

Journal of Organometallic Chemistry, 240 (1982) 421–428
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

KOMPLEXE MIT KOHLENSTOFFSULFIDEN UND -SELENIDEN ALS LIGANDEN

X *. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUR VON $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$: EIN ZWEIKERNKOMPLEX MIT UNSYMMETRISCHEN $Co(CS)Co$ -BRÜCKENBINDUNGEN

H. WERNER*, O. KOLB.

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

U. SCHUBERT und K. ACKERMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Juni 1982)

Summary

The complex $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$ (I) is formed by the reaction of $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ and CH_2I_2 . The X-ray structure analysis shows an unsymmetrical non-planar Co_2C_2 -skeleton with different Co–C bond lengths. The Co–Co distance is 239.2 pm. Compound I thus represents a new example of binuclear (18 + 16)-electron complexes in which the more electron-rich metal atom forms a donor bond to the more electron-poor counterpart. The reaction of I with ligands such as $P(NMe_2)_3$ does not lead to bridge cleavage indicating the stability of the $Co(CS)_2Co$ -framework.

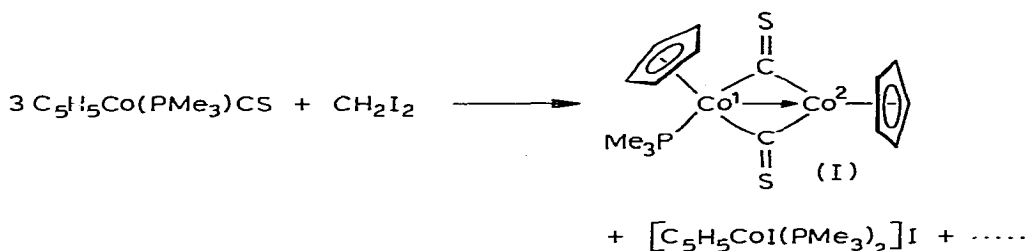
Zusammenfassung

Der Komplex $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$ (I) entsteht bei der Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ und CH_2I_2 . Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass ein unsymmetrisches, nicht-planares Co_2C_2 -Skelett mit unterschiedlichen Co–C-Bindungslängen vorliegt. Der Co–Co-Abstand beträgt 239.2 pm. Die Verbindung I repräsentiert damit ein neues Beispiel eines zweikernigen (18 + 16)-Elektronenkomplexes, in welchem das elektronenreichere Metallatom eine Donorbindung zu dem elektronenärmeren Metallatom bildet. Die Umsetzung von I mit Liganden wie z.B. $P(NMe_2)_3$ führt nicht zu einer Brückenspaltung und unterstreicht damit die Stabilität des $Co(CS)_2Co$ -Fragments.

* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktivität der Metall-Basen $C_5H_5M(PMe_3)L$ ($M = Co, Rh$) gegenüber Dihalogenomethanen hatten wir kürzlich gefunden [2,3], dass die Umsetzung von $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$ mit CH_2I_2 zu der Carbenoid-Verbindung $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ führt. Im Gegensatz dazu werden bei der Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)CO$ mit CH_2I_2 (selbst bei tiefer Temperatur) nur paramagnetische, nicht näher charakterisierbare Zersetzungsprodukte beobachtet [4].

Es lag nun nahe, nach den Carbonylmetallverbindungen $C_5H_5M(PMe_3)CO$ die von uns vor einiger Zeit synthetisierten Thiocarbonylmetall-Komplexe $C_5H_5M(PMe_3)CS$ ($M = Co, Rh$) [5] ebenfalls mit Dijodmethan umzusetzen. Überraschenderweise trat bei der Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_3)CS$ mit CH_2I_2 sehr rasch Zersetzung ein. Dagegen reagiert $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ mit CH_2I_2 in Benzol bei Raumtemperatur zu einem Produktgemisch, das neben der salzartigen Verbindung $[C_5H_5CoI(PMe_3)_2]I$ [6] den schwarzen, luftstabilen Zweikernkomplex $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$ (I) enthält. Die Zusammensetzung von I ist durch Elementaranalysen, das Massenspektrum und die Kristallstrukturanalyse gesichert.

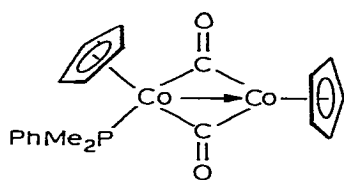


Die Bildung des Zweikernkomplexes I wurde ebenfalls bei Versuchen zum Erhalt von Einkristallen der Selenothiocarbonyl-Verbindung $C_5H_5Co(PMe_3)CSSe$ beobachtet [7]. Wir nehmen an, dass auch dabei intermediär der Thiocarbonylcobalt-Komplex $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ auftritt, der mit einem $C_5H_5Co(CS)$ -Fragment zu I reagiert.

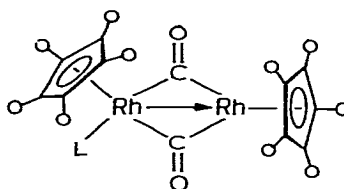
Das 1H -NMR-Spektrum von I (in C_6H_6) zeigt zwei getrennte Signale für die Cyclopentadienylprotonen bei δ 4.68 und 4.96 ppm, von denen das erstere durch PH-Kopplung (J 0.5 Hz) zu einem Dublett aufgespalten ist. Es ist somit dem Fünfring an dem Cobaltatom Co^1 zuzuordnen. Das Signal der Trimethylphosphanprotonen erscheint bei 0.85 ppm (d, $J(PH)$ 10.6 Hz). Im IR-Spektrum (in CS_2) findet man 2 CS-Valenzschwingungen bei 1157 und 1121 cm^{-1} , die erwartungsgemäss gegenüber der $\nu(CS)$ -Bande von $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ bei 1270 cm^{-1} [5] nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

Die zu I analoge Dicarboxydicobalt-Verbindung $C_5H_5(PMe_2Ph)Co(\mu-CO)_2CoC_5H_5$ (II) ist kürzlich von Hersh und Bergman [8] synthetisiert und inzwischen [9] auch strukturell charakterisiert worden. Sie reagiert mit weiterem PMe_2Ph rasch zu $C_5H_5Co(PMe_2Ph)CO$ [8]. Im Gegensatz dazu ist der Komplex I gegenüber tertiären Phosphanen inert; bei der Reaktion z.B. mit $P(NMe_2)_3$ in Benzol bei 70°C liegen auch nach 15 Stunden unverändert die Ausgangsverbindungen vor. I ähnelt damit den von uns aus $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ und L dargestellten Dirhodium-Komplexen $C_5Me_5(L)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ (IIIa-IIIc) [10], die kinetisch ebenfalls sehr stabil sind und mit einem Überschuss an L nicht zu $C_5Me_5Rh(CO)L$ reagieren. Wir führen dies auf den Einfluss der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurück. Für das inerte Verhalten von I dürfte der Grund darin zu suchen sein, dass

CS-Brücken allgemein stabiler als CO-Brücken sind [11–13] und daher selbst mit dem stark nucleophilen Tris(dimethylamino)phosphan keine Spaltung des Zweikerngerüsts des $\text{Co}_2(\mu\text{-CS})_2$ -Komplexes eintritt.



(II)

(III a, L = PMe_2H ;III b, L = PMe_3 ;III c, L = P(OMe)_3)

Kristallstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CS})_2\text{CoC}_5\text{H}_5$ (I)

In der Verbindung I sind die Atome P, Co(1), Co(2) und die Schwerpunkte beider C_5H_5 -Ringe ((M(1), M(2))) annähernd koplanar und definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene. Der zentrale Vierring ((Co(1), Co(2), C(1), C(2))) ist symmetrisch zu dieser gedachten Spiegelebene hin gefaltet (siehe Fig. 1). Die beiden Co–C–Co-Ebenen schliessen einen Winkel von 141° ein. Auffallendstes Merkmal der Struktur von I sind die deutlich unterschiedlichen Bindungslängen der beiden Cobaltatome zu den Brücken-Kohlenstoffatomen.

In Zweikernkomplexen mit Brückenliganden zwischen zwei gleichen Metallatomen sind immer dann gleichsinnig unsymmetrische Brückenbindungen zu erwarten, wenn die beiden Metallatome unterschiedliche Orbitale für die Bindung der Brückenliganden zur Verfügung stellen und/oder unterschiedliche Elektronen-

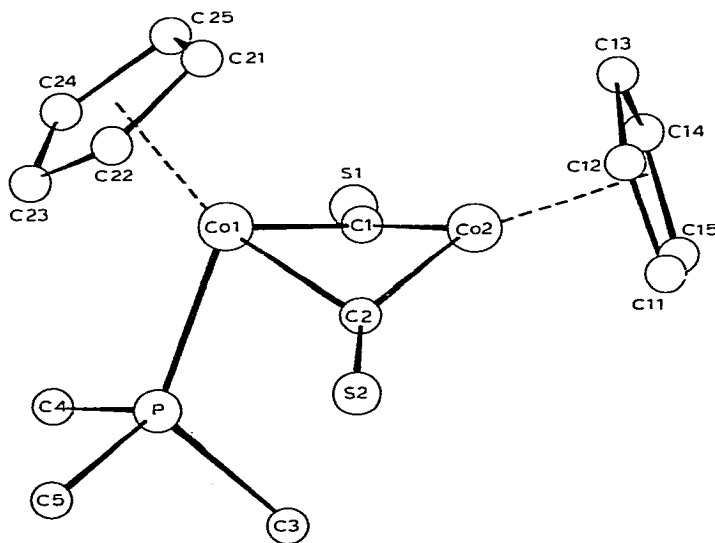


Fig. 1. Ansicht von I. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

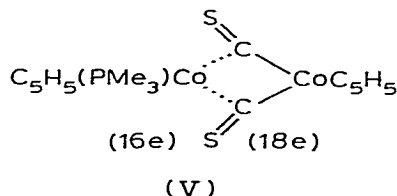
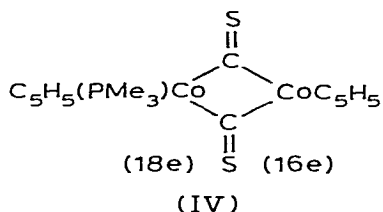
konfigurationen besitzen. So bewirken z.B. in $(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_2$ (π -Norbornadien) [14] bereits die verschiedenartigen terminalen Liganden, dass die Abstände der Brücken-Kohlenstoffatome zum Cobaltatom des $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Teils ca. 11 pm länger sind als zu dem des $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ -Teils, verbunden mit einer Asymmetrie der Brücken-Co-C-O-Winkel. Noch unsymmetrischer sind die entsprechenden Bindungslängen (193 bzw. 242 pm) und -winkel in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{V}(\mu\text{-CO})_2\text{V}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ [15], wo die beiden Metallatome (formal) verschiedene Elektronenbesetzungen aufweisen.

In I besitzt bei Gleichverteilung der Bindungselektronen der CS-Brücken auf beide Cobaltatome und bei Vernachlässigung einer möglichen Metall-Metall-Wechselwirkung das eine Cobaltatom 18, das andere 16 Valenzelektronen (siehe Grenzformel IV). Aus den beobachteten Strukturparametern sollten Rückschlüsse auf die Art des (zumindest teilweisen) elektronischen Ausgleichs zwischen beiden Molekülhälften möglich sein.

Die beiden unterschiedlichen Metallkomplexfragmente von I wurden bereits in Kombination mit anderen Bindungspartnern strukturell charakterisiert. So finden sich in $\text{C}_5\text{R}_5\text{Co}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-X})\text{CoC}_5\text{R}_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{CO}$ [16,17]; $\text{R} = \text{H}$; $\text{X} = \text{NO}$ [18], CH_2 [19]) Brücken-Co-C_{CO}-Abstände zwischen 183 und 186 pm. Die Co(2)-C(1)- und Co(2)-C(2)-Bindungslängen in I liegen mit 179(1) bzw. 183(1) pm am unteren Ende dieses Bereichs. Dagegen ist der Abstand von Co(2) zum Schwerpunkt M(1) des C_5H_5 -Rings (C(11)-C(15)) mit 174 pm etwas länger als etwa in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})\text{NO}$ (172 pm) [18] oder auch in $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ (170 pm) [20]. Die Winkel um Co(2) entsprechen denen in den Vergleichsverbindungen; C(1), C(2), Co(2) und der Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings (C(11)-C(15)) sind koplanar.

Strukturdaten des $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}$ -Fragments mit pseudooktaedrisch koordiniertem Cobaltatom [21] sind aus einigen Komplexen bekannt, in denen das Cobaltatom Teil eines 5- oder 6-Ring-Systems ist [22–24]. Wie in diesen Verbindungen weichen in I die Bindungswinkel an Co(1) nicht entscheidend von idealer oktaedrischer Geometrie ab. Während Co(1)-P mit den Vergleichswerten innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmt, ist der Abstand von Co(1) zum Schwerpunkt M(2) des C_5H_5 -Rings (C(21)-C(25)), wie bei Co(2), um wenige pm vergrößert. Einige der Vergleichs-Komplexe enthalten Co-C(sp^2)-Bindungen, doch schwanken deren Längen stark (186 [24] bis 195 pm [23]). Man kann aber anhand dieser Werte davon ausgehen, dass Co(1)-C(1) und Co(1)-C(2) (195 bzw. 196 pm) in I gegenüber "Normalwerten" nur wenig verlängert sind.

Der vorstehende Vergleich der Strukturparameter beider Molekülhälften von I mit anderen Komplexen zeigt, dass die deutliche Asymmetrie der Brücken-Co-C_{CO}-Bindungslängen in I nur teilweise auf die (18 + 16)-Elektronen-Situation zurückzuführen ist; hauptverantwortlich dürften jedoch die Bindungseigenschaften des jeweiligen Metallkomplex-Fragments sein. Wie ausgeführt wurde, zeichnet sich die relative Verlängerung von Co(1)-C(1) und Co(1)-C(2) bzw. die relative Verkürzung von Co(2)-C(1) und Co(2)-C(2) nur als Tendenz ab. In Übereinstimmung damit ist die Asymmetrie der Co(1/2)-C(1)-S(1)- bzw. Co(1/2)-C(2)-S(2)-Bindungswinkel nur gering, verglichen etwa mit den entsprechenden Winkeln in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ [15]. Die Abweichung von einer symmetrischen Lage beträgt bei den beiden CS-Brücken in I im Mittel nur 4.7° und zwar in Richtung einer Vergrößerung beider Co(2)-C-S-Winkel. Die Grenzformel V dürfte demnach zum Elektronen-Ausgleich zwischen beiden Metallatomen nur wenig beitragen.



Dass trotzdem die Elektronendichte an beiden Metallatomen verringert ist, zeigen die Abstände der Cobaltatome zu den Schwerpunkten der C_5H_5 -Ringe. Beide sind etwas grösser als in den Vergleichsverbindungen und gehören ganz allgemein zu den längsten Abständen dieser Art (vgl. [18]). Es ist daher anzunehmen, dass durch Metall–Metall-Wechselwirkung (wie in der Strukturformel I symbolisiert) Elektronendichte von Co(1) auf Co(2) übertragen wird. Kombination des Fe–Fe-Abstandes von 253.1(2) pm in $C_5H_5(CO)Fe(\mu-CO)_2Fe(CO)C_5H_5$ [25] mit dem Ni–Ni-Abstand von 236.5 pm in $C_5H_5Ni(\mu-CO)_2NiC_5H_5$ [26] würde für den Komplex $C_5H_5(CO)Fe(\mu-CO)_2NiC_5H_5$ [27], der mit I vergleichbar wäre, einen Fe–Ni-Abstand von etwa 245 pm erwarten lassen. In I werden für Co(1)–Co(2) 239.2(2) pm gefunden. Obwohl eine Korrelation von Metall–Metall-Abständen mit Bindungsordnungen nicht generell sinnvoll ist, zeigt der Vergleich an diesen strukturell und elektronisch sehr verwandten Komplexen doch, dass die Annahme einer Metall–Metall-Wechselwirkung in I nicht unbegründet ist.

Experimentelles

Darstellung von $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CS)_2CoC_5H_5$ (I)

Eine Lösung von 197 mg (0.81 mmol) $C_5H_5Co(PMe_3)CS$ [5] in 2 ml Benzol wird mit 25 μ l (0.27 mmol) CH_2I_2 versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein in Benzol schwerlöslicher Niederschlag aus. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Benzol wird das rotbraune Filtrat im Vakuum eingedunstet und an Al_2O_3 (Merck; neutral; Aktivitätsstufe III) mit Benzol chromatographiert. Die vereinigten Eluate werden zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält schwarze, luftstabile Kristalle. Ausb. 90 mg (27%). Smp. 165°C. (Gef.: C, 43.95; H, 4.82; Co, 28.21. $C_{15}H_{19}Co_2PS_2$ ber.: C, 43.70; H, 4.65; Co, 28.59%).

MS (Varian MAT CH 7; 70 eV): m/e (I_r) 412 (6; M^+), 336 (37; $M^+ - PMe_3$), 271 (3; $C_5H_5Co_2(CS)_2^+$), 244 (4; $C_5H_5Co(PMe_3)CS^+$), 200 (9; $C_5H_5CoPMe_3^+$), 189 (100; $(C_5H_5)_2Co^+$), 168 (7; $C_5H_5CoCS^+$), 124 (18; $C_5H_5Co^+$).

Röntgenstrukturanalyse von I

Monoklin, a 1415.1(6), b 970.7(2), c 1412.8(6) pm, β 119.50(2), V 1689 $\times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, d (ber.) 1.62 g/cm³.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ wurden 2643 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) gemessen (Mo– K_α , Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). Die Messdaten wurden Lorentz- und Polarisations-, aber keiner Absorptions-Korrektur (μ 23.5 cm⁻¹) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der

TABELLE 1

ATOMPARAMETER. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2k lb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co(1)	0.2630(1)	0.1007(2)	0.0266(1)	2.7(1)	2.3(1)	2.3(1)	0.2(1)	1.2(1)	0.4(1)
Co(2)	0.2565(1)	0.3417(2)	-0.0115(1)	2.8(1)	2.1(1)	3.3(1)	-0.1(1)	1.6(1)	0.0(1)
P	0.1821(3)	-0.0056(4)	-0.1310(3)	3.6(2)	2.1(1)	2.8(2)	-0.2(1)	1.6(1)	0.0(1)
C(1)	0.145(1)	0.234(1)	-0.032(1)	3.7(6)	1.8(5)	2.9(6)	-0.6(5)	1.2(5)	-0.2(5)
C(2)	0.337(1)	0.211(1)	-0.033(1)	2.5(5)	2.5(5)	3.7(7)	0.1(5)	1.2(5)	0.3(5)
S(1)	0.0211(3)	0.2321(4)	-0.0610(3)	3.1(2)	4.4(2)	5.9(2)	0.2(1)	2.7(2)	0.8(2)
S(2)	0.4316(3)	0.1880(4)	-0.0577(3)	3.8(2)	4.9(2)	7.0(3)	0.7(2)	3.6(2)	1.1(2)
C(3)	0.128(1)	0.096(1)	-0.254(1)	6.1(8)	4.2(7)	2.8(6)	1.3(7)	2.0(6)	1.6(6)
C(4)	0.065(1)	-0.105(1)	-0.153(1)	6.0(9)	4.0(7)	3.7(7)	-2.8(7)	2.6(6)	-1.3(6)
C(5)	0.267(1)	-0.128(1)	-0.153(1)	5.2(8)	4.0(8)	5.2(7)	0.5(6)	3.0(7)	-0.8(6)
C(11)	0.310(2)	0.517(1)	-0.055(1)	8.0(11)	2.6(7)	5.8(9)	-0.4(7)	4.8(9)	0.8(7)
C(12)	0.374(1)	0.503(2)	0.058(1)	3.8(8)	4.6(8)	5.8(9)	-2.0(7)	2.4(7)	-2.3(8)
C(13)	0.305(2)	0.513(2)	0.099(1)	6.6(11)	4.4(9)	6.9(11)	-0.5(8)	3.1(9)	-2.1(8)
C(14)	0.198(2)	0.527(1)	0.015(2)	7.0(12)	1.2(7)	13.2(16)	-0.3(7)	7.1(12)	-1.3(8)
C(15)	0.200(1)	0.534(2)	-0.081(1)	4.8(9)	3.2(8)	6.8(11)	0.0(7)	1.4(8)	1.3(7)
C(21)	0.370(2)	0.114(2)	0.194(1)	11.5(17)	6.2(12)	2.4(8)	-3.9(12)	1.2(10)	-0.2(8)
C(22)	0.402(2)	0.007(3)	0.154(1)	4.5(10)	12.6(18)	2.8(9)	4.2(11)	0.8(7)	1.4(10)
C(23)	0.325(3)	-0.079(2)	0.110(2)	15.6(23)	3.9(10)	3.8(10)	3.9(12)	3.4(13)	1.2(8)
C(24)	0.238(1)	-0.033(3)	0.127(2)	4.8(10)	8.8(14)	5.6(11)	-2.6(10)	1.3(8)	4.3(10)
C(25)	0.270(2)	0.089(3)	0.180(2)	9.1(14)	11.6(17)	2.7(8)	2.1(13)	3.7(9)	-0.4(10)

TABELLE 2

ABSTÄNDE UND WINKEL IN I. M(1) und M(2) repräsentieren die Schwerpunkte der Cp-Ringe C(11)–C(15) bzw. C(21)–C(25)

Abstände (in pm)		Winkel (in Grad)	
Co(1)–Co(2)	239.2(2)	P–Co(1)–C(1)	88.3(4)
Co(1)–P	219.6(4)	P–Co(1)–C(2)	86.6(4)
Co(1)–C(1)	194.7(13)	C(1)–Co(1)–C(2)	88.9(6)
Co(1)–C(2)	196.0(14)	P–Co(1)–M(2)	125.1
Co(1)–C(21)	209(2)	C(1)–Co(1)–M(2)	127.5
Co(1)–C(22)	211(2)	C(2)–Co(1)–M(2)	127.4
Co(1)–C(23)	205(2)	Co(1)–C(1)–Co(2)	79.5(5)
Co(1)–C(24)	208(2)	Co(1)–C(1)–S(1)	134.8(8)
Co(1)–C(25)	212(2)	Co(2)–C(1)–S(1)	145.0(9)
Co(1)–M(2)	174	Co(1)–C(2)–Co(2)	78.1(5)
C(1)–S(1)	159(2)	Co(1)–C(2)–S(2)	136.1(8)
C(2)–S(2)	155(2)	Co(2)–C(2)–S(2)	144.5(9)
Co(2)–C(1)	179.0 (14)	C(1)–Co(2)–C(2)	98.1(6)
Co(2)–C(2)	183.2(14)	C(1)–Co(2)–M(1)	132.0
Co(2)–C(11)	208(2)	C(2)–Co(2)–M(1)	129.5
Co(2)–C(12)	213(2)	Co(1)–Co(2)–M(1)	161.2
Co(2)–C(13)	216(2)		
Co(2)–C(14)	209(2)		
Co(2)–C(15)	208(2)		
Co(2)–M(1)	174		

Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Wasserstoffparameter wurden nicht verfeinert; Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen $R = 0.078$ und $R_w = 0.081$ für 1780 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.92 \sigma$). Die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 1, wichtige Abstände und Winkel in Tab. 2 wiedergegeben. Die Koordinaten der Wasserstoffatome und eine Liste der Strukturfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln. Herrn J. Riede sind wir für die Diffraktometermessungen zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- 1 W. Bertleff und H. Werner, Z. Naturforsch. B, 37 (1982), im Druck.
- 2 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organometal. Chem., 219 (1981) C29.
- 3 H. Werner, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 177.
- 4 L. Hofmann, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981.
- 5 H. Werner und O. Kolb, Angew. Chem., 91 (1979) 930; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 865.
- 6 W. Hofmann, Dissertation, Univ. Würzburg 1980.
- 7 O. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe: H. Werner, Coord. Chem. Rev., 43 (1982) 165.

- 8 W.H. Hersh und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6992.
- 9 R.G. Bergman, persönliche Mitteilung.
- 10 H. Werner und B. Klingert, *J. Organometal. Chem.*, 233 (1982) 365.
- 11 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 359.
- 12 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1123.
- 13 O. Kolb und H. Werner, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 202.
- 14 F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1754.
- 15 F.A. Cotton, B.A. Frenz und L. Kruczynski, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 951.
- 16 W.I. Bailey, D.M. Collins, F.A. Cotton, J.C. Baldwin und W.C. Kaska, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 373. Das Molekül liegt stark fehlgeordnet vor; die meisten Abstände und Winkel sind daher für detailliertere Diskussionen zu ungenau.
- 17 R.E. Ginsburg, L.M. Cirjak und L.F. Dahl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979) 468.
- 18 I. Bernal, J.D. Korp, G.M. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 321, und dort zit.Lit.
- 19 T.R. Halbert, M.E. Leonowicz und M.D. Maydonovitch, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5101.
- 20 L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 277.
- 21 Strukturen mit π -Akzeptorliganden oder mit anderen Phosphanliganden als PMe_3 sollen hier nicht berücksichtigt werden, da solche Unterschiede nicht ohne Einfluss auf die hier diskutierten Parameter sind.
- 22 Ch. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 30.
- 23 H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 301.
- 24 K. Ackermann und U. Schubert, unveröffentlichte Strukturuntersuchungen.
- 25 R.F. Bryan, P.F. Greene, M.J. Newlands und D.S. Field, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3068.
- 26 J.P. Nice, Ph.D.Thesis, University of Manchester, 1966; zitiert in F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1367.
- 27 J.F. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4784.