

**ADDITION VON PHOSPHINO- UND ARSINO-SUBSTITUIERTEN
SCHWEFELDIIMIDEN AN $H_2Os_3(CO)_{10}$: KRISTALLSTRUKTUR UND
DYNAMISCHE STRUKTUREFFEKTE VON $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2PNSNAs^tBu_2)$.
FRAGMENTIERUNG DES NSN-GERÜSTES IN
 $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2PNSNP^tBu_2)$**

W. EHRENREICH, M. HERBERHOLD*, G. HERRMANN, G. SÜSS-FINK,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
(B.R.D.)*

A. GIEREN* und T. HÜBNER

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, D-8033 Martinsried
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. April 1985)

Summary

The trinuclear cluster $H_2Os_3(CO)_{10}$ reacts with phosphino- and arsino-substituted sulphur diimides $^tBu_2E'-N=S=N-E^tBu_2$ ($E, E' = P, As$) to give the addition products $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2E'NSNE^tBu_2)$ (1–3) containing an intact $N=S=N$ system. In these clusters one of the hydrides is terminal, the other one occupies a bridging position on the metal framework. The X-ray crystal structure analysis of the mixed derivative $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2PNSNAs^tBu_2)$ (2) reveals the *cis,trans*-configured sulphur diimide ligand to be coordinated equatorially through the phosphorus atom. The variable-temperature ^{13}C and 1H NMR spectra exhibit a dynamic phenomenon in solution which is interpreted by a cyclic ligand-site exchange involving the two hydrides as well as one axial and one equatorial carbonyl at the hydrogen-bearing osmium atom. The bis(di-*t*-butylphosphino) derivative 1 is stable only at low temperatures; above $0^\circ C$ the compound undergoes fragmentation of the NSN system leading to the cluster $HOs_3(CO)_9[P^tBu_2N(H)S]$.

Zusammenfassung

Der dreikernige Cluster $H_2Os_3(CO)_{10}$ reagiert mit phosphino- und arsinosubstituierten Schwefeldiimiden $^tBu_2E'-N=S=N-E^tBu_2$ ($E, E' = P, As$) zu den Additionsprodukten $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2E'N=S=NE^tBu_2)$ (1–3), die ein intaktes $N=S=N$ -System enthalten. In diesen Clustern ist einer der Hydridliganden terminal, während der andere eine Brückenposition am Metallgerüst einnimmt. Nach der Röntgenstrukturanalyse des gemischten Derivates $H_2Os_3(CO)_{10}(^tBu_2PNSNAs^tBu_2)$

(2) ist der *cis,trans*-konfigurierte Schwefeldiimidligand equatorial über das Phosphoratom gebunden. Die temperaturabhängigen ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren zeigen in Lösung ein dynamisches Phänomen, das sich mit einem cyclischen Stellungswechsel der beiden Wasserstoffe und einem axialen sowie einem equatorialen Carbonyl am wasserstofftragenden Osmiumatom interpretieren lässt. Das Bis(di-*t*-butylphosphino)-Derivat **1** ist nur bei tiefen Temperaturen beständig; oberhalb 0°C erleidet das $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -System eine Fragmentierung, die zum Cluster $\text{HOs}_3(\text{CO})_9\text{-P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}$ führt.

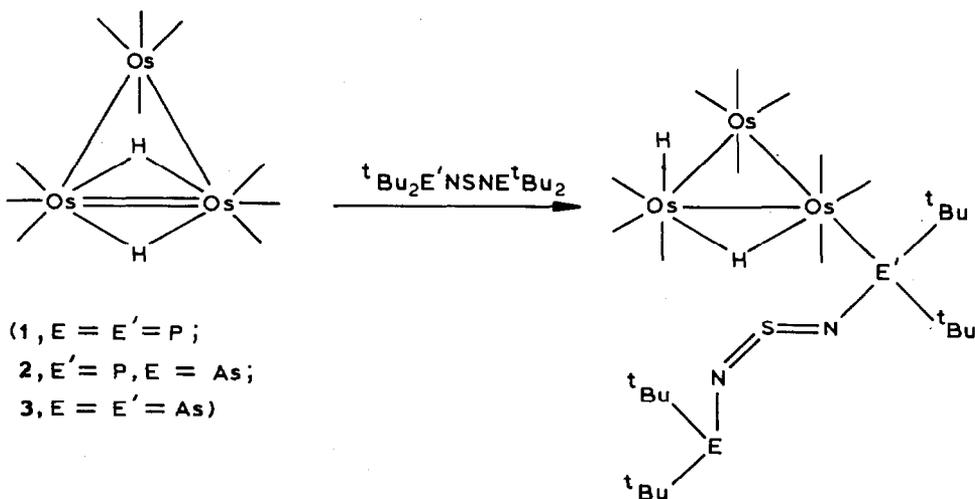
Einleitung

Schwefeldiimide reagieren empfindlich auf die Koordination an Übergangsmetalle: Häufig fragmentiert das NSN-System, und es werden Bruchstücke wie "RN", "RNS" und "S" an das Metallgerüst fixiert [1–12]. Kürzlich fanden wir bei Reaktionen von Schwefeldiimiden mit Os_3 -Clustern Liganden mit intakter NSN-Kette; dabei traten jedoch Umlagerungen der Substituenten auf [13,14]. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass sich phosphino- und arsinosubstituierte Schwefeldiimide unverändert an $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ addieren lassen; das bis(di-*t*-butylphosphino)-haltige Additionsprodukt ist offenbar die Zwischenstufe für die Bildung des bekannten [1] Fragmentierungsproduktes $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$. Wir berichten im folgenden über die Synthese von Clustern des Typs $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{E}'\text{NSNE}^t\text{Bu}_2)$ (**1–3**), über die Festkörperstruktur und die strukturdynamischen Effekte eines Vertreters – $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}^t\text{Bu}_2)$ (**2**) – sowie über die thermische Fragmentierungsreaktion von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{PNSNP}^t\text{Bu}_2)$ (**1**).

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Bei der Umsetzung von Di- μ -hydrido-decacarbonyl-triosmium, $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, mit



phosphino- und arsinosubstituierten Schwefeldiimididen ${}^t\text{Bu}_2\text{E}'\text{NSNE}^t\text{Bu}_2$ ($\text{E} = \text{E}' = \text{P}$; $\text{E}' = \text{P}$, $\text{E} = \text{As}$; $\text{E} = \text{E}' = \text{As}$) entstehen unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Additionsprodukte $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}({}^t\text{Bu}_2\text{E}'\text{NSNE}^t\text{Bu}_2)$ (1–3). Das Bis(di-*t*-butylphosphino)-Derivat **1** lässt sich nur unterhalb von -50°C isolieren, für die gemischte Verbindung **2** ist eine Reaktionstemperatur von 0°C geeignet, während der Bis(di-*t*-butylarsino)-Komplex **3** erst bei längerem Rühren bei Raumtemperatur gebildet wird.

Die Verbindungen 1–3 sind weitgehend luftstabile, schwerflüchtige Substanzen, die in Form roter bis orangegelber Kristalle anfallen; ihre IR und NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst. Das Infrarotspektrum aller drei Verbindungen zeigt im Carbonylbereich jeweils zehn Banden. Beweisend für die Koordination des unveränderten Schwefeldiimidliganden ist die charakteristische Absorption der asymmetrischen $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Streckschwingung, die im Bereich ($1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) der entsprechenden Absorption der freien Schwefeldiimide liegt. In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren treten die Signale der *t*-Butylprotonen der koordinierten und der nichtkoordinierten E^tBu_2 -Gruppen deutlich getrennt auf; bei -50°C werden auch die Resonanzen des terminalen und des μ_2 -verbrückenden Hydrids sichtbar.

Während für **1** im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale beobachtet werden, erscheint bei **2** nur eine ${}^{31}\text{P}$ -Resonanz, die einem koordinierten P-Atom entspricht. Die Koordination des ${}^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}^t\text{Bu}_2$ -Liganden über das Phosphoratom wird auch im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus der Tieffeldverschiebung des Dublettsignals der ${}^t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppe im Vergleich zum unkoordinierten Schwefeldiimid ersichtlich.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}({}^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}^t\text{Bu}_2)$ (**2**)

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für **2** die in Fig. 1 abgebildete Molekülstruktur. Aus der Ausgangsverbindung $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ geht der Metallcluster **2** durch asymmetrische Öffnung einer der beiden Hydridbrücken und gleichzeitige Besetzung der freiwerdenden Koordinationsstelle durch die Phosphinogruppe des ${}^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}^t\text{Bu}_2$ hervor. Stereochemisch zeigt der Osmiumcluster starke Ähnlichkeit mit den Molekülstrukturen von $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$ [15] und $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ [16], beides Produkte einer analogen Reaktion mit PPh_3 bzw. CO [17].

Die drei Osmiumatome sind annähernd oktaedrisch koordiniert, wobei jeweils vier Liganden terminal sind: An Os(1) befinden sich vier Carbonylgruppen, an Os(2) drei Carbonylgruppen und ein axialer Hydridligand, an Os(3) drei Carbonylgruppen und in equatorialer Stellung *trans* zur Os(1)–Os(3)-Bindung das über die Phosphinogruppe koordinierte Schwefeldiimid. Über die verbleibenden Koordinationsstellen sind die Osmiumatome zu einem Dreiring verknüpft, wobei die Dreiecksseite Os(2)–Os(3) hydridüberbrückt ist. Die beiden röntgenographisch nicht nachgewiesenen Hydridwasserstoffatome wurden aufgrund stereochemischer Kriterien lokalisiert. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Im Osmiumdreieck sind die Bindungslängen geringfügig verschieden: Die beiden kürzeren unterscheiden sich nur um -0.023 bzw. $+0.050\text{ \AA}$ von den Os–Os-Bindungslängen im $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (2.877 \AA) [16]. Verglichen mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ist die hydridüberbrückte Os(2)–Os(3)-Bindungslänge um 0.124 \AA aufgeweitet.

Die in den analogen Verbindungen $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$ [15],

TABELLE 1
 IR- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER CLUSTER $H_2O_3(CO)_{10}({}^tBu_2E'NSNE{}^tBu_2)$ (1-3)

	1 (E = E' = P)	2 (E' = P, E = As)	3 (E = E' = As)
IR (KBr)			
$\nu(CO)$ (cm^{-1})	2105m, 2062s, 2049s, 2022vs, 2010vs, 1992m, 1979m, 1968s, 1945sh, 1928w 1169m (ν_{as}), 1089w (ν_s) $\delta({}^tBu_2P)$ 1.20(d) [$J(P, H)$ 12.8] $\delta({}^tBu_2POs)$ 1.35(d) [$J(P, H)$ 15.0] $\delta(OsH)$ -10.00(dd) [$J(P, H)$ 0.7] [$J(H, H)$ 4.0] $\delta(OsHOs)$ -20.40(dd) [$J(P, H)$ 9.5] [$J(H, H)$ 4.0]	2108m, 2068s, 2055s, 2030vs, 2015vs, 1994m, 1980m, 1970s, 1945sh, 1931w 1166m (ν_{as}), 1090w (ν_s) $\delta({}^tBu_2As)$ 1.22(s) $\delta({}^tBu_2POs)$ 1.39(d) [$J(P, H)$ 15.2] $\delta(OsH)$ -10.03(dd) [$J(P, H)$ 1.5] [$J(H, H)$ 3.5] $\delta(OsHOs)$ -20.43(dd) [$J(P, H)$ 8.3] [$J(H, H)$ 3.5]	2103m, 2062s, 2050s, 2023vs, 2010vs, 1992m, 1976m, 1969s, 1946sh, 1928w 1167m (ν_{as}), 1053 (ν_s) $\delta({}^tBu_2As)$ 1.17(s) $\delta({}^tBu_2AsOs)$ 1.38(s) $\delta(OsH)$ -10.13(d) [$J(H, H)$ 3.9] $\delta(OsHOs)$ -20.49(d) [$J(H, H)$ 3.9]
$\nu(NSN)$ (cm^{-1})			
1H -NMR ^a			
3P -NMR ^a	$\delta({}^tBu_2P)$ 110.1 $\delta({}^tBu_2POs)$ 75.9	$\delta({}^tBu_2POs)$ 74.6	

^a CD_2Cl_2 , -50°C, Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

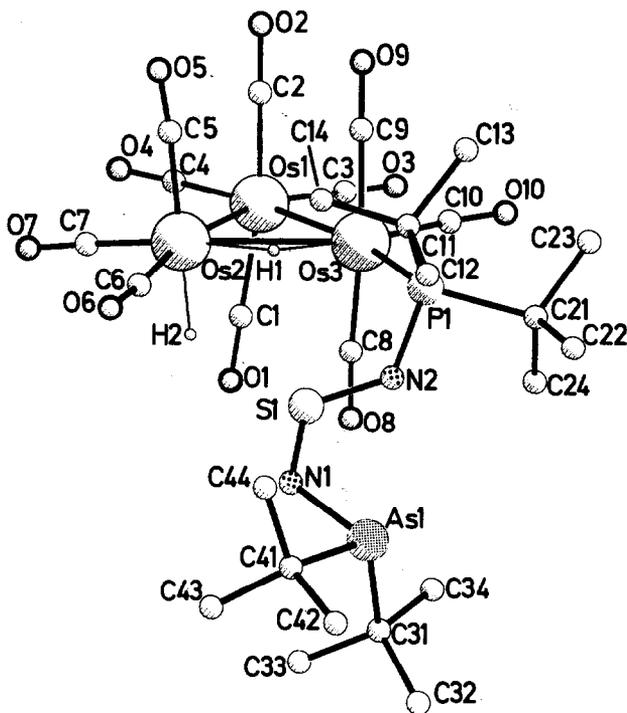


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{}^1\text{Bu}_2\text{PNSNA}'\text{s}'\text{Bu}_2)$ (**2**).

$(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ [16] und auch in $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [16] gefundene Tendenz, dass die Os–C–Abstände zu den axialen Carbonylgruppen etwas länger sind als zu den equatorialen, findet sich auch in **2** wieder. Die Os–C–Bindungslängen zu den axialen CO-Gruppen (Mittelwert: 1.935 Å) sind im Mittel um 0.07 Å länger als diejenigen zu den equatorialen (Mittelwert: 1.867 Å). Die C–O–Bindungslängen liegen im Bereich von 1.12–1.19 Å (Mittelwert: 1.149 Å). Sie zeigen erwartungsgemäss die Tendenz, bei kürzeren Os–C–Abständen länger zu sein, jedoch ist diese wegen der gegenüber den Os–C–Abständen kleineren Absolutdifferenzen und der etwas höheren Standardabweichungen nicht deutlich ausgeprägt. Der mittlere axiale C–O–Abstand beträgt 1.143 Å und der mittlere equatoriale 1.154 Å. Die Winkel an den Carbonylkohlenstoffen weichen nur wenig, um maximal 6°, von 180° ab.

Wie in dem analogen $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$ [15] nimmt die Phosphinogruppe des Schwefeldiimids eine equatoriale Position an Os(3) *cis* zum Hydridbrückenliganden ein. Die Os–P–Bindungslänge beträgt 2.399 Å und liegt im oberen Bereich vergleichbarer Werte für equatoriale Phosphinoliganden in Os_3 -Clustern: $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^1\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$: 2.399(4) und 2.376(4) Å [1], $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$: 2.370(2) Å [15], $(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}_2\text{CH})\text{Os}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$: 2.356(2) Å [18].

Der Vergleich des $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ -P-Skeletts von **2** mit dem von $(\mu\text{-H})(\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$ [15] zeigt bei den Bindungslängen und -winkeln nur minimale Unterschiede. Die Abstände zwischen den Osmiumatomen differieren nur um 0.01 Å, die dazwischenliegenden Winkel nur um 0.5°. Die Os(3)–P(1)-Bindung in **2** ist um 0.03

TABELLE 2
BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN 2

<i>Bindungsabstände (Å)</i>					
<i>Osmium – Osmium</i>					
Os(1)–Os(2)	2.8536(13)				
Os(1)–Os(3)	2.9271(9)				
Os(2)–Os(3)	3.0014(10)				
<i>Osmium – axialer Ligand</i>			<i>Osmium – equatorialer Ligand</i>		
	<u>Os–C</u>	<u>C–O</u>		<u>Os–C</u>	<u>C–O</u>
Os(1)–CO(1)	1.96(2)	1.13(2)	Os(1)–CO(3)	1.91(2)	1.16(3)
Os(1)–CO(2)	1.92(2)	1.15(2)	Os(1)–CO(4)	1.89(2)	1.12(2)
Os(2)–CO(5)	1.94(2)	1.12(2)	Os(2)–CO(6)	1.87(3)	1.15(3)
Os(3)–CO(8)	1.93(2)	1.15(2)	Os(2)–CO(7)	1.83(2)	1.15(2)
Os(3)–CO(9)	1.93(2)	1.17(2)	Os(3)–CO(10)	1.83(3)	1.19(3)
			Os(3)–P(1)	2.399(3)	
<i>Schwefeldiimid – Ligand</i>					
S(1)–N(1)	1.50(2)		As(1)–N(1)	1.91(1)	
S(1)–N(2)	1.51(2)		P(1)–N(2)	1.69(2)	
P(1)–C(11)	1.92(2)		As(1)–C(31)	1.99(3)	
C(11)–C(12)	1.56(2)		C(31)–C(32)	1.56(4)	
C(11)–C(13)	1.58(3)		C(31)–C(33)	1.55(4)	
C(11)–C(14)	1.50(3)		C(31)–C(34)	1.54(5)	
P(1)–C(21)	1.90(2)		As(1)–C(41)	2.00(4)	
C(21)–C(22)	1.55(2)		C(41)–C(42)	1.53(4)	
C(21)–C(23)	1.61(4)		C(41)–C(43)	1.56(4)	
C(21)–C(24)	1.51(3)		C(41)–C(44)	1.53(5)	
<i>Bindungswinkel(°)</i>					
<i>Osmium – Osmium – Osmium</i>			<i>Ligand – Osmium – Ligand</i>		
Os(2)–Os(1)–Os(3)	62.54(2)		<i>axial – axial</i>		
Os(1)–Os(2)–Os(3)	59.93(2)		C(1)–Os(1)–C(2)	169.4(10)	
Os(1)–Os(3)–Os(2)	57.53(3)		C(8)–Os(3)–C(9)	174.7(7)	
<i>Osmium – Osmium – axialer Ligand</i>			<i>axial – equatorial</i>		
Os(2)–Os(1)–C(1)	83.1(7)		C(1)–Os(1)–C(3)	95.0(9)	
Os(3)–Os(1)–C(1)	92.0(5)		C(1)–Os(1)–C(4)	87.0(8)	
Os(2)–Os(1)–C(2)	88.1(7)		C(2)–Os(1)–C(3)	95.3(9)	
Os(3)–Os(1)–C(2)	89.1(4)		C(2)–Os(1)–C(4)	89.4(7)	
Os(1)–Os(2)–C(5)	96.9(7)		C(5)–Os(2)–C(6)	93.3(9)	
Os(3)–Os(2)–C(5)	96.5(7)		C(5)–Os(2)–C(7)	96.7(8)	
Os(1)–Os(3)–C(8)	85.7(4)		C(8)–Os(3)–C(10)	93.9(9)	
Os(2)–Os(3)–C(8)	86.2(6)		C(9)–Os(3)–C(10)	88.5(9)	
Os(1)–Os(3)–C(9)	89.6(4)		C(8)–Os(3)–P(1)	89.0(5)	
Os(2)–Os(3)–C(9)	89.2(6)		C(9)–Os(3)–P(1)	95.3(4)	

Osmiumatome *cis* zur Os(2)–Os(3)-Bindung, während es in **2** am Phosphor zwei zur Os(2)–Os(3)-Bindung synklinale Substituenten gibt: eine *t*-Butylgruppe und den Schwefeldiimidrest (Os(2)–Os(3)–P(1)–C(11): -62.3° ; Os(2)–Os(3)–P(1)–N(1): 53.4°). Ausserdem ist gegenüber **2** auch das Koordinationspolyeder an Os(3) etwas verzerrt, was in der Aufweitung der Winkel Os(2)–Os(3)–P(1) von 114.1 auf 124.3° und C(9)–Os(3)–C(10) von 88.5 auf 94.0° und in der Verkleinerung des Winkels P(1)–Os(3)–C(10) um 8.7° am deutlichsten wird. Die Winkel an den übrigen Osmiumatomen unterscheiden sich zwischen den beiden Strukturen nur um weniger als 3.8° .

Das koordinativ über den Phosphinosubstituenten gebundene Phosphino-, Arsino-Schwefeldiimid liegt in der für offenkettige Schwefeldiimide charakteristischen *cis,trans*-Konfiguration [19] vor. Diejenige S=N-Doppelbindung, die den voluminöseren Substituenten trägt (die Bindung mit dem $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{P}^i\text{Bu}_2$ -Rest), ist *trans*-konfiguriert. Im Gegensatz zu der hier vorliegenden normalen *cis,trans*-Konfiguration sind freie, nicht koordinativ an ein Übergangsmetall gebundene Phosphino- und Arsinoschwefeldiimide ($\text{R}_2\text{E}-\text{NSN}-\text{ER}_2$, E = P, As) jedoch *cis,cis*-konfiguriert [20–22]. Bei der hier vorliegenden *cis,trans*-Konfiguration tritt eine ungünstige elektronische Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Arsens an der *cis*-konfigurierten S=N-Bindung und dem freien Elektronenpaar an N der *trans*-konfigurierten Bindung auf, die bei einer *cis,cis*-Konfiguration nicht vorhanden ist. Die Vermeidung dieser Wechselwirkung ist wohl mit eine Ursache für die *cis,cis*-Konfiguration bei Bis-Phosphino-, Bis-Arsino- und Phosphino-, Arsino-Schwefeldiimiden. Eine *cis*-Konfiguration an der S(1)–N(2)-Bindung ist aber bei **2** schon allein aus sterischen Gründen wegen der drei sperrigen Reste am Phosphor nicht möglich. Die Konfigurationsänderung des Schwefeldiimids durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor steht in Analogie zur *cis,trans*-Konfiguration des Bis[di-*t*-butyl(thiophosphinyl)]schwefeldiimids und der homologen Selenophosphinylverbindung [23], bei denen die Koordinationszahl beider Phosphoratome gleichfalls von drei auf vier erhöht wurde.

Der Schwefeldiimidligand folgt der Koplanaritätsregel, nach der die NSN-Gruppe und die Bindungspartner der N-Atome koplanar sind [19]. Wegen der gegenseitigen Abstossung der freien Elektronenpaare an As(1) und N(2) tritt aber eine leichte Vertwistung der S=N-Bindungen auf (N(1)–S(1)–N(2)–P(1): -168.8° ; N(2)–S(1)–N(1)–As(1): 8.0°). Diese leichten Torsionen um die S=N-Bindungen weisen einen Drehsinn auf, der die sich behindernden freien Elektronenpaare an As(1) und N(2) voneinander wegdreht. Ausserdem trägt die Konformation an der N(1)–As(1)-Bindung deutlich zum gegenseitigen Ausweichen dieser freien Elektronenpaare bei. Die *t*-Butylgruppen am Arsen stehen nicht spiegelbildlich zur NSN-Gruppierung (S(1)–N(1)–As(1)–C(31): -108.7° ; S(1)–N(1)–As(1)–C(41): 139.3°). Die Torsionen um S(1)–N(2), S(1)–N(1) und N(1)–As(1) wirken kooperativ bezüglich der Verminderung der Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren an As(1) und N(2). Die Konformationen an diesen sind qualitativ vergleichbar denen an den N–P-Bindungen im Bis[di-*t*-butyl(thiophosphinyl)]schwefeldiimid und der homologen Selenophosphinylverbindung [23]. Eines der S- bzw. Se-Atome in den Vergleichsverbindungen ist bei **2** ersetzt durch ein freies Elektronenpaar am Arsen. Da S und Se voluminöser sind als ein freies Elektronenpaar, weitet in den Vergleichsverbindungen der Winkel an N(1) auf. Während normalerweise bei Schwefeldiimiden mit *cis,trans*-Konfiguration der Winkel am Stickstoff der *cis*-

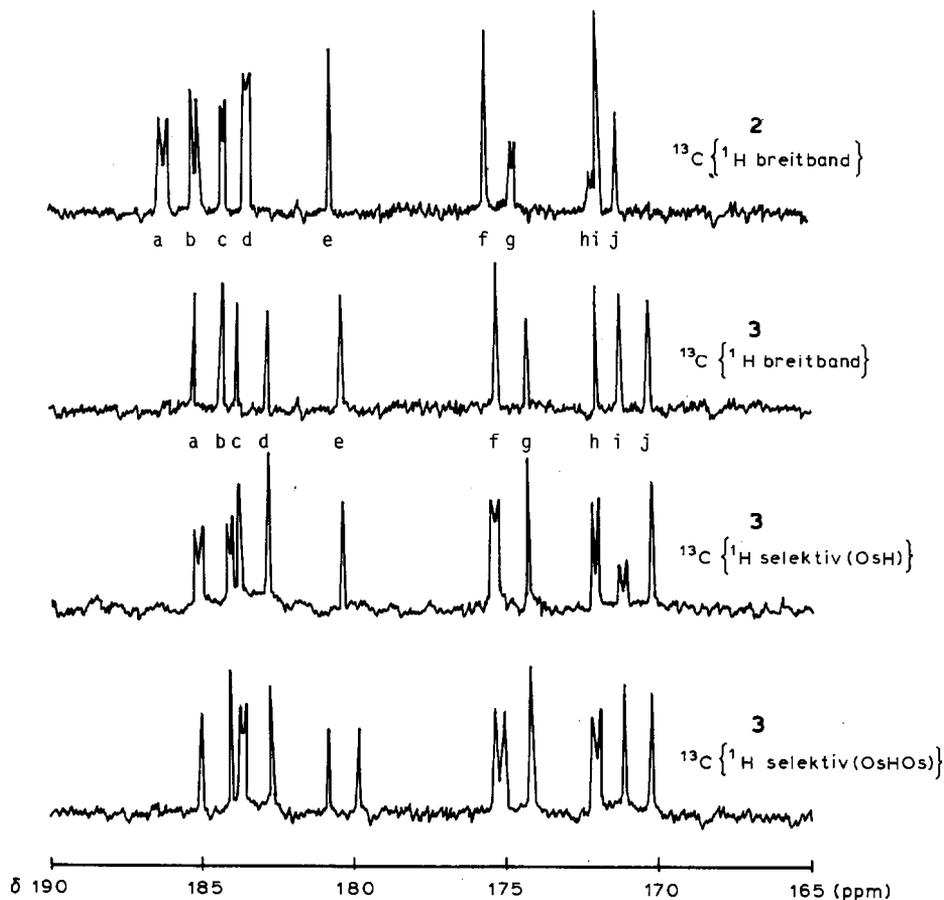
konfigurierten S=N-Bindung deutlich grösser ist als der an der *trans*-konfigurierten, ist aufgrund der sterischen Wechselwirkung des Triosmiumclusters mit dem Schwefel des Schwefeldiimids bei **2** der Winkel an der *trans*-konfigurierten S=N-Bindung (126.8°) sogar noch geringfügig grösser als der an der *cis*-konfigurierten (125.6°), der die normale Grösse hat. Zusätzlich zu dieser Winkelaufweitung tritt noch eine deutliche Änderung der Konformation an der N–P-Bindung auf. Während in den Vergleichsverbindungen der Schwefel bzw. das Selen synplanar orientiert ist, nimmt der an die Stelle des Schwefels bzw. des Selens getretene Osmiumcluster in **2** eine synklinale Orientierung ein. Der Winkel am Schwefel (116.4°) entspricht denjenigen in den Vergleichsverbindungen (116.9 und 116.6°) und wird in dieser Grösse auch bei anderen *cis,trans*-Schwefeldiimiden gefunden [24–27]. Die S=N-Doppelbindungslängen von 1.50 und 1.51 Å und die N–P-Einfachbindungslänge von 1.69 Å sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich mit den zuvor verglichenen phosphorsubstituierten Schwefeldiimiden [23]. Der As–N-Abstand (1.91 Å) ist vergleichbar mit den analogen Abständen im Bis(diphenylarsino)schwefeldiimid [20] und $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-As}^t\text{Bu})[\mu(\text{N, As})\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2]$ [13]. Die S=N-, N–P- und N–As-Bindungslängen zeigen, dass keine merkliche π -Wechselwirkung zwischen der Schwefeldiimidgruppe und ihren Substituenten besteht. Auch die As–C- und P–C-Bindungslängen der Arsino- bzw. Phosphinogruppe zu den *t*-Butylgruppen (1.99 bzw. 1.91 Å) sind nicht ungewöhnlich, wenn man einerseits die As–C-Längen mit den analogen Abständen im 3,7-Di-*t*-butyl-3*H,7H*- $1\lambda^4\text{-}5\lambda^4\text{-}2,4,6,8,3,7$ -dithiatetraazadiarsocin [20] und im $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-As}^t\text{Bu})[\mu(\text{N, As})\text{-NSNAs}^t\text{Bu}_2]$ [13] vergleicht und andererseits die P–C-Abstände denjenigen in $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^t\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ [1] und $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ [1] gegenüberstellt.

Strukturdynamische Effekte von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}^t\text{Bu}_2)$ (**2**)

Die in **2** ablaufenden intramolekularen dynamischen Prozesse wurden durch temperaturabhängige ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Messungen untersucht. Zur Zuordnung der ^{13}C -Signale im Carbonylbereich wurden vergleichsweise die Spektren von **3** herangezogen, die wegen des Fehlens der ^{31}P – ^{13}C -Kopplungen einfacher strukturiert sind.

Bei -80°C treten im Carbonylbereich von **2** zehn ^{13}C -Resonanzen auf, von denen sechs durch ^{31}P – ^{13}C -Kopplung zu Dublettsignalen aufgespalten sind (^1H -breitbandentkoppelt). Im entsprechenden Spektrum von **3** werden zehn Singulett-signale beobachtet; durch selektive Entkopplung sowohl vom terminalen als auch vom verbrückenden Hydridliganden lassen sich eindeutige Zuordnungen treffen (vgl. Fig. 2).

Bei Temperaturerhöhung auf -20°C koaleszieren im Spektrum von **2** (vgl. Fig. 3) die Signale a, b, c, d, e und i, entsprechend einer Entartung der Carbonyle 8, 9, 1, 2, 5 und 7. Bei Raumtemperatur finden sich die resultierenden Signale für die Carbonyle 8, 9 als Dublett bei δ 186.4 ppm [$J(\text{P, C})$ 6.9 Hz], für die Carbonyle 1,2 als Dublett bei δ 184.2 ppm [$J(\text{P, C}) < 1$ Hz] sowie für die Carbonyle 5, 7 als verbreitertes Singulett bei δ 177.1 ppm (Fig. 3). Für **3** wird ein analoges Phänomen beobachtet; allerdings nimmt hier anstelle von i das Signal h an der Koaleszenz teil, sodass für **3** die Zuordnung der Signale h und i zu den Carbonylen 10 und 7 gegenüber der für **2** aufgrund der ^{31}P – ^{13}C -Kopplungen festgelegten Zuordnung vertauscht sein muss (vgl. Tabelle Fig. 2). Die paarweise Entartung der Carbonyle 8, 9 sowie 1, 2 und 5, 7 lässt sich mit einem intramolekularen cyclischen Austausch der Carbonylgruppen 5



2: Signal			3: Signal		
Signal	δ (ppm)	C-Atom	Signal	δ (ppm)	C-Atom
a	186.2	8	a	185.1	8
b	185.2	9	b	184.1	9
c	184.2	1	c	183.8	1
d	183.5	2	d	182.9	2
e	180.7	5	e	180.4	5
f	175.6	6	f	175.3	6
g	174.7	4	g	174.3	4
h	172.2	10	h	172.1	7
i	172.0	7	i	171.3	10
j	171.3	3	j	170.3	3

Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **3** im Bereich von δ 165 bis 190 ppm (CD_2Cl_2 , -80°C) sowie Zuordnung der Signale zu den Carbonylkohlenstoffatomen.

und **7** und der beiden Hydridliganden interpretieren: Terminaler Hydridligand **2** \rightarrow Brückenhydrid **1** \rightarrow Carbonyl **5** \rightarrow Carbonyl **7** \rightarrow Hydridligand **2** und vice versa (vgl. Fig. 5). Aufgrund dieses Austauschmechanismus entarten die Carbonyle **5** und **7**; aus Symmetriegründen werden aber auch die Carbonyle **8**, **9** sowie **1**, **2** äquivalent, wie das in der Koaleszenz der Signale a, b, c, d, e und i zum Ausdruck kommt. Damit in Einklang steht die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Koaleszenz der beiden Hydridsignale (vgl. Fig. 4).

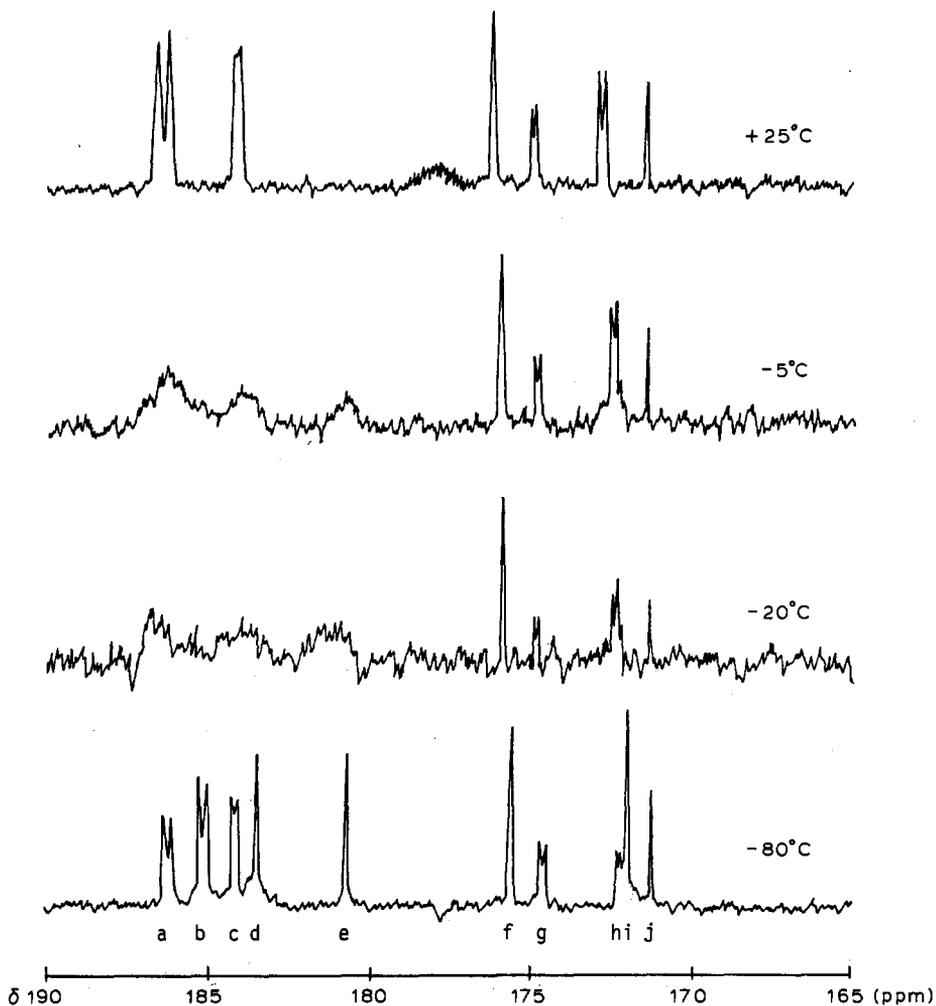


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Resonanzen von **2** im Bereich δ 165 bis 190 ppm (CD_2Cl_2).

Die Befunde der temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **3** erhellen auch die bei bekannten Komplexen des Typs $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}$ ($\text{L} = \text{CNMe}$, PMe_2Ph , AsMe_2Ph) beobachteten dynamischen Effekte, für die nach den ^1H -NMR-Spektren ein Austausch der beiden Hydridliganden postuliert wurde [17]; ^{13}C -NMR-Untersuchungen für diese Komplexe liegen bisher nicht vor [28]. Aufgrund der Analogien in der Temperaturabhängigkeit der ^1H -Resonanzen ist anzunehmen, dass in allen diesen Fällen der Platzwechsel des terminalen und des verbrückenden Hydrids kein isoliertes Phänomen darstellt, sondern einen Austausch mit einer axialen und einer equatorialen Carbonylgruppe am wasserstofftragenden Osmiumatom einschliesst.

Fragmentierung des $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gerüsts in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{}^i\text{Bu}_2\text{PNSNP}^i\text{Bu}_2)$ (**1**)

Das Bis(di-*t*-butylphosphino)-Derivat **1** lässt sich nur bei tiefen Temperaturen isolieren, oberhalb von 0°C geht **1** unter Fragmentierung des $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Systems und Hydridtransfer in den bekannten [1] Cluster $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^i\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ über.

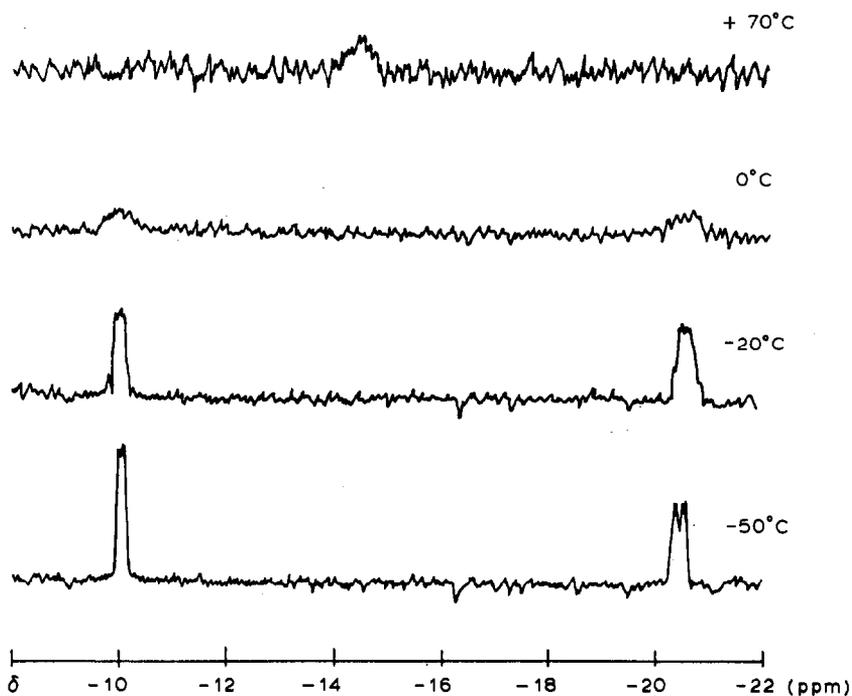
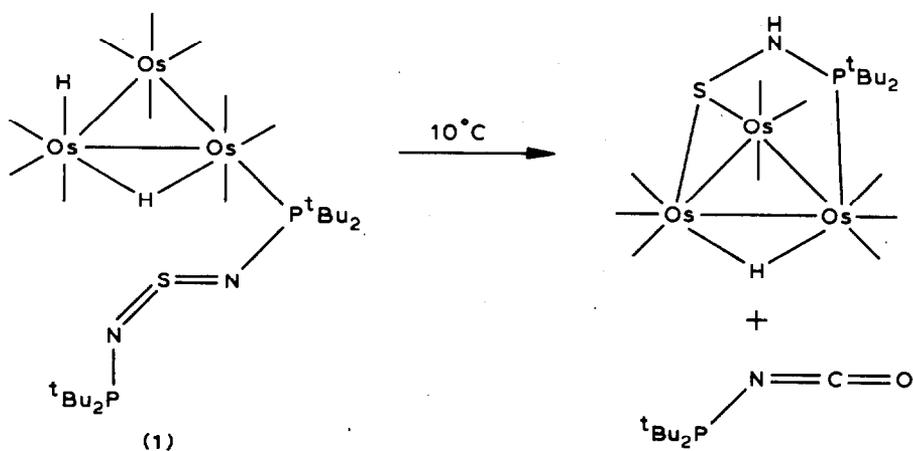


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der ^1H -Resonanzen von **2** im Bereich -8 bis -22 ppm (CDCl_3).

Vermutlich werden die dabei abgespaltenen Fragmente "CO" und " $^t\text{Bu}_2\text{PN}$ " als Di-*t*-butylphosphinoisocyanat, $^t\text{Bu}_2\text{PNCO}$, freigesetzt, was sich aus der während der Reaktion im Infrarotspektrum auftretenden Absorption bei 2265 cm^{-1} (CH_2Cl_2) schließen lässt.

Der Cluster $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ war durch Umsetzung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit $^t\text{Bu}_2\text{PNSNP}^t\text{Bu}_2$ bei Raumtemperatur erhalten worden [1]; die Isolierung von **1**



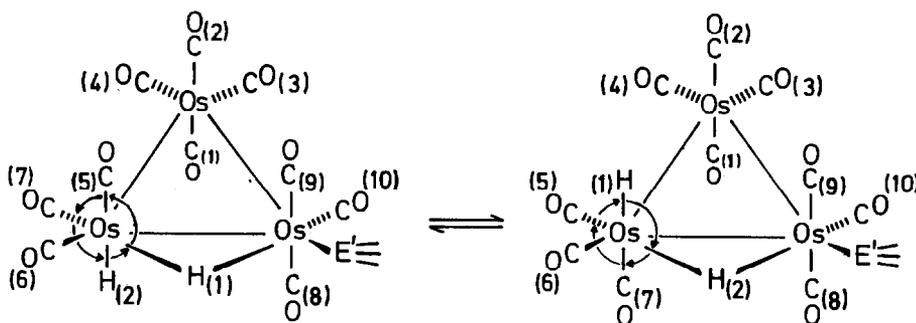


Fig. 5. Vorschlag für die den dynamischen Phänomenen in den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **2** entsprechenden intramolekularen Austauschmechanismen.

bei tiefen Temperaturen und die thermische Überführung von **1** in $\text{HOs}_3(\text{CO})_9\text{-}[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ sind ein wichtiger Hinweis darauf, dass Fragmentierungsreaktionen von phosphino- und arsino-substituierten Schwefeldiimiden an Os_3 -Clustern [1,13] über eine primäre Koordination des intakten Liganden an das Metallgerüst verlaufen.

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsverbindungen $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [29] sowie $^t\text{Bu}_2\text{E}'\text{NSNE}'\text{Bu}_2$ ($\text{E} = \text{E}' = \text{P}$, $\text{E} = \text{E}' = \text{As}$) [21] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Synthese des gemischten Schwefeldiimids $^t\text{Bu}_2\text{E}'\text{NSNE}'\text{Bu}_2$ ($\text{E}' = \text{P}$, $\text{E} = \text{As}$) wird an anderer Stelle beschrieben [22].

Die Komplexe **1–3** wurden unter Argonatmosphäre in absoluten, argongesättigten Lösungsmitteln synthetisiert. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Pascher, Bonn, ausgeführt; die analytische Bestimmung von Wasserstoff war wegen der Anwesenheit von Osmium nicht möglich.

Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und Beckman 4240; ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL-FX 90 Q.

Darstellung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(^t\text{Bu}_2\text{PNSNP}'\text{Bu}_2)$ (**1**)

Eine Lösung von 150 mg (0.17 mmol) $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ in 5 ml CH_2Cl_2 wird auf -50°C gekühlt und mit 62 mg (0.17 mmol) $\text{S}(\text{NP}^t\text{Bu}_2)_2$ versetzt. Man rührt 5 h bei -50°C und lässt anschliessend über Nacht bei -78°C stehen, wobei sich der Komplex **1** in Form dunkelroter Kristalle abscheidet. Die überstehende Lösung wird möglichst schnell abdekantiert, und der kristalline Rückstand bei 0°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 140 mg (66%). Die Kristalle von **1** sind bei Raumtemperatur an Luft längere Zeit beständig; in Lösung erfolgt bereits unterhalb 0°C Fragmentierung zu $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$.

Darstellung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}'\text{Bu}_2)$ (**2**)

Eine Lösung von 150 mg (0.17 mmol) $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ in 40 ml Pentan wird auf 0°C gekühlt und mit 67 mg (0.17 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{PNSNAs}'\text{Bu}_2$ versetzt. Nach 2 h Rühren bei 0°C scheidet sich der Komplex **2** im allgemeinen als orangeroter

Niederschlag analysenrein ab. Zur Vervollständigung der Fällung lässt man über Nacht bei -30°C stehen. Zur Züchtung von Einkristallen wird aus wenig CH_2Cl_2 bei -30°C kristallisiert. Rote, luftstabile Kristalle. Zers. ab 140°C . Ausbeute 185 mg (85%).

Gef.: C, 25.95; N, 2.13; S, 2.39; P, 2.31. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{AsN}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3\text{PS}$ (1247.15) ber.: C, 25.04; N, 2.25; S, 2.57; P, 2.48%.

Darstellung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{tBu}_2\text{AsNSNAs}'\text{Bu}_2)$ (3)

Eine Lösung von 150 mg (0.17 mmol) $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ und 75 mg (0.17 mmol) $\text{S}(\text{NAs}'\text{Bu}_2)_2$ in 40 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 6 h gerührt, wobei sich die violette Farbe der Ausgangslösung nach orangegelb aufhellt. Anschliessend wird über Na_2SO_4 filtriert, das Filtrat konzentriert und der Komplex 3 bei -30°C kristallisiert. Gelborange, luftstabile Kristalle. Zers. ab 120°C . Ausbeute 180 mg (80%).

Gef.: C, 24.60; N, 2.13; S, 2.35. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3\text{S}$ (1291.09) ber.: C, 24.19; N, 2.17; S, 2.48%.

Röntgenstrukturanalyse

2 ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{AsN}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3\text{PS}$) kristallisiert aus CH_2Cl_2 in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Von den roten, luftstabilen Kristallen wurde für die Röntgenstrukturanalyse ein Bruchstück mit den Dimensionen $0.3 \times 0.1 \times 0.1$ mm auf einen Glasfaden aufgeklebt. Mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius (graphitmonochromatisierte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) wurden über die Orientierungsparameter von 25 Reflexen im Bereich $8.0^{\circ} \leq \theta \leq 13.6^{\circ}$ die Gitterkonstanten ermittelt: a 8.866(1), b 11.451(1), c 19.882(6) Å, α 73.23(1), β 83.02(2), γ 73.07(1) $^{\circ}$, V 1847.4 Å 3 , $Z = 2$, D_x 2.24 g cm $^{-3}$. Mit dem erwähnten Diffraktometer wurden die Intensitäten von 6413 unabhängigen Reflexen bis zu einem maximalen Beugungswinkel θ von 25° im $\omega/2\theta$ -Abtastmodus vermessen. Aus diesen ergaben sich nach Lp -Korrektur, Skalierung über drei Referenzreflexe und einer Absorptionskorrektur [30] (PSI-Abtastung von 9 Reflexen, μ 10.9 mm $^{-1}$) die Strukturfaktorbeiträge von 4205 unabhängigen Reflexen mit $|F| > 4\sigma(F)$, die für die Strukturlösung und -verfeinerung herangezogen wurden.

Über eine Patterson-Synthese wurden die Lagekoordinaten der drei Osmiumatome ermittelt. Die restlichen Nichtwasserstoffatome waren in sukzessiven Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen sichtbar. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgte zunächst mit isotropen und dann anisotropen Temperaturparametern, wobei jeder Verfeinerungszyklus jeweils in zwei Teilzyklen durchgeführt wurde. H-Atome, die teilweise in einer Differenz-Fourier-Synthese sichtbar waren, wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen. Die Verfeinerung konvergierte bei folgenden R -Werten: $R_w = \sum w^{0.5} ||F_o| - |F_c| || / \sum w^{0.5} |F_o| = 0.056$ und $R_G = [\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{0.5} = 0.067$ ($w = k / (\sigma^2(F_o) + 0.001 |F_o|^2)$). Die Computerrechnungen zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden im wesentlichen mit dem Programm SHELX-76 [31] auf einem VAX 11/782 Computer durchgeführt. In Tab. 3 sind die Atomkoordinaten und aus den anisotropen berechnete isotrope Temperaturfaktoren zusammengestellt. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51370, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 3

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON
(μ -H)(H)Os₃(CO)₁₀(¹Bu₂PNSNa^tBu₂) (2)Die angegebenen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Os(1)	0.31388(7)	0.78007(6)	0.60354(4)	3.70(3)
Os(2)	0.53600(7)	0.78723(5)	0.69380(4)	3.97(3)
Os(3)	0.55815(6)	0.54562(5)	0.65762(4)	3.18(3)
C(1)	0.1848(22)	0.7523(16)	0.6909(11)	4.6(9)
O(1)	0.1017(17)	0.7385(15)	0.7386(8)	7.3(9)
C(2)	0.4542(18)	0.8264(15)	0.5256(12)	5.0(10)
O(2)	0.5327(16)	0.8556(12)	0.4766(7)	5.8(8)
C(3)	0.2033(21)	0.7109(19)	0.5550(10)	4.8(10)
O(3)	0.1309(18)	0.6719(16)	0.5261(9)	8.2(10)
C(4)	0.1830(22)	0.9481(19)	0.5800(11)	5.6(11)
O(4)	0.1127(22)	1.0498(13)	0.5691(9)	8.4(10)
C(5)	0.6837(21)	0.8451(16)	0.6203(12)	5.6(10)
O(5)	0.7730(18)	0.8813(14)	0.5815(8)	7.7(9)
C(6)	0.6658(24)	0.7681(16)	0.7660(12)	5.5(10)
O(6)	0.7487(19)	0.7633(17)	0.8072(9)	8.8(10)
C(7)	0.4094(21)	0.9445(17)	0.6961(12)	6.4(11)
O(7)	0.3260(20)	1.0415(15)	0.6989(11)	10.4(12)
C(8)	0.4126(21)	0.5136(16)	0.7370(10)	4.7(9)
O(8)	0.3334(16)	0.4842(13)	0.7853(8)	6.2(8)
C(9)	0.6942(20)	0.5941(14)	0.5776(10)	4.0(8)
O(9)	0.7789(15)	0.6219(12)	0.5299(7)	5.3(7)
C(10)	0.4776(22)	0.4706(18)	0.6060(11)	5.5(10)
O(10)	0.4155(16)	0.4233(12)	0.5752(8)	6.9(8)
As(1)	0.8131(2)	0.2231(2)	0.9751(1)	5.3(1)
P(1)	0.7559(4)	0.3665(3)	0.7191(2)	3.3(2)
S(1)	0.7058(6)	0.4421(4)	0.8469(3)	5.2(2)
N(1)	0.7260(20)	0.3950(13)	0.9245(9)	5.8(9)
N(2)	0.7385(16)	0.3427(13)	0.8073(8)	4.6(7)
C(11)	0.9702(17)	0.3758(15)	0.7020(10)	4.4(8)
C(12)	1.0785(21)	0.2797(19)	0.7611(11)	5.9(11)
C(13)	1.0297(21)	0.3442(19)	0.6293(12)	6.1(11)
C(14)	0.9748(19)	0.5077(16)	0.6979(11)	5.7(10)
C(21)	0.7305(22)	0.2079(15)	0.7181(12)	5.7(10)
C(22)	0.8599(26)	0.0964(15)	0.7602(11)	6.1(11)
C(23)	0.7425(26)	0.1957(19)	0.6388(12)	6.6(12)
C(24)	0.5679(23)	0.2048(18)	0.7507(12)	6.7(12)
C(31)	0.6098(31)	0.1965(19)	1.0213(14)	8.4(15)
C(32)	0.6483(59)	0.0774(37)	1.0854(18)	16.4(32)
C(33)	0.5017(33)	0.3066(34)	1.0501(18)	11.9(22)
C(34)	0.5351(39)	0.1822(36)	0.9592(20)	14.8(27)
C(41)	0.9359(41)	0.2652(22)	1.0382(15)	10.0(18)
C(42)	1.0099(53)	0.1411(28)	1.0920(19)	15.1(27)
C(43)	0.8375(39)	0.3660(27)	1.0766(15)	10.6(20)
C(44)	1.0531(32)	0.3289(38)	0.9898(20)	14.0(25)

Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Messungen

Für die Messungen wurden zu ca. 30% ¹³C-angereicherte Substanzen eingesetzt, die aus dem angereicherten Ausgangsmaterial H₂Os₃(¹³CO)₁₀ synthetisiert worden

waren. Dabei konnten die ^{13}C - ^1H -Kopplungen sowohl vollständig durch eine 1 kHz-Breitbandentkopplung als auch teilweise durch eine selektive Entkopplung ausgeschaltet werden. Als Lösungsmittel wurde im gesamten Temperaturbereich von -70 bis $+30^\circ\text{C}$ CD_2Cl_2 verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zum Lösungsmittelsignal gemessen und unter Verwendung des Wertes $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 53.9 ppm auf TMS als Standard bezogen.

Literatur

- 1 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süß-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 171.
- 2 Y. Matsu-ura, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 1122.
- 3 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 54.
- 4 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 261.
- 5 R.S. Gall, N.G. Connelly und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4017.
- 6 R. Meij, J. van der Helm, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 506.
- 7 R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, A.M.F. Browsers, J.D. Schagen, J.J. Zwinselman, A.R. Overbeek und C.H. Stamm, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 337.
- 8 S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1833.
- 9 R.S. Gall, C.T.-W. Chu und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4019.
- 10 L.F. Dahl, P. Douglas-Frisch und G.R. Gust, *J. Less Common Metals*, 36 (1974) 255.
- 11 C.T.-W. Chu, R.S. Gall und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 737.
- 12 G. Süß-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 59.
- 13 G. Süß-Fink, K. Guldner, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 447.
- 14 G. Süß-Fink, W. Bühlmeier, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 129.
- 15 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2397.
- 16 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 878.
- 17 J.R. Shapley, J.B. Keister, M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4145.
- 18 R.D. Adams und J.P. Selegue, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 223.
- 19 A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 68.
- 20 A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 513 (1984) 160.
- 21 M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1999.
- 22 W. Ehrenreich und M. Herberhold, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 23 M. Herberhold, W. Ehrenreich, A. Gieren, H. Betz und T. Hübner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1476.
- 24 G. Leandri, V. Busetti, G. Valle und M. Mammi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 413.
- 25 A. Gieren und F. Pertlik, Abstracts of the Second European Crystallographic Meeting, Keszthely (Hungary), (1974) 303.
- 26 V. Busetti, *Acta Cryst.*, B38 (1982) 665.
- 27 H. Münsterer, G. Kresze, V. Lamm und A. Gieren, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 2833.
- 28 B.F.G. Johnson und R.E. Benfield, in: B.F.G. Johnson (Hrsg.), *Ligand Mobility in Clusters, Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1980, S. 511.
- 29 H.D. Kaesz, S.A.R. Knox, J.W. Koepke und R.B. Saillant, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 477.
- 30 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 31 G.M. Sheldrick, SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, England (1976).