

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XXI *. CHELATPHOSPHAN-STABILISIERTE PENTAKOORDINIERTE ORGANOIRIDIUM(I)-KOMPLEXE $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{chel-P}_3)$

E. ARPAC und L. DAHLENBURG **

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Juni 1984)

Summary

Novel five-coordinate organoiridium(I) complexes of the type $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{chel-P}_3)$ ($\text{chel-P}_3 = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, CH_2SiMe_3 ; $\text{chel-P}_3 = \text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{chel-P}_3 = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{-SiMe}_3$, 4-MeC₆H₄) have been prepared from $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ and the respective triphosphine. According to ³¹P NMR, these compounds are stereochemically rigid at normal temperatures. The reaction of $\text{Rh}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, where $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CMe}_3$ or 2-MeC₆H₄, with $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ yielded the four-coordinate derivatives $\text{Rh}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ and $\text{Rh}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, which are already known from the literature.

Zusammenfassung

Neuartige fünffach koordinierte Organoiridium(I)-Komplexe des Typs $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{chel-P}_3)$ ($\text{chel-P}_3 = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, CH_2SiMe_3 ; $\text{chel-P}_3 = \text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{chel-P}_3 = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, 4-MeC₆H₄) wurden aus $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und dem jeweiligen Trisphosphan dargestellt. Laut ³¹P-NMR sind diese Verbindungen bei üblicher Temperatur stereochemisch starr. Die Reaktion zwischen $\text{Rh}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ oder 2-MeC₆H₄ und $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ergab die vierfach koordinierten Derivate $\text{Rh}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ und $\text{Rh}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$, welche bereits literaturbekannt sind.

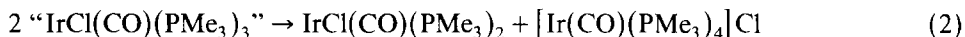
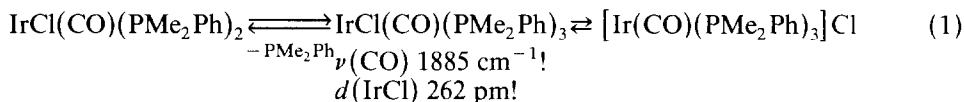
* Vorausgehende Mitteilung: Lit. 1; zugleich Teil VIII der Reihe "Oligophosphan-Liganden" (7. Mitteilung: Lit. 2).

** Korrespondenzautor.

Einleitung

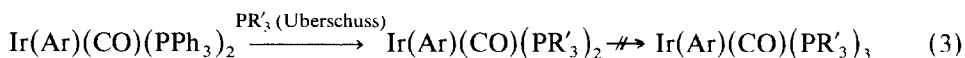
Im Gegensatz zu den präparativ leicht zugänglichen dicarbonylbis(phosphan)-substituierten Organoiridium(I)-Komplexen $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Acyl}$) [3–6] sind deren monocarbonyltris(phosphan)-homologe Derivate $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PR}'_3)_3$ nur in Ausnahmefällen zu fassen; mit dem häufig benutzten Triphenylphosphan-Liganden z.B. nur dann, wenn R einen Rest geringer Raumerfüllung wie H [7], CCR'' bzw. CN [8–10] oder CH_3 [5] repräsentiert. Schon die Ethyl-Verbindung $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ besitzt nur noch hypothetischen Charakter, d.h. sie dissoziiert vollständig in $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und freies Triphenylphosphan [4].

Die eine offenkundige Strategie zur weiteren Erschliessung der fraglichen Verbindungsklasse besteht in der Senkung des Raumbedarfs der PR'_3 -Liganden durch Einführung kleiner Alkylgruppen R' oder flexibler Alkoxy-Substituenten OR' . Auf diese Weise gelingt z.B. die Synthese der Carbonyltris(*phosphit*)-Systeme $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$, in denen der Organoligand R selbst eine so sperrige Gruppe wie Neopentyl oder CH_2SiMe_3 sein kann [11]. Dieses Konzept lässt sich jedoch nicht ohne weiteres auf entsprechende Carbonyltris(*phosphan*)-Spezies übertragen, denn dann ist aufgrund der Donatorstärke von Alkylphosphanen eine überhöhte elektronische Belastung des Metallzentrums abzusehen, welcher dieses bereits bei Chlorokomplexen $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}'_3)_3$ sowohl durch Phosphan-Dissoziation als auch durch Kationenbildung begegnet (Gln. 1 [12] und 2 [13]):



(nicht isolierbar)

Übereinstimmend hiermit bleibt auch bei Arylkomplexen $\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ die Verdrängungsreaktion des Triphenylphosphans durch Alkylphosphane stets auf der Stufe zweifach ausgetauschter Derivate stehen [14]:



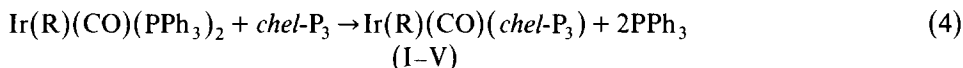
($\text{PR}'_3 = \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$)

Wir beschränken daher zur Synthese pentakoordinierter $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPR}'_3)_3$ -Komplexe einen sich gleichfalls anbietenden alternativen Weg und fixierten die drei P-Donatorfunktionen innerhalb eines dissoziationsstabilen Trisphosphan-Chelatverbandes. Über einige der auf diese Weise erhaltenen Organoverbindungen $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{chel-P}_3)$ berichten wir in dieser Mitteilung.

Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die gesuchten Komplexe wurden durch Umsetzung der von uns in früheren Arbeiten dargestellten Alkyl- und Arylverbindungen $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [15,16] mit den offenkettigen dreizähligen Chelatphosphanen $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$.

MeP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ und PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ erhalten:



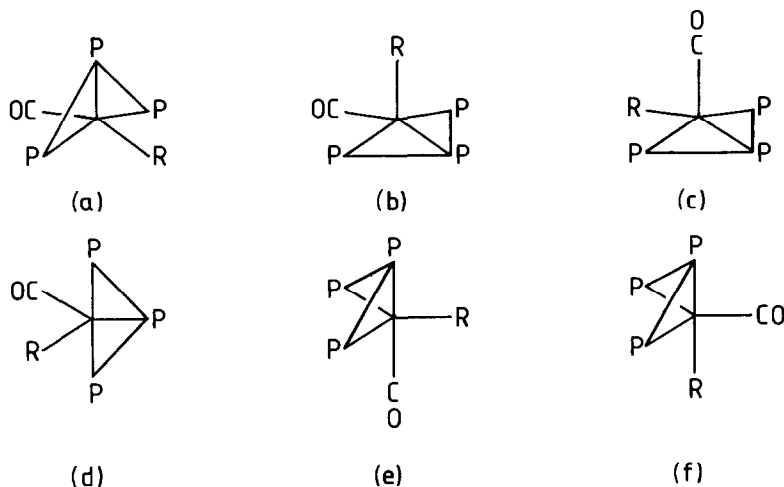
	<i>chel-P</i> ₃	R
I	PhP(CH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂	CH ₂ CMe ₃
II	PhP(CH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂	CH ₂ SiMe ₃
III	MeP(CH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂	CH ₂ SiMe ₃
IV	PhP(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂	CH ₂ SiMe ₃
V	PhP(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂	4-MeC ₆ H ₄

Reaktion 4 lässt sich nicht auf homologe Rhodiumorganyle Rh(R)(CO)(PPh₃)₂ übertragen, da diese mit P₃-Chelatliganden unter PPh₃- und CO-Substitution reagieren. So bilden sich etwa aus Rh(CH₂CMe₃)(CO)(PPh₃)₂ und Rh(2-MeC₆H₄)(CO)(PPh₃)₂ [16] durch Einwirkung von PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ die planar koordinierten Derivate Rh(CH₂CMe₃)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] und Rh(2-MeC₆H₄)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂], welche wir bereits an anderer Stelle beschrieben haben [17].

Die Verbindungen I–V zeigen die für 18e-Systeme von Ir^I charakteristische blasse gelbe Farbe. Sie lösen sich gut in THF und CH₂Cl₂, weniger gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen; Alkohole und Aliphaten lösen die Komplexe nicht.

In den Infrarotspektren absorbieren die CO-Valenzschwingungen zwischen 1860 und 1900 cm⁻¹ (Tab. 1), also bei Wellenzahlen, welche gegenüber den ν(CO)-Werten planarer Ir(R)(CO)(PPh₃)₂-Komplexe (ca. 1920–1950 cm⁻¹ [14–16]) merklich erniedrigt sind. Dieser Befund kann als Indiz für die vom hinzugetretenen dritten Donatorzentrum hervorgerufene Anhäufung weiterer Elektronendichte am Iridiumatom gewertet werden.

Die in der Tabelle neben den ν(CO)-Wellenzahlen und einigen ergänzenden ¹H-NMR-Daten aufgeführten ³¹P-NMR-Parameter entstammen einfachen "Dublett/Triplett"-Spektren 1. Ordnung, welche bei üblichen Probenkopf-Temperaturen erhalten wurden. Dies erfordert chemische Äquivalenz der endständigen PPh₂-Funktionen des jeweiligen Chelatliganden innerhalb einer der folgenden, unter Messbedingungen starren, limitierenden Koordinationsgeometrien:



Nach den Hoffmann'schen Kriterien der bei d^8 -Komplexen der Koordinationszahl Fünf bevorzugten Ligandenpositionen wandern starke σ -Donatoren, also etwa σ -Organogruppen, im Falle quadratisch-pyramidaler Koordination präferentiell in die Basis des Polyeders, während bei trigonal-bipyramidaler Geometrie eine Ansiedlung solcher Liganden in axialer Stellung elektronisch günstiger ist [18]. Dies lässt eine Verteilung der Liganden gemäss **b**), **d**) oder **e**) wenig realistisch erscheinen, zumal die von Hoffmann gegebenen bindungstheoretischen Argumente durch vielfältiges experimentelles Material gut unterlegt sind (vgl. etwa [11], [12b] sowie die in [18] angeführten Beispiele).

Die Anordnung **a**) kann gleichfalls ausgesondert werden, da sie sterisch kaum zugänglich sein dürfte: Sie setzt zwei PIRP – Griffwinkel voraus, welche sich je nach Auslenkung des Komplexzentrums aus der Grundfläche der Pyramide zu 180° oder mehr ergänzen müssen. Zumindest der $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ -Ligand kann die damit verbundenen Koordinationspositionen aufgrund der innerhalb fünfgliedriger $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PM}$ -Struktureinheiten maximal möglichen PMP-Winkel von nur etwa 85° [19] nicht spannungsfrei überbrücken. Dieses Chelatphosphan weicht daher, wie für Co-Komplexe des Typs $[\text{Co}\{\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}_2\text{L}_2]^+$ nachgewiesen [20], gern in die axial-diäquatorialen Haftstellen einer trigonalen Bipyramide aus, für welche bei den hier betrachteten Fällen die Form **f**) die elektronisch günstigste ist, da sie R in axialer Anordnung (s.o.) und CO äquatorial gebunden enthält [18].

Neben **f**) ist aber auch die quadratisch-pyramidale Geometrie **c**) sowohl elektronisch [18] als auch von den sterischen Anforderungen der Chelatphosphate her attraktiv. So wurde eine basale Koordination des $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ -Liganden z.B. bereits für $[\text{Co}\{\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})]^+$ beobachtet [20].

Ausgehend von den nach den vorstehenden Ausführungen wahrscheinlichsten Strukturen **c**) und **f**) ergibt sich die für Komplexe der Koordinationszahl Fünf relativ seltene Rigidität der Koordinationsgerüste von I–V dadurch, dass Platzwechsel-Prozesse innerhalb der Koordinationssphären bei einem Ablauf ohne Metall–Ligand-Bindungsbruch zu einer Abfolge von Zwischenstufen führen müssten, welche teilweise durch hochgespannte Chelatringle mit PMP-Griffwinkeln oberhalb 90° gekennzeichnet wären.

Die den ^{31}P -NMR-Spektren von I–V zu entnehmenden Koordinationsverschiebungen Δ (Tab. 1) reflektieren den abschirmenden Effekt von Sechsring-Strukturen sowie den für Fünfring-Chelate charakteristischen entschirmenden Einfluss auf die Lage der ^{31}P -Signale [21]: In den von den beiden trimethylen-verknüpften Trisphosphanen abgeleiteten Komplexen I–III sind die Resonanzen der terminalen P-Atome nur etwa 3 ppm, in den auf den ethylen-verknüpften P_3 -Liganden zurückgehenden Verbindungen IV und V hingegen über 40 ppm gegenüber den entsprechenden Signalen der freien Phosphate nach niederem Feld verschoben. Die Lagen der Brücken-P-Resonanzen, auf welche sich die Ringbeiträge doppelt auswirken, zeigen für IV und V entsprechend eine Koordinationsverschiebung von nahezu 90 ppm nach niederem Feld, für I–III hingegen eine Koordinationsverschiebung von etwa 10 ppm nach höherem Feld.

Die PP-Kopplungskonstanten der Sechsring-Komplexe I–III besitzen mit ungefähr 30 Hz Werte, die für *cis*- $^2J(\text{PIrP})$ üblich sind. Dagegen fallen die entsprechenden Kopplungen in den fünfgliedrigen Chelaten der Derivate IV und V mit nur etwa 4–5 Hz sehr viel kleiner aus. Diese Unterschiede können nach Grim [22]

TABELLE 1
IR-, ^{31}P -NMR- UND ^1H -NMR-DATEN

Verbin- dung	IR ^a $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	^{31}P -NMR ^b				$J(\text{PP})$ (Hz)	^1H -NMR ^c CH_3 δ
		$\text{P}_{\text{terminal}}$ δ	Δ ^d	$\text{P}_{\text{zentral}}$ δ	Δ ^d		
I	1874	-15.0 d	3.0	-40.4 t	-11.9	30.2	1.21
II	1882	-15.4 d	2.6	-37.9 t	-9.4	30.8	0.31
III	1866	-14.6 d	3.0	-53.9 t	-8.2	32.2	-0.25 ^e
IV	1878	34.6 d	47.5	73.2 t	89.7	4.9	-0.19
V	1898	29.6 d	42.5	70.4 t	86.9	3.9	2.09

^a Nujol-Verreibungen. ^b 36.44 MHz, H_3PO_4 ext. (positive δ -Werte: Tieffeld-Verschiebungen), T ca. 310 K; I-III und V in THF, IV in Methylenchlorid. ^c 80 MHz, TMS ext. (positive δ -Werte: Tieffeld-Verschiebungen), T ca. 310 K; I und II in C_6D_6 , III-V in THF- d_8 . ^d $\Delta = \delta(\text{P}_{\text{koordiniert}}) - \delta(\text{P}_{\text{fr. Lig.}})$; Daten der unkoordinierten Phosphate: $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, $\delta(\text{PPh}_2) -18.0$, $\delta(\text{PPh}) -28.5$; $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, $\delta(\text{PPh}_2) -17.6$, $\delta(\text{PMe}) -45.7$; $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, $\delta(\text{PPh}_2) -12.9$, $\delta(\text{PPh}) -16.5$. ^e H_3CP : δ 1.55 (d, 8.8 Hz).

gedeutet werden, wenn man annimmt, dass die Kopplungskonstante $J(\text{PP})$ eines Chelatphosphan-Komplexes additiv aus einem durch die Kohlenstoff-Kette des Liganden reichenden Beitrag $^{\text{K}}J(\text{PP})$ und einem vom Metall vermittelten Beitrag $^{\text{M}}J(\text{PP})$ zusammengesetzt ist. Bei trimethylen-verknüpftem Trisphosphan ist $^{\text{K}}J(\text{PP}) = ^4J(\text{PCCCCP}) \approx 0$ Hz, so dass die am Komplex beobachtete PP-Kopplung allein dem vom Metall vermittelten Beitrag (ca. 30 Hz in den obigen Fällen) zugeschrieben werden kann. Bei ethylen-verbrücktem Chelatphosphan erreicht der Kettenbeitrag $^{\text{K}}J(\text{PP}) = ^3J(\text{PCCP})$ (ca. 27 Hz für $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) jedoch fast den Metallbeitrag, ist aber von entgegengesetztem Vorzeichen [22], so dass summarisch nur kleine Beträge von $J(\text{PP})$ für IV und V beobachtet werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten unter Inertgas in getrockneten Lösemitteln. ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80. ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WH 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325.

$\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (I)

Zu einer kräftig gerührten Lösungssuspension von 505 mg (0.62 mmol) $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [16] in 20 ml Toluol pipettierte man 1 ml einer 1.12 M Lösung von $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ [23] im gleichen Solvens. Der ursprünglich orange Ansatz färbte sich bei der Zugabe des Phosphans hellgelb, der suspendierte Ausgangskomplex ging unter Reaktion vollständig in Lösung. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und mit 30 ml Hexan versetzt. Das dabei als blassgelber Niederschlag ausfallende Produkt wurde nach Filtration zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 270 mg (51%). Gef.: C, 59.47; H, 5.66. $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{IrOP}_3$ (854.0) ber.: C, 59.07; H, 5.67%.

Die nachstehend aufgeführten Verbindungen II-V wurden wie oben beschrieben erhalten.

Ir(CH₂SiMe₃)(CO)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (II)

Ansatz: 568 mg (0.68 mmol) Ir(CH₂SiMe₃)(CO)(PPh₃)₂ [16] und 1.12 mmol PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂. Ausb. 440 mg (74%). Gef.: C, 56.61; H, 5.43. C₄₁H₄₈IrOP₃Si (870.0) ber.: C, 56.60; H, 5.56%.

Ir(CH₂SiMe₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (III)

Ansatz: 430 mg (0.52 mmol) Ir(CH₂SiMe₃)(CO)(PPh₃)₂ und 0.65 mmol MeP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ [23]. Ausb. 270 mg (64%). Gef.: C, 53.71; H, 5.75. C₃₆H₄₆IrOP₃Si (808.0) ber.: C, 53.52; H, 5.74%.

Ir(CH₂SiMe₃)(CO)[PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂] (IV)

Ansatz: 512 mg (0.62 mmol) Ir(CH₂SiMe₃)(CO)(PPh₃)₂ und 350 mg (0.65 mmol) PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ (Strem Chemicals). Ausb. 360 mg (69%). Gef.: C, 55.14; H, 5.25. C₃₉H₄₄IrOP₃Si (842.0) ber.: C, 55.63; H, 5.27%.

Ir(4-MeC₆H₄)(CO)[PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂] (V)

Ansatz: 390 mg (0.47 mmol) Ir(4-MeC₆H₄)(CO)(PPh₃)₂ [15] und 265 mg (0.50 mmol) PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂. Ausb. 190 mg (48%). Gef.: C, 60.09; H, 4.87. C₄₂H₄₀IrOP₃ (845.9) ber.: C, 59.64; H, 4.77%.

Umsetzung von Rh(R)(CO)(PPh₃)₂ (R = CH₂CMe₃, 2-MeC₆H₄) mit PhP(CH₂CH₂-CH₂PPh₂)₂

390 mg (0.54 mmol) Rh(CH₂CMe₃)(CO)(PPh₃)₂ [16] bzw. 400 mg (0.54 mmol) Rh(2-MeC₆H₄)(CO)(PPh₃)₂ [16] wurden in 20 ml Toluol mit 1.12 mmol PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde dann auf ca. 5 ml eingengt und mit 20 ml Ethanol versetzt. Dabei fielen aus 220 mg (55%) Rh(CH₂CMe₃)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] und 180 mg (44%) Rh(2-MeC₆H₄)-[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂]. Die so dargestellten Produkte erwiesen sich analytisch und spektroskopisch als identisch mit den in [17] beschriebenen Präparaten.

Dank

Die Arbeit wurde von der Firma Degussa mit einer grosszügigen Chemikalien-Spende unterstützt.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu und N. Höck, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- 2 M. Antberg, C. Prengel und L. Dahlenburg, Inorg. Chem., zur Veröffentlichung angenommen.
- 3 J.P. Collman, F. Vastine und W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 2282.
- 4 G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1970) 1392
- 5 J. Schwartz und J.B. Cannon, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 6262
- 6 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 113.
- 7 S.S. Bath und L. Vaska, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3500.
- 8 C.K. Brown, D. Georgiou und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1971) 3120.
- 9 R. Nast und L. Dahlenburg, Chem. Ber., 105 (1972) 1456.
- 10 C.A. Reed und W.R. Roper, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1370
- 11 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 123.
- 12 (a) J.Y. Chen und J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 4939, (b) J.Y. Chen, J. Halpern und J. Molin-Case, J. Coord. Chem., 2 (1973) 239.

- 13 D.L. Thorn, *Organometallics*, 1 (1982) 197; vgl. auch: J.A. Labinger und J.A. Osborn, *Inorg. Synth.*, 18 (1978) 62.
- 14 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3367.
- 15 L. Dahlenburg und R. Nast, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) 395.
- 16 L. Dahlenburg, F. Mirzaci und A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch., B*, 37 (1982) 310.
- 17 E. Arpac und L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 27.
- 18 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 365.
- 19 M.R. Churchill and S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 260.
- 20 (a) R. Mason, G.R. Scollary, D.L. DuBois und D.W. Meek, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) C30; (b) D.L. DuBois und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3076.
- 21 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 22 S.O. Grim, R.C. Barth, J.D. Mitchell und J. del Gaudio, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1776.
- 23 E. Arpac und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 146.