4–C3–C5	122(1)	C2–C4–C3	114(1)
C2–C4–C6	118(1)	C3–C4–C6	128(1)
C3–C5–C8	111(1)	C4–C6–C7	109(1)
C13–C11–C15	123(1)	C14–C12–C16	122(1)
C11–C13–C17	123(1)	C12–C14–C18	121(1)
C11–C15–C16	115(1)	C12–C16–C15	119(2)
C13–C17–C18	116(1)	C14–C18–C17	114(2)
C23–C21–C26	126(1)	C24–C22–C28	120(1)
C21–C23–C27	120(1)	C22–C24–C25	131(1)
C24–C25–C27	112(1)	C21–C26–C28	114(1)
C23–C27–C25	113(1)	C22–C28–C26	117(1)

larisations-, jedoch keiner Absorptionskorrektur unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabellen. 1–3 sowie in Fig. 1 wiedergegeben [13].

Bis jetzt sind erst wenige Iridacyclopentadienyl-Komplexe strukturanalytisch untersucht worden [8,14–16]. Der Ir–Ir-Abstand liegt mit 272.4 pm im Bereich der in den anderen Fällen gemessenen Werte (272–277 pm), ist jedoch deutlich größer als im Edukt **1** (260 pm [2]). Eine Reihe von Strukturdaten belegt, daß der Metallacyclus in **2** ein hohes Maß an  $\pi$ -Delokalisation aufweist. Der Ring ist weitgehend planar; der Winkel zwischen den Ebenen Ir2–C1–C2 und C1–C2–C3–C4 beträgt lediglich 12.2°. In letztere sind auch die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Et-Substituenten einbezogen; der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C1–C2–C3–C4 und C3–C4–C5–C6 beläuft sich nur noch auf 2.4°.

Fig. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls **2** ohne H-Atome.

Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Metallacyclus sind ausgeglichen (im Mittel 143.7 pm) und durch die  $\pi$ -Koordination an Ir1 insgesamt aufgeweitet. Obwohl letzterer Umstand auch die Ir2–C1/2-Abstände betrifft, ist deren Mittelwert von 205.5 pm immer noch deutlich kürzer als eine  $\sigma$ -Ir–C-Einfachbindung (ca. 214 pm). Die Beanspruchung der Metallorbitale mit  $\pi$ -Symmetrie an Ir2 durch den Mehrfachbindungscharakter innerhalb des C1–Ir2–C2-Teils von **2** äußert sich auch in signifikant längeren Ir2-(cod)- bzw. kürzeren C=C-Bindungslängen innerhalb dieses cod-Liganden im Vergleich zu den betreffenden Relationen in der Ir1-(cod)-Einheit. Damit erscheint die Bezeichnung des Metallacyclus als Iridacyclopentadienyl-System als durchaus gerechtfertigt.

#### 4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter Luftausschluß und mit getrockneten Lösemitteln durchgeführt werden. Die Ausgangskomplexe  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  [17] und  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  [18] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Als Adsorbens diente neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (63–200  $\mu\text{m}$ ) mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Säulenchromatographien wurden unter Verwendung einer 50 cm langen, 1 cm weiten Säule mit Kühlmantel bei  $-20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die präparativen HPLC-Trennungen erfolgten mit einem Varian 5000 mit UV-Detektor und automatischem Fraktionssammler (Eigenbau) unter Verwendung einer Stahlsäule (50 cm  $\times$  8 mm) an Nucleosil  $\text{C}_{18}$ . Die angegebenen Mol.-Massen wurden massenspektrometrisch (Varian MAT 311A, modifiziert von AMD) bestimmt und beziehen sich auf  $^{93}\text{Ir}$  bzw.  $^{103}\text{Rh}$ . Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit einem Bruker WH 270 bei 270 MHz.

##### 4.1. Verbesserte Synthese von Bis[ $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien- $\mu$ -methylene-iridium] (**1**)

Zu einer Suspension von 336 mg (0.5 mmol)  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  in 30 ml Ether gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  1.5 ml einer Lösung von MeLi in Ether ( $c = 1.6 \text{ mol L}^{-1}$ ). Man läßt langsam aufwärmen und zieht das Solvens bei Erreichen von  $0^\circ\text{C}$  ab. Der Rückstand wird mehrmals mit kleinen Portionen Toluol eluiert und die Lösung über eine 1 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Bis zu diesem Punkt müssen alle Arbeiten unter strengem Lichtausschluß durchgeführt werden. Das Eluat wird eingeeengt, mit Hexan versetzt und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man erhält 186 mg (0.30 mmol; 60%) analysenreines **1** [2].

##### 4.2. $\eta^5$ [1-( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-1-dihydrido-3,4-dithyliridacyclopentadienyl]( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)iridium (**2**) und $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{Ir}_2$ (**5**)

Zu einer Suspension von 750 mg (1.2 mmol) **1** in 50 ml Ether gibt man bei Raumtemperatur 3 ml (26 mmol)

3-Hexin. Man läßt 3 h rühren und filtriert anschließend über eine 3 cm hohe und 1 cm weite Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das braune Eluat wird auf 3 ml eingeeengt und in Portionen von 200  $\mu\text{l}$  durch HPLC getrennt bei einer Flußrate von  $4.5 \text{ ml min}^{-1}$  mit folgendem Methanol/Pentan-Gradientenprogramm: 0–18 min, 25–38%; 18–22 min, 38–50%; 22–25 min, 50%; 25–28 min, 50–25% Pentan. Die vereinigten ersten Hauptfraktionen (10.2–11.3 min) liefern nach Einengen bei Tiefkühlung 43 mg (0.06 mmol; 5%) ockerfarbene Kristalle von **2**, Fp.  $146^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 39.96; H, 5.30; Mol.-Masse, 712 (FI-MS).  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Ir}_2$  ber.: C, 40.54; H, 5.39%; Mol.-Masse, 711.01.

Im sich anschließenden HPLC-Retentionsbereich werden **3** und **4** in Form zweier nicht hinreichend getrennter Banden eluiert. Aus der 4. Hauptfraktion (17.6–19.1 min) werden nach Einengen und Tiefkühlung 40 mg (0.05 mmol; 4%) ockerfarbene Plättchen von **5** erhalten. In deutlich besserer Ausbeute läßt sich der Komplex durch Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isolieren; er wird als erste gelbbraune Fraktion mit Hexan eluiert. Auskristallisieren und Rekristallisation jeweils unter Tiefkühlung ergibt 159 mg (0.19 mmol; 16%) **5**, Zers. ab  $96^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 48.24; H, 6.47; Mol.-Masse, 848.  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{Ir}_2$  ber.: C, 48.20; H, 6.42%; Mol.-Masse, 847.24.

##### 4.3. $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien- $\eta^5$ -heptamethylcyclohexadienyl-iridium (**6**)

504 mg (0.75 mmol)  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  werden in 40 ml Ether aufgeschlämmt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  fügt man 3 ml einer MeLi-Lösung ( $c = 1.6 \text{ mol L}^{-1}$ ) in Ether und 1.2 ml (15 mmol) 2-Butin hinzu. Man läßt auf Raumtemperatur aufwärmen und hält die braune Lösung noch 2 h bei  $50^\circ\text{C}$ . Anschließend wird das Gemisch über 2 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert, das Eluat auf 3 ml eingeeengt und in Portionen von 200  $\mu\text{l}$  per HPLC mit reinem Methanol als Eluens bei einer Flußrate von  $4 \text{ ml min}^{-1}$  getrennt. Der Komplex **6** ist in der 4. Hauptfraktion enthalten (Retentionszeit 21.8–24.4 min) und kristallisiert nach Einengen und unter Tiefkühlung in Form hellgelber Nadeln. Ausbeute 60 mg (0.13 mmol; 8.4%). Gef.: C, 52.43; H, 7.02; Mol.-Masse, 478.  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Ir}$  ber.: C, 52.80; H, 6.96%; Mol.-Masse, 477.71.

##### 4.4. [ $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien- $\eta^6$ -hexamethylbenzoliridium]tetrafluoroborat (**7**) und Überführung in **6**

336 mg (0.5 mmol)  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und mit einer Lösung von 195 mg (1 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Das entstehende  $\text{AgCl}$  beginnt langsam auszufallen. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, filtriert sodann das  $\text{AgCl}$  ab und versetzt die Lösung mit 4 ml (50 mmol) 2-Butin. Nach 2 h Rühren wird das Solvens abgezogen

und das Produkt mit Hexan und THF gewaschen. Danach nimmt man in wenig Aceton auf und fällt den Komplex **7** durch Eintropfen in Ether wieder aus. Der elfenbeinfarbene Niederschlag wird mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 138 mg (0.25 mmol; 25%). Gef.: C, 43.56; H, 5.47; Mol.-Masse des Kations, 463 (DCI-MS).  $C_{20}H_{30}IrBF_4$  ber.: C, 43.72; H, 5.50%; Mol.-Masse, 549.48.

Zu einer Suspension von 55 mg (0.1 mmol) **7** in 4 ml Ether gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.2 ml einer MeLi-Lösung ( $c = 1.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) in Ether. Beim langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine olivgrüne Lösung. Diese wird anschließend bei  $50^\circ\text{C}$  2 h gerührt, wobei sie sich braun färbt. Dann filtriert man über eine 1 cm hohe Schicht  $Al_2O_3$  und zieht das Solvens vollständig ab. Es verbleiben 18 mg (0.038 mmol; 38%) analysenreines **6** als gelbes Pulver.

#### 4.5. $\mu$ -Hydrido- $\mu$ - $\eta^5[1-(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethylrhodacyclopenta-dienyl}]\text{bis}[(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{rhodium}]$ (**8**)

Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden zu einer Suspension von 493 mg (1 mmol)  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  in 30 ml Ether 1.2 ml einer Lösung von  $n\text{-PrLi}$  in Ether ( $c = 1.7 \text{ mol L}^{-1}$ ) gegeben. Man läßt das Gemisch sich bis auf  $-40^\circ\text{C}$  erwärmen, kühlt dann wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  und fügt 0.5 ml (6 mmol) 2-Butin hinzu. Man läßt erneut aufwärmen und zieht bei Erreichen von  $0^\circ\text{C}$  das Solvens und überschüssiges Butin ab. Der Rückstand wird mit mehreren kleinen Portionen Hexan eluiert und das Eluat über eine 3 cm hohe Schicht  $Al_2O_3$  filtriert. Das gelbbraune Filtrat wird auf 2 ml eingengt und an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Mit Pentan erhält man zunächst eine hellgelbe Zone mit wenig  $[(\text{cod})\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6\text{H})]$ , sodann eine curryfarbene Fraktion, aus der sich **8** bereits beim Einengen in Form rostfarbener feiner Kristalle abscheidet. Ausbeute 198 mg (0.27 mmol; 40%); Zers. oberhalb  $208^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 51.22; H, 6.66; Mol.-Masse, 742.  $C_{32}H_{49}Rh_3$  ber.: C, 51.77; H, 6.65%; Mol.-Masse, 742.46.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, der Firma Degussa AG für wertvolle Sachspenden.

## Literatur und Bemerkungen

- [1] G.F. Schmidt, E.L. Muetterties, M.A. Beno und J.M. Williams, *Proc. Acad. Sci. USA*, **78** (1981) 1318.
- [2] J. Müller, B. Passon und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, **228** (1982) C51.
- [3] J. Müller, B. Passon und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, **236** (1982) C11.
- [4] J. Müller, M. Tschampel und J. Pickardt, *Z. Naturforsch.*, **41b** (1986) 76.
- [5] J. Müller, M. Tschampel und C. Krüger, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988) 1519.
- [6] J. Müller, K. Qiao, R. Schubert und M. Tschampel, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 1558.
- [7] M.A. Kulzick, R.A. Andersen, E.L. Muetterties und V.W. Day, *J. Organomet. Chem.*, **336** (1987) 221.
- [8] J. Müller, T. Akhnouk, J. Pickardt, M. Siewing und B. Westphal, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) 325.
- [9] J. Holton, M.F. Lappert, R. Pearce und P.I.W. Yarrow, *Chem. Rev.*, **83** (1983) 135.
- [10] O.S. Mills und G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, (1959) 156.
- [11] A.C. Sievert und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2276.
- [12] E.L. Muetterties, J.R. Bleeke und A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.*, **178** (1979) 197.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58959, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] P.A. Corrigan, R.S. Dickson, G.D. Fallon, L.J. Michel und C. Mok, *Aust. J. Chem.*, **31** (1978) 1937.
- [15] M. Angoletta, P.L. Bellon, F. Demartin und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981) 150.
- [16] J. Müller, C. Hänsch und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, **259** (1983) C21.
- [17] G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3610.
- [18] J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.