

## DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND KRISTALLSTRUKTUR VON DI- $\mu$ -(*n*-BUTYRATO)-BIS[DICARBONYL(TRI-*t*-BUTYLPHÖSPHIN)- RUTHENIUM(I)](*Ru*—*Ru*)

HERBERT SCHUMANN\*, JOACHIM OPITZ und JOACHIM PICKARDT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Juli 1976)

### Summary

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  reacts with tri-*t*-butylphosphine and butyric acid to form di- $\mu$ -(*n*-butyrato)bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphine)ruthenium(I)](*Ru*—*Ru*). The IR- and NMR-spectroscopic data are discussed. The crystal structure has been determined from a single crystal X-ray study. The compound crystallizes with four molecules in the unit cell of symmetry  $P2_1/a$ , with the following parameters:  $a = 17.250(7)$ ,  $b = 21.978(7)$ ,  $c = 12.017(3)$  Å,  $\beta = 108.69(3)^\circ$ . The complex has a Ru—Ru bond of 2.728(1) Å, which is bridged by two butyrato groups. The CO groups are *trans* to the bridging ligands and form a sawhorse like structure. The long Ru—P distances of 2.619(3) and 2.627(3) Å are caused by steric hindrance of the bulky phosphine ligands.

### Zusammenfassung

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  reagiert mit Tri-*t*-butylphosphin und Buttersäure unter Bildung von Di- $\mu$ -(*n*-butyrato)-bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(I)](*Ru*—*Ru*). Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten werden diskutiert. Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit vier Molekülen in der Elementarzelle der Symmetrie  $P2_1/a$ , mit folgenden Parametern:  $a = 17.250(7)$ ,  $b = 21.978(7)$ ,  $c = 12.017(3)$  Å,  $\beta = 108.69(3)^\circ$ . Der Komplex enthält eine Ru—Ru-Bindung mit 2.728(1) Å, die von zwei Butyratogruppen überbrückt wird. Die CO-Gruppen stehen *trans* zu den Brückenliganden und bilden eine "Sägebock-Anordnung". Die ungewöhnlich langen Ru—P-Bindungen von 2.619(3) und 2.627(3) Å werden auf sterische Hinderung durch die sperrigen Phosphinliganden zurückgeführt.

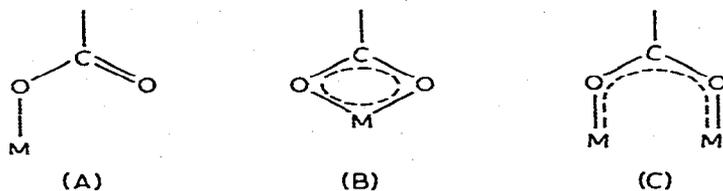
### Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese, zum Studium der Eigenschaften und zum reaktiven Verhalten von Übergangsmetallcarbonylkomplexen

mit elementorganischen Phosphinen versuchten wir durch Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Tri-*t*-butylphosphin Komplexe zu erhalten, in denen der sterisch anspruchsvolle Ligand Tri-*t*-butylphosphin an Ruthenium gebunden ist. Bei entsprechenden Versuchen mit tertiären Organophosphinen wurden Verbindungen vom Typ  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3$  isoliert [1,2]. Durch säulenchromatographische Trennung von Reaktionslösungen konnten auch einige wenige teilsubstituierte Verbindungen vom Typ  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$  und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2$  neben den trisubstituierten Hauptprodukten erhalten werden [3]. Wir erwarteten, dass aufgrund der grossen Raumerfüllung von Tri-*t*-butylphosphin eine Substitution auf der Stufe von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}$  oder  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$  stehenbleiben sollte.

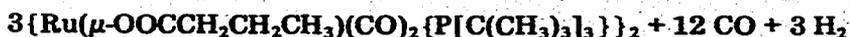
Unsere Versuche ergaben jedoch ein völlig anderes, zuerst unverständliches Ergebnis. Bei der Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$  in Butanol entsteht als einziges Produkt die Verbindung  $\{\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}\}_2$ . Durch Vergleichsversuche konnte gesichert werden, dass die Butyratgruppen nicht durch katalytische Oxidation von Butanol entstanden sind. Wie wir feststellten, ist eine Verunreinigung des Lösungsmittels *n*-Butanol mit Buttersäure für das Auftreten der Butyratobrücken im Komplex verantwortlich zu machen. Schon eine Verunreinigung von 0.1% rechtfertigt die von uns erzielte Ausbeute.

Derartige carboxylatverbrückte Übergangsmetallkomplexe sind bereits bekannt. Aufgrund der Bifunktionalität der Carboxylatgruppen sind in solchen Komplexen mehrere Möglichkeiten der Bindung an das bzw. die Metalle zu beobachten. So kennt man einzählige Carboxylatkomplexe vom Typ A, wie z.B.  $\text{Rh}(\text{OCOR})(\text{Ph}_3\text{P})_3$  [4,5] oder  $\text{Ru}(\text{OCOR})_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  [6], zweizählige Chelatkomplexe vom Typ B wie z.B.  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  [7] oder  $\text{Ru}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  [8] und zweizählig brückenbildende Komplexe vom Typ C wie z.B.  $\{\text{Pd}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2$  [9,10] oder  $\{\text{Os}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\text{CO})_3\}_2$  [11].



### Darstellung und Eigenschaften

Die gezielte Synthese von Di- $\mu$ -(*n*-butyrato)-bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(I)](*Ru-Ru*) erfolgt durch Erhitzen von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$  und Buttersäure in *n*-Butanol. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Die Ausbeute beträgt nach der Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol 70% an feinen, gelben Nadeln, die sich nicht sublimieren lassen. Im festen Zustand ist die Verbindung an der Luft stabil für mehrere Tage. In Lösung erfolgt jedoch nach kurzer Zeit Zersetzung unter Grünfärbung.



## Spektren

### Schwingungsspektrum

Das Infrarot-Spektrum der Verbindung wurde von einem KBr-Pressling und in Pentan-Lösung aufgenommen, während das Raman-Spektrum von der kristallinen Substanz gewonnen wurde. Die  $\nu(\text{CO})$  und die antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Spektren zeigen daneben die zu erwartenden Banden des Tri-*t*-butylphosphin-Liganden und des Alkylrestes der Carboxylatbrücken; im Bereich unterhalb  $700 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen die Banden  $\delta(\text{RuCO})$ ,  $\nu(\text{RuC})$  und andere Deformationsschwingungen. Die  $\nu_s(\text{CO}_2)$  konnte nicht zugeordnet werden, da im Erwartungsbereich von  $1300$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$  zahlreiche Ligandenschwingungen auftreten. Die Zuordnung der CO-Valenzschwingungen erfolgte in Analogie zu der für  $\{\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2$  getroffenen Zuordnung [12]. Das Auftreten der IR-inaktiven  $A_2$ -Schwingung im IR-Spektrum führen wir auf die starke Verzerrung der Molekülsymmetrie zurück.

### NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden in verdünnten Lösungen von  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen (Varian XL 100-15, für  $^1\text{H}$ : 100 MHz gegen TMS intern, für  $^{31}\text{P}$ : 40.5 MHz gegen 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern, positive Werte entsprechen einer Verschiebung nach niedrigerem Feld). Zur Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden die Protonen entkoppelt. Im Protonenspektrum findet man für die *t*-Butylgruppen ein Pseudotriplett bei  $\delta$  1.53 ppm mit  $N = 10.8$  Hz. Es handelt sich dabei um ein  $X_{2,7}AA'X'_{2,7}$ -System mit einer Kopplungskonstanten  ${}^3J + {}^6J \cong N$ , die wesentlich kleiner ist als  ${}^3J(\text{HP})$  oder  $N \cong {}^3J + {}^5J$  (11.6–12.6 Hz) in anderen Tri-*t*-butylphosphin-Komplexen [13–18]. Eine Erklärung hierfür ist in der nahezu linearen P–Ru–Ru–P-Anordnung zu suchen, die zu einer relativ grossen Kopplungskonstante  ${}^6J(\text{HP}') \sim 1$  Hz führt und bei negativem Vorzeichen die Summe  ${}^3J + {}^6J \cong N$  verkleinert. Die Signale der Alkylgruppen der Brückenliganden liegen bei  $\delta$  0.89 ppm (Triplett) für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe,  $\delta$  1.65 ppm (Triplett–Quartett) für die am Methyl gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe und  $\delta$  2.22 ppm (Triplett) für die am Carboxylat gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Kopplungskonstante  ${}^3J(\text{HH})$  beträgt 7 Hz.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint nach Protonenentkopplung ein Singulett bei

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN<sup>a</sup> UND RAMAN-EMISSIONEN<sup>b</sup> VON  $\{\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3]\}_2$  IM CO-VALENZSCHWINGUNGSBEREICH IN  $\text{cm}^{-1}$

(sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

	$\nu(\text{CO})$			$\nu_{as}(\text{COO})$	
	$A_1$	$B_1$ und	$B_2$	$A_2$	$B_1$
IR, Pentan	2020sst	1974s	1943sst	1915m-s	1568m
IR, KBr	2016sst	1965s	1933sst	1907m	1563sst
RE	2010(10)	1970(1)	1934(4)	1907(6)	

<sup>a</sup> Perkin–Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 325; Pentanlösung in NaCl-Küvette. <sup>b</sup> Raman-Spektrophotometer, Cary 82; Krypton-Laser, Spectra–Physics, 647.1 nm; in Substanz.

$\delta$  66.1 ppm. Die Koordinationsverschiebung gegenüber dem freien Liganden  $P[C(CH_3)_3]_3$  ( $\delta$  62.5 ppm) beträgt +3.6 ppm und ist damit sehr gering, gemessen an anderen Tri-*t*-butylphosphin-substituierten Metallcarbonylkomplexen, bei denen sie zwischen +30 und +60 ppm liegt [16–18].

## Kristallstruktur

### Kristalldaten und Intensitätsmessung

Di- $\mu$ -(*n*-butyrato)-bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(I)](*Ru*–*Ru*) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a - C_{2h}^5$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 17.250(7)$ ,  $b = 21.978(7)$ ,  $c = 12.017(3)$  Å und  $\beta = 108.69(3)^\circ$ . Die experimentell bestimmte Dichte (Schwebemethode) beträgt  $1.34 \text{ g cm}^{-3}$ , die Röntgengichte  $1.28 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Intensitätsmessung erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> nach der  $\omega$ -Scan-Methode unter Verwendung monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Für die Messung wurde ein kugelförmiger Kristall von 0.3 mm Durchmesser ausgewählt. Es wurden insgesamt 2731 unabhängige Reflexe mit  $2\theta \leq 35^\circ$  gemessen, von denen 2479 mit Intensitäten  $I \geq 2\sigma(I)$  ( $\sigma$  = Standardabweichung) für die anschließende Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Intensitäten wurden, nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur, in die relativen Strukturamplituden  $|F_o|$  umgerechnet.

### Strukturbestimmung

Die Bestimmung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese konnten die Koordinaten zweier Ruthenium-Atome ermittelt werden. Eine Fourier-Synthese mit den Phasen, die sich aus den Schweratomen ergaben, zeigte die Lage zweier Phosphoratome. Weitere Fourier-Synthesen, gekoppelt mit Least-Squares-Verfeinerungen, ergaben die Positionen von je vier leichten Atomen in der Umgebung der beiden Ruthenium-Atome, die zunächst als Kohlenstoff-Atome von Carbonylgruppen angesehen wurden. Es zeigte sich aber, dass je zwei dieser Atome ungewöhnliche Temperaturfaktoren besaßen, die nur so gedeutet werden konnten, dass es sich bei diesen Atomen nicht um Kohlenstoffatome, sondern um etwas schwerere Atome, z.B. Sauerstoff, handelte. Als dann noch weitere Peaks zwischen diesen Sauerstoffatomen gefunden wurden, war es klar, dass es sich um Carboxylat-Gruppen handelt, die Brücken zwischen den beiden Ruthenium-Atomen bilden. Aus differenz-Fourier-Synthesen konnten die Kohlenstoffketten dieser Carboxylat-Gruppen, die Sauerstoff-Atome der Carbonylgruppen und die Kohlenstoff-Atome der *t*-Butyl-Gruppen lokalisiert werden, so dass sich eine Zusammensetzung  $\{Ru(\mu-OOCCH_2CH_2CH_3)(CO)_2\{P[C(CH_3)_3]_3\}\}_2$  ergab. Anisotrope Verfeinerung führte zu einem  $R_1$ -Wert von 0.06. Die Positionen der beiden endständigen Kohlenstoff-Atome C(7), C(8) und C(11), C(12) der Butyrato-Gruppen liessen sich nur ungenau bestimmen. Diese Atome sind offenbar fehlgeordnet und führen grosse Wärmeschwingungen aus. Im Falle des Kohlenstoffatoms C(8) kann die Lage des Atoms nicht genau festgestellt werden, da die Fourier-Synthese zwei dicht benachbarte, aber deutlich getrennte Peaks zeigt. Von Versuchen zur Verbesserung der Struktur durch Einführen von Populationsparametern wurde

abgesehen, da die endständigen C-Atome für die Struktur als ganzes unwichtig sind. In den Tabellen ist als Position für C(8) der Peak mit der etwas grösseren Elektronendichte angegeben. Weiteren Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der meisten Wasserstoff-Atome entnommen werden. Die Positionen der noch fehlenden H-Atome wurden aus den Lagen der bereits bekannten Atome unter Annahme von tetraedrischer Anordnung um die C-Atome und einem Abstand C—H von 1.03 Å berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Wasserstoff-Atome an den endständigen C-Atomen der Carboxylat-Brücken konnten nicht lokalisiert werden, da diese Kohlenstoff-Atome zum Teil sehr grosse thermische Schwingungen ausführen oder geringfügig fehlgeordnet sind.

Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden unter Annahme konstanter Temperaturfaktoren von  $6.0 \text{ \AA}^2$  ebenfalls verfeinert. Konvergenz wurde bei einem  $R_1$ -Wert von 0.046 erreicht.

Die Positionen der Atome mit Ausnahme der Wasserstoff-Atome sind in Tabelle 2, die anisotropen Temperaturfaktoren dieser Atome in Tabelle 3 zusammengestellt. In den Tabellen 4 und 5 sind die daraus berechneten Bindungslängen und -winkel mit den Standardabweichungen angegeben. Einige Ausgleichsebenen durch wichtige Atomgruppen und die Abstände der Atome von diesen Ebenen im Molekül sind in Tabelle 6 aufgeführt. Tabellen der Strukturamplituden und der Wasserstoffpositionen sind auf Wunsch von den Autoren erhältlich.

### Beschreibung der Struktur

Kristallines Di- $\mu$ -(n-butyrate)-bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium-(I)](*Ru*—*Ru*) besteht aus monomeren Einheiten der Verbindung. Das Molekül besitzt die in Fig. 1 dargestellte Form, die Wasserstoff-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Es handelt sich bei der Titelverbindung um einen zweikernigen Komplex, der durch zwei *cis*-ständige Carboxylat-Gruppen verbrückt ist. Der Ru—Ru-Abstand in diesem Komplex beträgt  $2.728(1) \text{ \AA}$ . Dieser Abstand liegt innerhalb des für Ru—Ru-Bindungen kristallographisch ermittelten Bereichs von  $2.28$ — $2.95 \text{ \AA}$  [19].

Für die strukturell ähnlichen Komplexe  $\{\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2$  und  $\{\text{Os}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\text{CO})_3\}_2$  wurden Metall—Metall-Bindungslängen von  $2.678$  bzw.  $2.731 \text{ \AA}$  ermittelt [20]. Der Metall—Metall-Bindungsabstand wird offenbar (selbst beim Übergang zum höheren Homologen Os) in erster Linie durch den Brückenliganden beeinflusst und ist in etwa konstant. Hierfür kann der O ... O-Abstand, der in Carboxylatbrücken etwa  $2.3 \text{ \AA}$  beträgt (in der Os-Verbindung z.B.  $2.28 \text{ \AA}$ ) verantwortlich gemacht werden. In der Titelverbindung ist dieser Abstand  $2.33 \text{ \AA}$  (Mittelwert).

Die Anordnung der Atome P(1)—Ru(1)—Ru(2)—P(2) ist nicht linear, der Mittelwert für die Winkel P—Ru—Ru beträgt  $167.2^\circ$ . Die vier Atome Ru(1), Ru(2), P(1) und P(2) liegen annähernd, jedoch nicht exakt, in einer Ebene. Die Koordination um die Ruthenium-Atome kann idealisiert als oktaedrisch angesehen werden, jedoch sind die Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie beträchtlich.

Die Carboxylatbrücken stehen annähernd rechtwinklig zueinander (Ausgleichsebenen I und II in Tabelle 6). Die Sauerstoffatome der einzelnen COO-Gruppen liegen jedoch (in Richtung der Ru—Ru-Bindung gesehen) nicht genau

TABELLE 2

LAGEPARAMETER DER ATOME IN KRISTALLINEM Di- $\mu$ -(*n*-BUTYRATO)-BIS[DICARBONYL-  
(TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN)RUTHENIUM(I)](*Ru-Ru*)

Atom	x	y	z
Ru(1)	0.32184(5)	0.07887(4)	0.15372(7)
Ru(2)	0.37037(5)	0.16157(4)	0.33199(8)
P(1)	0.2433(2)	0.0037(1)	-0.0135(2)
P(2)	0.4024(2)	0.2234(1)	0.5286(3)
O(1)	0.4889(7)	0.0263(5)	0.2453(9)
O(2)	0.3837(7)	0.1577(5)	-0.0007(9)
O(3)	0.3341(7)	0.2565(5)	0.1476(8)
O(4)	0.5435(6)	0.1587(5)	0.3242(9)
O(5)	0.2999(5)	0.0259(3)	0.2906(8)
O(6)	0.2046(4)	0.1179(3)	0.1318(7)
O(7)	0.3762(5)	0.0835(4)	0.4386(6)
O(8)	0.2427(5)	0.1611(3)	0.3095(8)
C(1)	0.4242(9)	0.0467(6)	0.2062(11)
C(2)	0.3568(8)	0.1279(6)	0.0574(11)
C(3)	0.3501(8)	0.2209(7)	0.2215(12)
C(4)	0.4777(10)	0.1599(6)	0.3310(10)
C(5)	0.1919(8)	0.1449(6)	0.2181(15)
C(6)	0.1009(9)	0.1550(9)	0.2046(13)
C(7)	0.0638(11)	0.2038(10)	0.1212(28)
C(8)	0.0997(14)	0.2551(13)	0.1049(21)
C(9)	0.3364(8)	0.0368(7)	0.4004(12)
C(10)	0.3275(11)	-0.0117(6)	0.4863(11)
C(11)	0.2459(18)	-0.0334(9)	0.4678(15)
C(12)	0.1785(14)	0.0104(10)	0.4455(18)
C(13)	0.4853(8)	0.1834(6)	0.6577(10)
C(14)	0.5307(9)	0.2261(6)	0.7588(11)
C(15)	0.5471(8)	0.1555(6)	0.6110(12)
C(16)	0.4483(10)	0.1308(6)	0.7096(12)
C(17)	0.4423(7)	0.3047(5)	0.5153(11)
C(18)	0.4450(9)	0.3496(5)	0.6139(12)
C(19)	0.5294(9)	0.2987(6)	0.5045(13)
C(20)	0.3899(10)	0.3325(6)	0.3999(14)
C(21)	0.3102(8)	0.2338(6)	0.5844(12)
C(22)	0.3264(9)	0.2576(7)	0.7090(12)
C(23)	0.2673(8)	0.1706(7)	0.5751(12)
C(24)	0.2489(8)	0.2754(6)	0.4928(15)
C(25)	0.3163(7)	-0.0324(5)	-0.0885(10)
C(26)	0.3953(7)	-0.0514(6)	0.0040(12)
C(27)	0.2840(7)	-0.0867(6)	-0.1643(11)
C(28)	0.3394(8)	0.0165(6)	-0.1657(12)
C(29)	0.1924(7)	-0.0617(5)	0.0433(10)
C(30)	0.1312(8)	-0.1023(6)	-0.0545(12)
C(31)	0.1451(8)	-0.0364(6)	0.1202(11)
C(32)	0.2632(8)	-0.1042(6)	0.1204(11)
C(33)	0.1587(7)	0.0467(6)	-0.1366(9)
C(34)	0.1285(9)	0.0130(6)	-0.2533(11)
C(35)	0.0816(7)	0.0547(6)	-0.0967(11)
C(36)	0.1885(8)	0.1103(6)	-0.1531(10)

hintereinander, sondern die beiden O-Atome einer Gruppe liegen um 0.30 Å (Mittelwert) oberhalb und unterhalb der durch die Atome Ru(1), Ru(2) und C(5) bzw. C(9) definierten Ebenen, so dass die COO-Gruppen in Bezug auf die Metall-Metall-Achse etwas verdreht sind und (in Richtung der Ru-Ru-Achse betrachtet) einen Winkel O-(Ru,Ru)-O' von 18° (Mittelwert) miteinander

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ( $\text{\AA}^2$ ) DER ATOME IN KRISTALLINEM Di- $\mu$ -(*in*-BUTYRATO)-BIS[DICARBONYL(TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN)RUTHENIUM(I)](*Ru-Ru*)<sup>a</sup>

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Ru(1)	3.00(6)	3.36(5)	3.02(5)	0.06	1.09(4)	0.15(4)
Ru(2)	3.25(6)	2.98(6)	3.43(5)	-0.14(4)	0.98(4)	0.20(4)
P(1)	2.52(16)	3.02(16)	2.71(15)	0.18(13)	0.73(13)	-0.16(12)
P(2)	2.93(16)	2.70(17)	3.26(17)	0.08(13)	0.59(14)	-0.20(13)
O(1)	4.33(56)	9.58(72)	7.59(63)	2.41(51)	0.52(49)	-3.14(51)
O(2)	10.57(74)	7.73(66)	5.42(57)	-3.75(53)	4.85(54)	-0.41(47)
O(3)	14.09(87)	4.88(55)	4.17(54)	-2.21(55)	1.78(52)	1.03(46)
O(4)	3.73(54)	11.12(82)	7.85(66)	-2.30(51)	2.31(50)	-2.09(53)
O(5)	4.33(43)	2.63(40)	4.58(53)	-0.67(32)	1.91(40)	0.58(36)
O(6)	2.73(41)	3.80(42)	3.14(42)	0.79(32)	0.36(34)	-0.57(34)
O(7)	4.29(43)	2.75(43)	2.84(42)	-0.43(36)	0.22(34)	0.46(35)
O(8)	2.80(45)	4.30(45)	2.87(43)	-0.19(33)	0.14(38)	-1.00(34)
C(1)	3.03(74)	6.96(85)	4.16(74)	1.17(65)	1.38(61)	-0.89(61)
C(2)	5.59(79)	5.54(81)	3.00(69)	-1.20(62)	2.18(60)	-0.68(59)
C(3)	8.03(94)	4.34(79)	3.01(71)	-2.45(65)	1.48(66)	-0.27(63)
C(4)	6.26(99)	4.93(78)	3.20(68)	-1.68(70)	1.35(70)	-0.25(53)
C(5)	1.98(82)	3.28(68)	4.71(93)	0.99(55)	1.13(71)	-0.17(65)
C(6)	4.06(97)	10.05(135)	6.36(84)	2.02(81)	0.66(66)	-2.19(80)
C(7)	4.29(103)	4.24(116)	15.54(151)	1.40(95)	5.78(144)	1.73(159)
C(8)	11.77(172)	15.72(182)	16.61(169)	6.65(145)	7.15(136)	6.62(145)
C(9)	4.91(74)	4.71(80)	1.76(76)	0.06(64)	0.17(62)	-0.06(73)
C(10)	11.62(123)	4.97(79)	4.75(79)	-3.54(82)	2.17(75)	2.66(69)
C(11)	15.85(188)	8.57(141)	6.77(99)	-6.65(144)	3.71(119)	2.90(92)
C(12)	10.47(141)	10.71(145)	11.42(138)	-3.83(116)	5.79(117)	1.97(113)
C(13)	4.56(72)	5.32(81)	2.54(64)	1.58(65)	-0.65(57)	-1.77(62)
C(14)	7.51(89)	6.98(90)	4.29(75)	2.95(72)	-0.66(67)	0.28(69)
C(15)	3.97(73)	5.41(81)	5.93(80)	1.99(63)	-1.94(64)	0.59(61)
C(16)	12.31(117)	3.48(72)	5.00(77)	-0.80(73)	2.88(78)	2.07(60)
C(17)	3.81(72)	3.52(69)	3.96(71)	-0.06(54)	-0.59(57)	1.51(61)
C(18)	7.99(96)	3.28(70)	5.90(81)	-0.17(63)	0.48(68)	-3.12(64)
C(19)	6.34(99)	5.14(82)	8.92(99)	-2.81(68)	2.20(79)	-0.91(68)
C(20)	9.96(109)	2.10(66)	8.09(101)	-1.98(68)	1.24(86)	-1.33(66)
C(21)	4.41(77)	4.50(78)	7.54(92)	-0.68(70)	2.68(67)	-1.88(69)
C(22)	8.58(96)	8.98(103)	5.64(79)	-2.65(79)	3.88(71)	-5.69(77)
C(23)	5.51(81)	8.72(105)	7.09(90)	-1.10(75)	3.95(69)	-1.09(73)
C(24)	2.62(68)	5.89(86)	11.83(116)	-0.26(64)	2.07(77)	-3.66(85)
C(25)	2.66(65)	4.46(73)	3.75(64)	-0.04(54)	0.62(57)	-1.33(61)
C(26)	2.69(66)	6.92(84)	6.16(81)	0.92(59)	0.99(65)	-2.92(65)
C(27)	4.26(69)	7.21(90)	4.43(69)	0.40(62)	1.43(56)	-1.99(67)
C(28)	4.66(74)	6.58(80)	6.39(77)	-0.21(62)	3.32(64)	-1.45(69)
C(29)	4.91(73)	3.67(65)	3.86(66)	-1.72(61)	1.35(64)	-0.94(58)
C(30)	5.70(78)	5.43(79)	7.20(86)	-2.37(66)	2.03(68)	-0.96(67)
C(31)	5.95(75)	4.09(71)	5.86(76)	-1.25(58)	2.81(67)	0.28(58)
C(32)	6.37(85)	4.52(72)	5.64(76)	0.59(66)	0.80(66)	3.24(63)
C(33)	3.27(67)	7.28(90)	1.55(63)	1.35(58)	0.43(51)	-0.35(57)
C(34)	6.87(82)	7.42(88)	3.31(54)	2.78(71)	-0.60(60)	-0.32(66)
C(35)	3.22(66)	6.66(80)	4.57(70)	1.06(57)	-0.42(56)	-0.75(58)
C(36)	6.46(82)	4.18(76)	4.57(75)	0.53(64)	1.15(62)	2.67(56)

<sup>a</sup> Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck  $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$ . Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben.

bilden. Der mittlere Winkel Ru—Ru—O(Carboxylat) beträgt 82.1(7)°.

Die beiden noch freien "Oktaederpositionen" an jedem Ruthenium-Atom werden von den Carbonylgruppen eigenommen, wobei eine sog. "Sägebock-Anordnung" für die Liganden resultiert.

TABELLE 4

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN IN KRISTALLINEM Di- $\mu$ -(n-BUTYRATO)-BIS[DICARBONYL(TRI-t-BUTYLPHOSPHIN)RUTHENIUM(I)](Ru-Ru)

Bindung	Länge (Å)	Bindung	Länge (Å)
Ru(1)—Ru(2)	2.728(1)	P(1)—C(25)	1.94(1)
Ru(1)—P(1)	2.618(3)	P(1)—C(29)	1.92(1)
Ru(2)—P(2)	2.626(3)	P(1)—C(33)	1.96(1)
Mittelwert	2.622	P(2)—C(13)	1.95(1)
Ru(1)—C(1)	1.82(2)	P(2)—C(17)	1.94(1)
Ru(1)—C(2)	1.82(1)	P(2)—C(21)	1.93(1)
Ru(2)—C(3)	1.82(1)	Mittelwert	1.94(1)
Ru(2)—C(4)	1.86(2)	C(13)—C(14)	1.54(2)
Mittelwert	1.83(2)	C(13)—C(15)	1.49(2)
Ru(1)—O(5)	2.15(1)	C(13)—C(16)	1.55(2)
Ru(1)—O(6)	2.13(1)	C(17)—C(18)	1.53(2)
Ru(2)—O(7)	2.12(1)	C(17)—C(19)	1.55(2)
Ru(2)—O(8)	2.13(1)	C(17)—C(20)	1.52(2)
Mittelwert	2.13(1)	C(21)—C(22)	1.53(2)
C(1)—O(1)	1.15(2)	C(21)—C(23)	1.56(2)
C(2)—O(2)	1.16(2)	C(21)—C(24)	1.55(2)
C(3)—O(3)	1.15(2)	C(25)—C(26)	1.51(2)
C(4)—O(4)	1.16(2)	C(25)—C(27)	1.50(2)
Mittelwert	1.16(2)	C(25)—C(28)	1.55(2)
C(5)—O(6)	1.27(2)	C(29)—C(30)	1.58(2)
C(5)—O(8)	1.22(2)	C(29)—C(31)	1.52(2)
C(9)—O(5)	1.29(2)	C(29)—C(32)	1.58(2)
C(9)—O(7)	1.24(2)	C(33)—C(34)	1.53(2)
Mittelwert	1.26(2)	C(33)—C(35)	1.56(2)
C(5)—C(6)	1.54(2)	C(33)—C(36)	1.52(2)
C(6)—C(7)	(1.38)	Mittelwert	1.54(2)
C(7)—C(8)	(1.30)	C(10)—C(11)	(1.43)
C(9)—C(10)	1.52(2)	C(11)—C(12)	1.48(4)

Die Carbonylgruppen an jedem Ru-Atom stehen nahezu senkrecht aufeinander, der Winkel C(Carbonyl)—Ru—C'(Carbonyl) beträgt  $88.2^\circ$ ; sie stehen ferner ungefähr senkrecht zur Ru-Ru-Bindungsachse, die Winkel Ru—Ru'—C(Carbonyl) liegen zwischen  $88.1(5)^\circ$  und  $92.1(4)^\circ$ . Auch die Carbonylgruppen an den beiden Rutheniumatomen liegen, in Richtung der Ru—Ru-Achse gesehen, nicht genau hintereinander, sondern sie sind um etwa  $31.1^\circ$  (Mittelwert) gegeneinander verdreht. Diese Verdrehung ist vermutlich durch den Raumbedarf der Carbonylgruppen bedingt. Würden die CO-Gruppen nämlich direkt hintereinanderliegen, so würde der Abstand zwischen den Carbonylgruppen etwa gleich dem Ru—Ru-Abstand (2.73 Å) werden. Damit würde aber der bekannte Mindestkontaktabstand für CO-Gruppen unterschritten [21].

In sterisch gespannten Verbindungen findet man in solchen Fällen eine Abknickung der CO-Gruppe, so z.B. im Komplex  $Mn_2(CO)_6(C_5H_5)\{As(CH_3)_2\}$ , bei dem die Abknickung einer CO-Gruppe auf einen Mn—C—O-Winkel von  $160^\circ$  erzwungen wird [21]. In der Titelverbindung weichen die CO-Gruppen jedoch nicht mehr als üblich von der Linearität ab, der Winkel Ru—C(Carbonyl)—

TABELLE 5

WICHTIGE BINDUNGSWINKEL IN KRISTALLINEM Di- $\mu$ -(*n*-BUTYRATO)-BIS[DICARBONYL(TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN)RUTHENIUM(I)](*Ru*-*Ru*)

Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
Ru(1)-Ru(2)-P(2)	167.0(1)	P(2)-Ru(2)-C(3)	102.8(5)
Ru(2)-Ru(1)-P(1)	167.4(1)	P(2)-Ru(2)-C(4)	95.4(4)
Mittelwert	167.2		
Ru(1)-Ru(2)-C(3)	88.1(5)	P(1)-Ru(1)-O(5)	94.0(2)
Ru(1)-Ru(2)-C(4)	92.1(4)	P(1)-Ru(1)-O(6)	85.4(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(1)	88.4(4)	P(2)-Ru(2)-O(7)	85.5(2)
Ru(2)-Ru(1)-C(2)	91.5(4)	P(2)-Ru(2)-O(8)	91.7(2)
Ru(1)-Ru(2)-O(7)	83.0(2)	P(1)-C(25)-C(26)	109.8(8)
Ru(1)-Ru(2)-O(8)	81.4(2)	P(1)-C(25)-C(27)	116.1(8)
Ru(2)-Ru(1)-O(5)	81.2(2)	P(1)-C(25)-C(28)	108.7(8)
Ru(2)-Ru(1)-O(6)	82.7(2)	P(1)-C(29)-C(30)	115.2(8)
Mittelwert	82.1(7)	P(1)-C(29)-C(31)	109.7(8)
Ru(1)-C(1)-O(1)	176.6(12)	P(1)-C(29)-C(32)	107.6(8)
Ru(1)-C(2)-O(2)	175.7(12)	P(1)-C(33)-C(34)	114.4(9)
Ru(2)-C(3)-O(3)	176.4(13)	P(1)-C(33)-C(35)	108.9(8)
Ru(2)-C(4)-O(4)	176.5(12)	P(1)-C(33)-C(36)	109.7(8)
Mittelwert	176.3(13)	P(2)-C(13)-C(14)	114.0(9)
Ru(1)-O(5)-C(9)	122.4(9)	P(2)-C(13)-C(15)	108.3(9)
Ru(1)-O(6)-C(5)	119.3(8)	P(2)-C(13)-C(16)	111.5(9)
Ru(2)-O(7)-C(9)	122.3(8)	P(2)-C(17)-C(18)	117.0(9)
Ru(2)-O(8)-C(5)	121.9(9)	P(2)-C(17)-C(19)	107.5(9)
Mittelwert	121.5(9)	P(2)-C(17)-C(20)	108.4(9)
Ru(1)-P(1)-C(25)	111.2(4)	P(2)-C(21)-C(22)	117.8(10)
Ru(1)-P(1)-C(29)	112.4(4)	P(2)-C(21)-C(23)	107.3(9)
Ru(1)-P(1)-C(33)	110.7(4)	P(2)-C(21)-C(24)	106.4(9)
Ru(2)-P(2)-C(13)	111.7(4)	O(5)-C(9)-C(7)	124.2(13)
Ru(2)-P(2)-C(17)	112.6(4)	O(6)-C(5)-O(8)	127.7(13)
Ru(2)-P(2)-C(21)	114.3(4)	Mittelwert	126.0
Mittelwert	112.2(5)	O(5)-C(9)-C(10)	116.8(13)
P(1)-Ru(1)-C(1)	102.8(4)	O(7)-C(9)-C(10)	119.0(13)
P(1)-Ru(1)-C(2)	94.4(4)	O(6)-C(5)-C(6)	115.0(12)
		O(8)-C(5)-C(6)	117.3(13)
		C(1)-Ru(1)-O(5)	84.7(5)
		C(1)-Ru(1)-O(6)	167.7(5)
		O(5)-Ru(1)-O(6)	85.5(3)
		O(7)-Ru(2)-O(8)	85.5(3)
		C(3)-Ru(2)-O(7)	169.5(5)

O(Carbonyl) beträgt im Mittel 176.3(13)°. Die Vergrößerung des Kontaktabstandes erfolgt hier also durch eine Verdrillung des Moleküls. Eine noch grössere Verdrillung bis auf den günstigsten Wert von 45° wird jedoch durch die Spannung der dabei ebenfalls verdrillten Carboxylat-Brücken verhindert.

Die Ruthenium-Phosphor-Bindung im hier untersuchten Komplex stellt mit Sicherheit eine Einfachbindung ohne wesentliche  $d_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -Rückbindungsanteile dar. Der Ru-P-Abstand ist mit 2.622(4) Å (Mittelwert) wesentlich grösser als der Einfachbindungsabstand, der sich aus dem Bragg-Slater-Radius für Ru von 1.30 Å und dem kovalenten Radius des Phosphors von 1.10 Å zu 2.40 Å abschätzen lässt. Er ist auch erheblich grösser als z.B. der in der Verbindung Di- $\mu$ -chlorobis[dicarbonyl(di-*t*-butyl-*p*-tolylphosphin)ruthenium(I)](*Ru*-*Ru*) gefundene

TABELLE 6

EBENEN DURCH AUSGEWÄHLTE ATOMGRUPPEN UND ABSTÄNDE VON DIESEN EBENEN IN KRISTALLINEM Di- $\mu$ -(*n*-BUTYRATO)-BIS[DICARBONYL(TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN)RUTHENIUM(I)] (Ru-Ru)

	Atome, durch welche die Ebene definiert ist	Gleichung der Ebene $\alpha$					
I	Ru(1), Ru(2), O(5), O(7), C(9)	$0.949x - 0.260y - 0.178z - 4.723 = 0$					
II	Ru(1), Ru(2), O(6), O(8), C(5)	$0.077x + 0.694y - 0.716z - 1.269 = 0$					
III	Ru(1), Ru(2), C(1), O(1)	$0.335x + 0.590y - 0.734z - 2.510 = 0$					
IV	Ru(1), Ru(2), C(2), O(2)	$-0.882x + 0.467y - 0.060z + 4.119 = 0$					
V	Ru(1), Ru(2), C(3), O(3)	$0.930x - 0.063y - 0.361z - 4.873 = 0$					
VI	Ru(1), Ru(2), C(4), O(4)	$-0.149x + 0.737y - 0.659z - 0.114 = 0$					
Winkel (Grad) zwischen den Ebenennormalen							
	I	II	III	IV	V		
II	88.8						
III	72.8	16.0					
IV	161.5	72.6	88.7				
V	15.5	73.3	57.3	145.9			
VI	102.5	13.6	29.6	59.0	86.9		
ABSTÄNDE EINIGER ATOME (in pm = $10^2$ Å) VON DEN AUSGLEICHSEBENEN							
Atom	Ebene						
	I	II	III	IV	V	VI	
P(1)	-57	-11	-25	52	-58	4	
P(2)	-21	-53	-57	2	-33	-47	
O(1)	297	-87		-310	261	-154	
O(2)	92	271	285	-2	161	243	
O(3)	-79	281	246	164	2	293	
O(4)	298	73	152	-262	306	1	
O(5)	-34	-202	-202	-31	-87	-189	
O(6)	-217	29	-32	217	-201	80	
O(7)	33	-203	-185	-96	-23	-206	
O(8)	-213	-34	-92	192	-213	16	
C(1)	183	-50	2	-190	161	-92	
C(2)	52	167	174	4	94	151	
C(3)	-47	173	152	99	-1	179	
C(4)	184	43	91	-162	188	-2	
C(5)	-272	-5	-80	258	-262	59	
C(6)	-431	-15	-134	406	-417	87	
C(9)		-260	-248	-82	-70	-254	

$\alpha$  x, y und z sind orthogonale Koordinaten, gemessen in Å.

Abstand von 2.48 Å [22]. Die ungewöhnliche Länge der Ru-P-Bindungen in der Titelverbindung ist sicher auf den grossen Raumbedarf der sperrigen Phosphinliganden zurückzuführen. Als ein Mass für die "Sperrigkeit" derartiger Liganden dient die Angabe des Kegelöffnungswinkels  $\alpha$  [23]. Dieser Winkel ist auf dem Metallatom zentriert und schliesst den van der Waalsschen Radius der äusseren Atome des Liganden ein. Für die Titelverbindung wurde  $\alpha$  zu  $180(2)^\circ$  bestimmt. Dieser Wert bestätigt den für Tri-*t*-butylphosphin-Metallkomplexe berechneten Wert von  $182(2)^\circ$  [23] und konnte für  $[\text{NiBr}_2\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_3\}]$  mit  $\alpha = 180(2)^\circ$  [24] ebenfalls ermittelt werden.

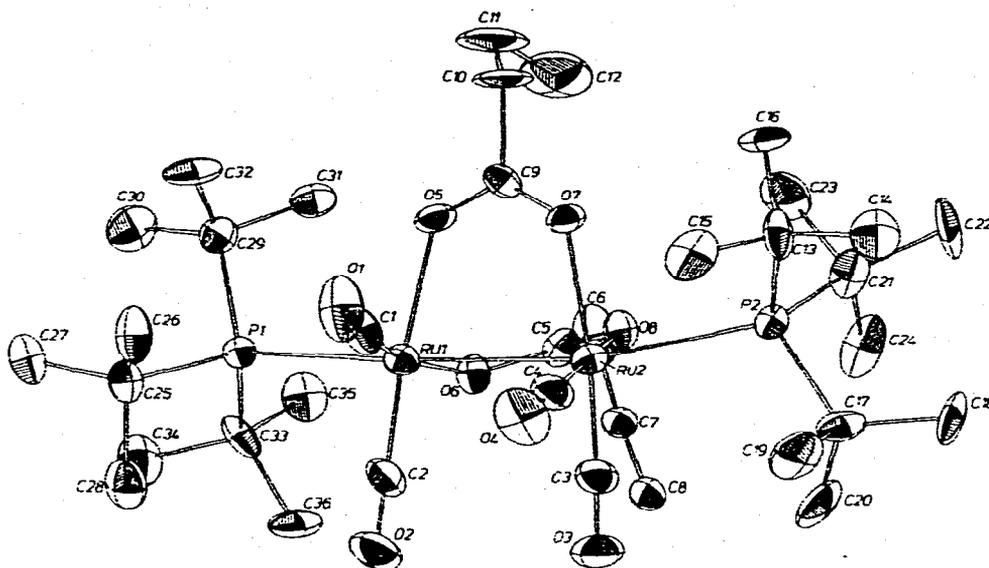


Fig. 1. Ansicht des Moleküls der Titelverbindung. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

Eine Lösung von 0.21 g  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (0.33 mMol) und 0.52 g Tri-*t*-butylphosphin (2.58 mMol) in 30 ml *n*-Butanol wird mit 0.26 g Buttersäure (2.95 mMol) versetzt und 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei färbt sich die anfangs dunkelrote Lösung gelb. Anschliessend engt man die Lösung im Vakuum auf etwa 15 ml ein und kühlt auf  $-20^\circ\text{C}$  ab. Der anfallende gelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit wenig Pentan gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol umkristallisiert. Nach nochmaligem Waschen mit Pentan und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 0.31 g gelbe, feinkristalline Nadeln von  $\{\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}\}_2$  (70% d.Th). Schmelzpunkt:  $156^\circ\text{C}$  (unter Ar in abgeschmolzener Glaskapillare); Analyse: gef.: C, 48.30; H, 7.73.  $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$  ber.: C, 48.42; H, 7.68%. Mol.-Masse (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ): gef. 855; ber. 893.0.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

## Literatur

- 1 J.P. Candlin und A.C. Shortland, *J. Organometal. Chem.* 16 (1969) 289.
- 2 A. Poe und M.V. Twigg, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2982.
- 3 M.I. Bruce, G. Shaw und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2094.

- 4 R.W. Mitchell, J.D. Ruddick und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 3224.
- 5 S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1912.
- 6 B.F.G. Johnson, R.D. Johnston, J. Lewis und I.G. Williams, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 689.
- 7 W.K. Dean, G.L. Simon, P.M. Treichel und L.F. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 193.
- 8 R.W. Mitchell, A. Spencer und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 846.
- 9 M.S. Lupin, S.D. Robinson und B.L. Shaw, *Proceedings of the 8th ICCG*, Wien, 1964, p. 223.
- 10 R.M. Churchill und R. Mason, *Nature*, 204 (1964) 777.
- 11 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2761.
- 12 J.G. Bullit und F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 637.
- 13 M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3322.
- 14 M. Calligaris, T. Yoshida und S. Otsuka, *Inorg. Chim. Acta*, 11 (1974) L 15.
- 15 C. Masters und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 3679.
- 16 H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H.-J. Kroth, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1630.
- 17 H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, H. Neumann und B. Neudert, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2487.
- 18 H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann und B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 19 B.M. Mattson, J.R. Heiman und L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 564 und Ref. darin.
- 20 J.G. Bullit und F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 406.
- 21 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3867.
- 22 R. Mason, K.M. Thomas, D.F. Gill und B.L. Shaw, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C67.
- 23 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 24 E.C. Alyea, A. Costin, G. Ferguson, G.T. Fey, R.G. Goel und R.J. Restivo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1294.