

BASISCHE METALLE

LXII *. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN DER METALL-BASEN $C_5H_5Ir(OLEFIN)PPr_3^i$ UND $C_5H_5Ir(OLEFIN)_2$ **

M. DZIALLAS, A. HÖHN und H. WERNER*

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

(Eingegangen den 16. Dezember 1986)

Summary

The reaction of the chloro-bridged compounds $[(olefin)_2IrCl]_2$ (olefin = C_8H_{14} , C_2H_4 , C_3H_6) with PPr_3^i and LiC_5H_5 produces the half-sandwich type complexes, $C_5H_5Ir(olefin)PPr_3^i$ (II, III, V). For cyclooctene, the intermediate $[(C_8H_{14})(PPr_3^i)IrCl]_2$ (I) has been isolated. The compounds II, III, and V behave as metal bases and react with methyl iodide to form $C_5H_5IrCH_3(PPr_3^i)I$ (VI). Subsequent reaction of VI with $NaBH_4$ produces the hydrido(methyl)iridium complex $C_5H_5IrCH_3(PPr_3^i)H$ (VII). Protonation of II, III, and V with $HBF_4 \cdot OEt_2$ leads to the formation of BF_4 salts of the cations $[C_5H_5IrH(olefin)PPr_3^i]^+$ (IX–XI). $C_5H_5Ir(C_3H_6)PPr_3^i$ (V), obtained as two isomers, reacts with $HBF_4 \cdot OEt_2$ to give four isomers in a 73/16/7/4 ratio. Rotation of the olefin around the metal–olefin axes in $C_5H_5Ir(C_2H_4)PPr_3^i$ (III) and V can not be detected at room temperature. The bis(olefin)iridium complexes $C_5H_5Ir(olefin)_2$ (XII–XIV) which are obtained from $[(olefin)_2IrCl]_2$ and LiC_5H_5 also react with $HBF_4 \cdot OEt_2$ to give ionic products, of which $[C_5H_5IrH(C_8H_{14})_2]BF_4$ (XV) has been characterised by elemental analysis and NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Reaktion der Verbindungen $[(olefin)_2IrCl]_2$ (olefin = C_8H_{14} , C_2H_4 , C_3H_6) mit PPr_3^i und LiC_5H_5 ergibt die Halbsandwich-Komplexe $C_5H_5Ir(olefin)PPr_3^i$ (II, III, V). Für Cycloocten als Olefin gelingt es, die Zwischenstufe $[(C_8H_{14})(PPr_3^i)IrCl]_2$ (I) zu isolieren. Die Verbindungen II, III und V verhalten sich wie Metall-Basen und reagieren mit Methyljodid zu $C_5H_5IrCH_3(PPr_3^i)I$ (VI). Durch

* Für LXI. Mitteilung siehe Ref. 28.

** Dedicated to Professor Luigi Sacconi in honour of his important contributions to organometallic and coordination chemistry.

Reaktion mit NaBH_4 ist aus VI der Hydrido(methyl)iridium-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrCH}_3(\text{PPr}_3^i)_2\text{H}$ (VII) erhältlich. Die Protonierung von II, III und V mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ führt zu den BF_4^- -Salzen der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{olefin})\text{PPr}_3^i]^+$ (IX–XI). $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_6)\text{PPr}_3^i$ (V) entsteht in Form von zwei Isomeren, die bei der Umsetzung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ vier Isomere im Verhältnis 73/16/7/4 liefern. Eine Rotation des Olefins um die Metall-Olefin-Achse ist für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPr}_3^i$ (III) und V bei Raumtemperatur nicht nachweisbar. Die Bis(olefin)iridium-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{olefin})_2$ (XII–XIV), die aus $[(\text{olefin})_2\text{IrCl}]_2$ und LiC_5H_5 entstehen, reagieren mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ ebenfalls zu salzartigen Produkten, von denen dasjenige der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]\text{BF}_4$ (XV) analytisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Im Vergleich mit Cobalt und Rhodium sind vom Iridium als dem schwersten der Elemente der Cobalt-Triade nur relativ wenig Halbsandwich-Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrL}_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrLL}'$ bekannt [1]. Mit monoolefinischen Liganden L existieren nur die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [2] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$ [3], die in den letzten Jahren beschrieben wurden und deren Synthese auf sehr unterschiedliche Weise gelang. Angaben über ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen RX liegen nicht vor.

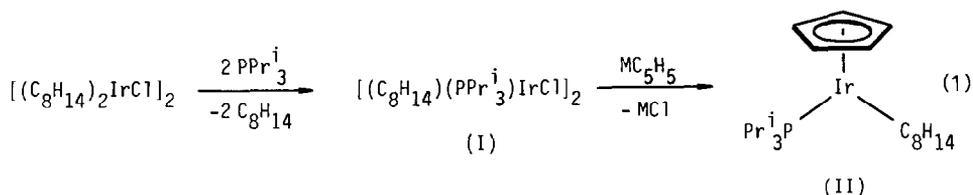
Das Ziel unserer eigenen Arbeiten war, den von uns schon früher synthetisierten Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3$ [4] die entsprechenden Iridium-Analoga an die Seite zu stellen und ihr Verhalten gegenüber Brönsted-Säuren zu untersuchen. Entsprechend dem allgemeinen Trend [5], sollten die Iridiumverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3$ stärkere Metall-Basen als die Rhodiumkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3$ sein und daher die durch Protonierung erhaltenen Hydrido(olefin)-metall-Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3]^+$ weniger bereitwillig eine Umlagerung zu den Alkyl-Tautomeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4\text{R}')\text{PR}_3]^+$ eingehen. Es interessierte uns ausserdem, ob zusätzlich zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [2] auch noch andere Vertreter des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{olefin})_2$ zugänglich sind und wie sie sich gegenüber Säuren verhalten.

Synthese und Struktur der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{olefin})\text{PPr}_3^i$

Die Zweikernverbindung $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$ reagiert mit Triisopropylphosphan in Benzol oder Hexan bei Raumtemperatur zu einer gelben Lösung, die hauptsächlich den 14-Elektronen-Komplex $[\text{IrCl}(\text{PPr}_3^i)_2]$ enthält [6,7]. Führt man die gleiche Umsetzung – mit zwei oder mehr Moläquivalenten PPr_3^i pro Ir – bei tiefer Temperatur in Pentan durch, so kann man in 85%iger Ausbeute einen gelben, kristallinen Feststoff isolieren, der die analytische Zusammensetzung $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{PPr}_3^i)\text{IrCl}]_2$ (I) besitzt. Die luftempfindliche Verbindung ist bei 25°C auch unter Argon nur eine begrenzte Zeit haltbar und verliert in Lösung leicht Cycloocten.

Bei Einwirkung von NaC_5H_5 auf eine THF-Lösung von I entsteht der entsprechende Halbsandwich-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{PPr}_3^i$ (II), der wesentlich stabiler als der Chloro-verbrückte Vorläufer I ist. Er kann auch im Eintopfverfahren direkt aus $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$, PPr_3^i und LiC_5H_5 dargestellt werden.

Auf ähnliche Weise ist auch der Ethylen-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPr}_3^i$ (III) erhältlich. Setzt man die durch Erwärmen von $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ gebildete Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{IrCl}]_2$ [8] mit Triisopropylphosphan im Molverhältnis 1/2 um, so entsteht



vermutlich in Lösung der zu I analoge Komplex $[(C_2H_4)(PPr_3^i)IrCl]_2$, der mit LiC_5H_5 zu III reagiert. Als Nebenprodukte bilden sich bei dieser Reaktionsführung die Verbindungen $C_5H_5Ir(C_2H_4)_2$ [2] und *trans*- $[IrCl(C_2H_4)(PPr_3^i)_2]$ (IV), die NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Ihre Abtrennung von III gelingt durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 . Zur analytischen Charakterisierung wurde IV auch aus $[IrCl(PPr_3^i)_2]$ und Ethylen, d.h. analog wie die Verbindungen *trans*- $[IrCl(L)(PPr_3^i)_2]$ (L = CO, CH_3CN , py) [9], synthetisiert.

Auf gleichem Wege wie III lässt sich ausgehend von $[(C_3H_6)_2IrCl]_2$ [8], Triisopropylphosphan und LiC_5H_5 ebenfalls der Propen-Komplex $C_5H_5Ir(C_3H_6)PPr_3^i$ (V) herstellen. Er bildet wie II und III gelbe Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln, einschliesslich Kohlenwasserstoffen, gut löslich sind.

Die 1H -NMR-Spektren von III und V geben über die Struktur dieser Verbindungen Auskunft. Für die Ethylenprotonen von III beobachtet man bei Raumtemperatur nicht wie in anderen Fällen [4,10] ein Multiplett sondern zwei sehr komplexe Signalgruppen, deren Aufspaltungsmuster auf eine P-H- und mehrere H-H-Kopplungen zurückzuführen ist (für nähere Angaben siehe Tab. 1). Dieses Ergebnis dokumentiert, dass bei ca. 25°C die Rotation des Ethylenliganden um die Ir-C₂H₄-Achse eingefroren ist, d.h. die freie Aktivierungsenergie für diesen Prozess grösser als 63 kJ/Mol sein muss [11]. Wie soeben publizierte MO-Rechnungen von Hoffmann et al. nahelegen [12], dürfte die energetisch günstigste Anordnung der C=C-Doppelbindung bezüglich der $C_5H_5Ir(PPr_3^i)$ -Einheit diejenige sein, die in Fig. 1 angegeben ist.

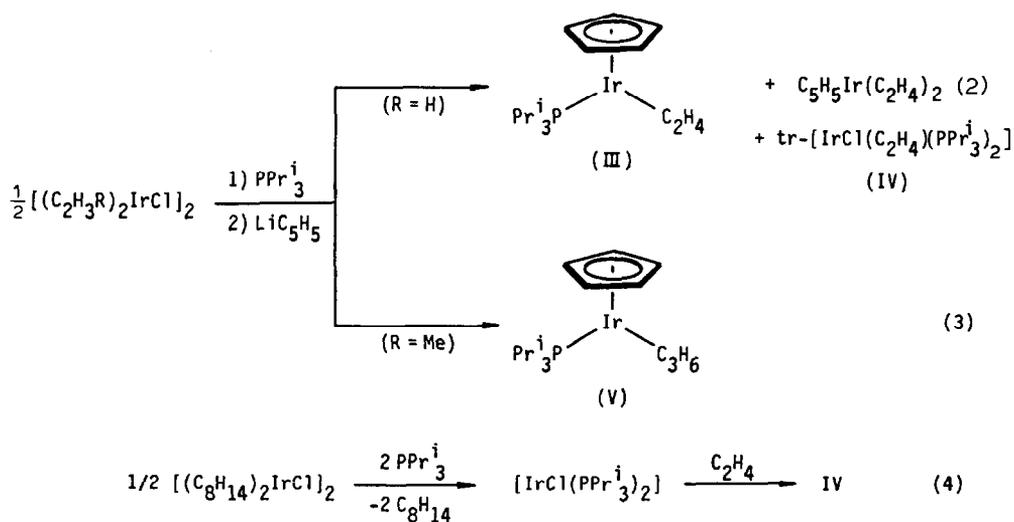
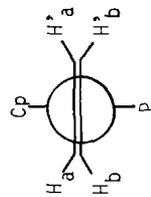


TABELLE 1

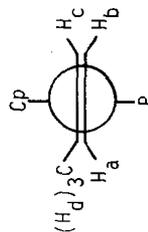
¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II, III UND V (¹H: für II bei 60 MHz in C₆H₆, für III und V bei 400 MHz in CD₂Cl₂; δ in ppm, TMS int.; J in Hz. ³¹P: in CD₂Cl₂; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	δ(PC ₅ H)	J(PH)	δ(PC ₅ H ₂)	J(PH)	J(HH)	δ(olefin)	J(PH)
II	5.05(d)	1.5	^a		1.10(dd)	13.1	6.3	2.47(m) [=CH] 1.74(m) [CH ₂]	
III ^b	5.04(d)	1.1	1.81(m) ^c	8.7	1.12(dd)	12.9	7.2	1.86(m) [H _a H' _a] ^d 0.82(m) [H _b H' _b] ^d	0.9 5.4
V ^c	5.01(d)	1.1	1.83(m) ^c	8.6	1.15(dd) 1.10(dd)	12.9 12.8	7.2 7.2	1.63(m) [H _a] ^f 1.05(m) [H _b] ^f 1.69(m) [H _c] ^f 1.60(m) [H _d] ^f	5.6 6.0 1.0 1.0

^a Signal überlappt mit Signal der C₈H₁₄-Protonen. ^b δ(P_{R₃) 27.3(s). ^c Nach ³¹P-Entkopplung Septett, J(HH) 7.2 Hz. ^d J(H_aH'_a) 8.7, J(H_bH'_b) 8.3, J(H_aH'_b) 9.7, J(H_aH_b) -2.1 Hz; für Zuordnung siehe untenstehende Zeichnung. ^e δ(P_{R₃) 26.9(s). ^f J(H_aH_b) 6.0, J(H_aH_c) 8.0 Hz; für Zuordnung siehe untenstehende Zeichnung.}}



Für III :



Für V :

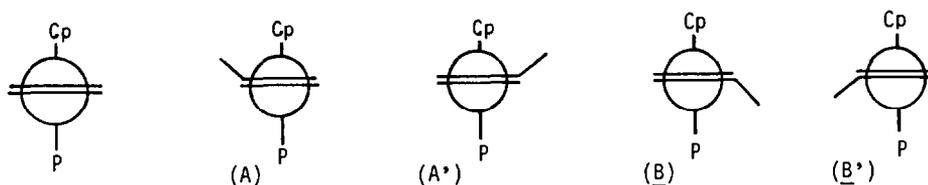


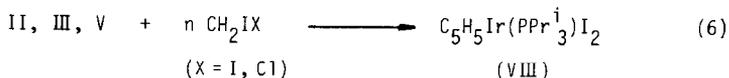
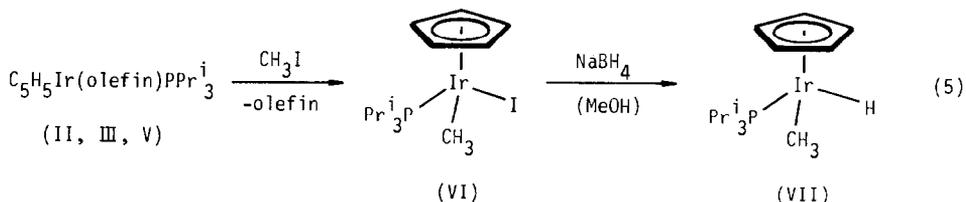
Fig. 1. Struktur der Komplexe III (ganz links) und V (A, A', B, B') (Cp = C₅H₅; P = PPr₃¹)

Im Spektrum von V zeigen die Methylgruppen des PPr₃¹-Liganden zwei Dubletts-von-Dubletts (nach ³¹P-Entkopplung zwei Dubletts), die dafür sprechen, dass das Molekül chiral ist. Für die CH₃-Protonen des Propens findet man bei Raumtemperatur in Benzol zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2/1, die auf das Vorliegen von zwei Isomeren hinweisen. Wie in Fig. 1 gezeigt, sind für den Komplex V zwei Enantiomerenpaare (A, A' und B, B') denkbar, von denen offensichtlich eines in C₆H₆ energetisch bevorzugt ist. Beim Erwärmen der Benzol-Lösung bis auf ca. 50 °C ändert sich an dem Verhältnis nichts.

In CD₂Cl₂ zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von V bei ca. 25 °C überraschenderweise nur ein Signal für die CH₃-Protonen des Propens, d.h. in diesem Lösungsmittel liegt ausschliesslich oder ganz überwiegend (Anteil > 90%) nur ein Isomer vor. Es könnte sein, dass in einem polaren Solvens wie CD₂Cl₂ eine rasche Dissoziation und Wiederanlagerung des Olefins erfolgt und im zeitlichen Mittel nur die energetisch günstigste Konfiguration des Moleküls zu beobachten ist. Aufgrund der Grösse der P-H- und H-H-Kopplungskonstanten (im letzteren Fall der olefinischen Protonen) ordnen wir dem bei Raumtemperatur vorherrschenden Teilchen die Struktur A bzw. A' zu, in der die CH₃-Gruppe des Olefins zum Cyclopentadienyl- und nicht zum Phosphan-Liganden zeigt. Beim Abkühlen der CD₂Cl₂-Lösung findet man erst bei -80 °C Hinweise auf die Bildung weiterer Isomere, die vermutlich aufgrund eingeschränkter Rotation um die Ir-P-Bindung (oder die P-C-Bindungen) auftreten.

Reaktionen der Komplexe C₅H₅Ir(olefin)PPr₃¹ mit Elektrophilen

Die mit III vergleichbaren Rhodiumverbindungen C₅H₅Rh(C₂H₄)PPh₃ [13] und C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ [4] reagieren mit Methyljodid in Ether primär unter oxidativer Addition und Bildung des entsprechenden Komplexsalzes [C₅H₅RhCH₃(C₂H₄)PR₃]⁺I⁻. Dieses ist in Lösung äusserst labil und geht z.B. in THF rasch unter Ethylen-Abspaltung in die Neutralverbindung C₅H₅RhCH₃(PR₃)I über. Die Olefiniridium-Komplexe II, III und V ergeben bei Einwirkung von Methyljodid in THF die Verbindung C₅H₅IrCH₃(PPr₃¹)I (VI), die in Form gelbroter Kristalle isoliert wird. Versuche, die erwartete Zwischenstufe [C₅H₅Ir(CH₃(olefin)PPr₃¹)] abzufangen, scheiterten, da in gesättigten Kohlenwasserstoffen keine Reaktion eintritt und in Ether oder Benzol ebenso wie in THF direkt VI entsteht. Von den eingesetzten Komplexen II, III und V erweist sich der erstere als am reaktivsten; während er bereits bei Raumtemperatur mit CH₃I reagiert, setzen sich III und V erst beim Erwärmen auf ca. 50 °C zu dem in Gl. 5 angegebenen Produkt um. Der Iodid-Ligand in VI lässt sich mit NaBH₄ in Methanol durch Hydrid substituieren.



Der gebildete Hydrido(methyl)iridium-Komplex wurde als gelbes Öl erhalten und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert.

Die Umsetzungen von II, III und V mit überschüssigem Diiod- oder Chloridmethan bei ca. 50°C führen in allen Fällen zur Diiodo-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir(PPr}_3^{\text{i}}\text{)}_2\text{I}_2$ (VIII), die von uns schon früher aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir(C}_2\text{Ph}_2\text{)PPr}_3^{\text{i}}$ und Iod dargestellt wurde [14]. Mit einer äquimolaren Menge CH_2I_2 oder CH_2ClI reagieren die Olefin-Komplexe II, III und V nicht. Sie sind insofern weniger reaktiv als die entsprechenden Cobalt- und Rhodium-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M(C}_2\text{H}_4\text{)PMe}_3$, die bereits bei -65°C ($\text{M} = \text{Co}$) bzw. bei Raumtemperatur ($\text{M} = \text{Rh}$) mit CH_2IX unter oxidativer Addition reagieren [15,16]. Auch gegenüber den Dihalogenmethanen ist, wie gegenüber CH_3I , eine Reaktivitätszunahme gemäss $\text{III} < \text{V} < \text{II}$ festzustellen.

Die Protonierung der Olefiniridium-Komplexe II, III und V mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ bei -50°C in Ether liefert nach kurzer Reaktionszeit farblose kristalline Niederschläge, die in fester Form unter Argon stabil sind, sich in Lösung (z.B. in Aceton) jedoch ziemlich rasch zersetzen. Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen belegen die Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH(olefin)PPr}_3^{\text{i}}]\text{BF}_4$ (IX–XI). Das PF_6^- -Salz des Ethylen(hydrido)-Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH(C}_2\text{H}_4\text{)PPr}_3^{\text{i}}]^+$ wurde kürzlich von uns bereits auf anderem Wege synthetisiert, und zwar durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir(CH}_3\text{)}_2\text{PPr}_3^{\text{i}}$ mit $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$, wobei vermutlich der Methyl(methylen)-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir(=CH}_2\text{)-CH}_3(\text{PPr}_3^{\text{i}})]^+$ als Zwischenstufe entsteht [17].

Die Verbindungen II, III und V reagieren selbst mit dem schwachen Protonendonator NH_4PF_6 , wenn auch nicht quantitativ. Diese Beobachtung ist insofern bemerkenswert, als die analogen Rhodiumkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh(C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3$ gegenüber NH_4PF_6 inert sind [4] und nur die stärkere Metall-Base $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh(PMe}_3\text{)}_2$ mit NH_4^+ das Hydridometall-Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH(PMe}_3\text{)}_2]^+$ liefert [18].

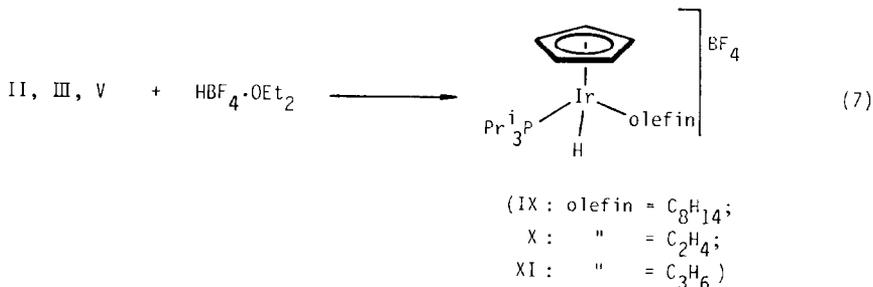
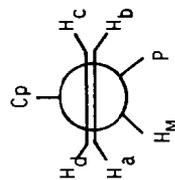


TABELLE 2

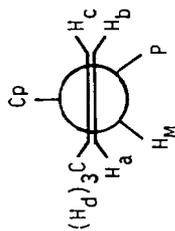
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IX–XI (für IX bei 60 MHz in CDCl₃ bei 25°C, für X und XI bei 400 MHz in CD₂Cl₂ bei –80°C; δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	δ(PCH)	δ(PCHC/H ₃)	J(PH)	J(HH)	δ(olefin)	δ(IrH _M)	J(PH)
IX	5.78(d)	1.2	"	1.24(dd)	14.4	6.5	"	–16.1(d)	25.0
				1.20(dd)	15.0	7.0			
X	5.76(d)	1.5	1.93(m) ^b	1.14(dd)	14.9	7.0	3.06(m) [H _a] ^c	–15.82(d)	25.1
				1.09(dd)	15.0	7.0	1.93(m) [H _b] ^c		
							3.37(m) [H _c] ^c		
							2.27(m) [H _d] ^c		
XI	"	"	1.89(m)	1.15(dd) ^c	~15	6.5	3.14(m) [H _a] ^{c,f}	–15.42(d) ^g	24.7
				1.11(dd) ^c	~15	7.0	2.09(m) [H _b] ^{c,f}		
							3.36(m) [H _c] ^{c,f}		
							1.83(m) [H _d] ^{c,f}		

^a Wegen Überlappung der Signale der PCH- und C₅H₅-Protonen ist eine genaue Angabe der chemischen Verschiebung nicht möglich. ^b J(PH) 9.7 Hz. ^c J(H_aH_b) 8.2, J(H_bH_c) 12.7, J(H_bH_d) 12.5, J(H_cH_d) 8.7, J(PH_b) 8.7, J(PH_c) 8.0 Hz; für Zuordnung siehe untenstehende Zeichnung. ^d Vier Signale (jeweils Dublett, J(PH) 1.5 Hz) unterschiedlicher Intensität bei δ 5.72, 5.69, 5.77 und 5.70, die in dieser Reihenfolge den Isomeren C, D, C' und D' (siehe Fig. 2) zuzuordnen sind. ^e Angegebene Werte entsprechen dem in grösster Menge vorliegenden Teilchen. ^f J(H_aH_b) 7.6, J(H_aH_c) 12.1, J(H_aH_d) 6.1, J(PH_b) 8.2 Hz; für Zuordnung siehe untenstehende Zeichnung. ^g Reihenfolge der Werte von oben nach unten entspricht den Isomeren C, D, C' und D' (siehe Fig. 2).



Für X :



Für XI :

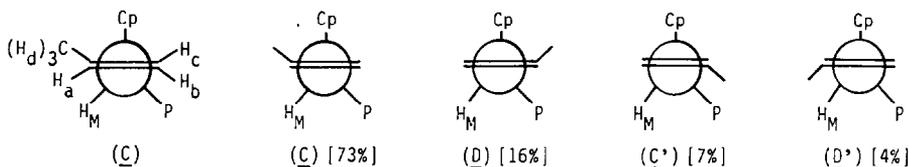


Fig. 2. Struktur der Isomeren des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PPR}_3]^+$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{P} = \text{PPR}_3$).

Die bezüglich der Struktur der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{olefin})\text{PPR}_3]^+$ interessierende Frage, ob in Lösung eine Wanderung des Hydridliganden zum Olefin stattfindet und in dem gebildeten Alkyl-Tautomeren eine agostische $\text{Ir}-\text{H}-\text{C}$ -Bindung vorliegt [19], lässt sich zumindest für C_2H_4 und C_3H_6 als Olefin eindeutig mit Nein beantworten. Bei Zugabe eines geringen Überschusses von D_2O zu Lösungen der Komplexe IX–XI in CD_3NO_2 beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum nur im Fall von IX ein Verschwinden des Signals des Hydridliganden. Die Verbindungen X und XI reagieren auch nach längerem Erwärmen nicht mit D_2O , sondern zersetzen sich langsam. In dieser Hinsicht ist also ein grundlegender Unterschied zwischen dem Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPR}_3]^+$ und den vergleichbaren Kationen $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ mit Cobalt als Zentralatom [20] festzustellen. Die Umwandlung von IX in IX- d_1 ist reversibel; ob bei dem in Gl. 8 angegebenen H/D-Austausch auch ein teilweiser Austausch der Cyclooctenprotonen erfolgt, lässt sich nicht entscheiden, da die betreffenden Signale mit denen der PPR_3 -Protonen überlappen.

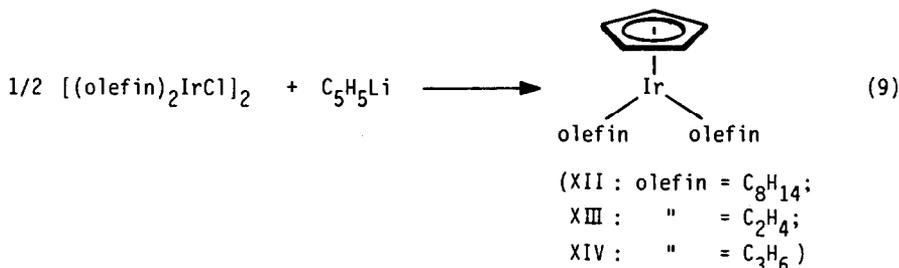


Bei der Protonierung des Propen-Komplexes V, der – wie oben diskutiert – vermutlich in Form zweier Enantiomere A und A' (siehe Fig. 1) vorliegt, entstehen mehrere Olefin(hydrido)metall-Kationen. Bei -80°C in CD_2Cl_2 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 2) vier Hydrid-Signale unterschiedlicher Intensität, die wahrscheinlich den in Fig. 2 skizzierten Isomeren C, D, C' und D' zuzuordnen sind. Wir nehmen an, dass auch hier, wie bei V, in den vorherrschenden Teilchen die Methylgruppe des Propenliganden in Richtung des Fünfrings zeigt und die Anordnung C gegenüber D aus sterischen Gründen bevorzugt ist. Als Stütze für den Strukturvorschlag von C können neben den Kopplungskonstanten vor allem die NOE-Spektren dienen, aus denen auf eine räumliche Nachbarschaft der Protonen des Cyclopentadienylrings zu denen der Methylgruppe des Propens sowie des Wasserstoffatoms H_a mit dem Hydridliganden H_M zu schließen ist.

Bei -20°C findet eine Äquilibrierung der Hydridsignale von D und D' statt, die auf eine Rotation des Olefins um die Metall–Olefin-Achse zurückzuführen ist. Wie Magnetisierungstransfer-Differenzspektren (aufgenommen bei 400 MHz) zeigen, erfolgt auch unter diesen Bedingungen kein Austausch des metallgebundenen Hydrids mit den Protonen des Propens.

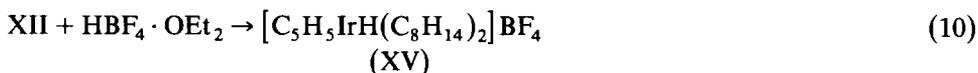
Darstellung und Protonierung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{olefin})_2$

Der nach Beginn unserer eigenen Untersuchungen (siehe Ref. 21) beschriebene Bis(ethylen)-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (XIII) wurde von Thorn ausgehend von



[(C₈H₁₄)₂IrCl]₂ über die Zwischenstufe [(C₂H₄)₂IrCl]₂ und nachfolgende Reaktion mit C₅H₅Li synthetisiert [2]. Auf analoge Weise sind auch die Verbindungen C₅H₅Ir(C₈H₁₄)₂ (XII) und C₅H₅Ir(C₃H₆)₂ (XIV) zugänglich. Bei unseren Arbeiten hat sich die Verwendung von C₅H₅Li an Stelle von C₅H₅Li gut bewährt. XII bildet wie XIII [2] farblose, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die in den üblichen organischen Solvenzien gut löslich sind. XIV wurde als gelbes Öl erhalten und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Exp. Teil). Perutz und Mitarbeiter [22] haben in jüngster Zeit photochemische Reaktionen von XIII durchgeführt und dabei u.a. auch das Isomer C₅H₅IrH(CH=CH₂)C₂H₄ nachgewiesen.

Bei der Protonierung der Bis(olefin)-Komplexe XII–XIV mit HBF₄·OEt₂ in Ether bei –50 °C entstehen farblose Feststoffe, bei denen es sich wahrscheinlich um die BF₄-Salze der Hydridometall-Kationen [C₅H₅IrH(olefin)₂]⁺ handelt. Für olefin = C₈H₁₄ ist die Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Leitfähigkeitsmessung bewiesen. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung (XV) zeigt in CDCl₃ ein Signal für metallgebundenes Hydrid bei δ –13.4 ppm. In den Spektren der aus XIII und XIV erhaltenen Produkte beobachtet man bei 25 °C im Hochfeldbereich kein Signal und ebenso fehlt in den IR-Spektren dieser Komplexe (in Lösung) eine Bande bei 1800–2200 cm^{–1}, die auf eine Ir–H-Valenzschwingung hinweisen könnte.



Die vermutete Zusammensetzung [C₅H₅IrH(C₂H₄)₂]⁺BF₄ für die aus XIII und HBF₄ gebildete Verbindung liess sich auch durch NMR-Messungen bei tiefer Temperatur nicht zweifelsfrei bestätigen. Man beobachtet zwar bei –80 °C (in CD₂Cl₂) ein Singulett geringer Intensität bei δ –11.9 ppm (neben einem breiteren Buckel bei ca. –12.7 ppm), doch ist auch unter diesen Bedingungen keine eindeutige Zuordnung weiterer Signale zu denen der olefinischen Protonen möglich. Wir nehmen an, dass selbst bei –80 °C noch ein rascher Austausch zwischen dem Hydrid und den Ethylen-Protonen des Kations [C₅H₅IrH(C₂H₄)₂]⁺ erfolgt und dass dieser Austausch über agostische Ir–H–C-Wechselwirkungen verläuft. Vorgänge dieser Art sind für die durch Protonierung von C₅H₅Ir(dien) (dien = 2,3-Me₂C₄H₄, 1,3-C₆H₈) erhaltenen kationischen Komplexe bekannt [23]. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass die zu XIII analoge Rhodiumverbindung C₅H₅Rh(C₂H₄)₂ bereits 1965 von Cramer mit Brönsted-Säuren umgesetzt wurde, ohne dass dabei die Bildung eines Hydridometall-Kations nachzuweisen war [24].

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Schutzgas (N₂ oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit N₂ bzw. Ar gesättigt.

Die Darstellung von $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$ [25], $[(C_2H_4)_2IrCl]_2$, $[(C_3H_6)_2IrCl]_2$ [8], PPr_3^i [26] und LiC_5H_5 [27] erfolgte nach Literaturangabe.

Darstellung von $[(C_8H_{14})(PPr_3^i)IrCl]_2$ (I)

Eine Suspension von 110 mg (0.12 mmol) $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$ in 20 ml Benzol wird unter Rühren mit 39 mg (0.24 mmol) PPr_3^i versetzt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der verbleibende ölige Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt und die Lösung auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 105 mg (85%). Schmp. $165^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 41.14; H, 7.29. $C_{34}H_{70}Cl_2Ir_2P_2$ ber.: C, 40.99; H, 7.08%). MS: m/e (I_r) 886 (1%; $M^+ - C_8H_{14}$), 498 (27; $(C_8H_{14})(PPr_3^i)IrCl^+$), 496 (100; $(C_8H_{12})(PPr_3^i)IrCl^+$).

Darstellung von $C_5H_5Ir(C_8H_{14})PPr_3^i$ (II)

Eine Suspension von 90 mg (0.1 mmol) $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$ in 5 ml THF wird mit 32 mg (0.2 mmol) PPr_3^i versetzt und bei Raumtemperatur solange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von überschüssigem C_5H_5Li (ca. 0.5 mmol) wird die Lösung 3 h auf $45^\circ C$ erwärmt und nach dem Abkühlen das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, das verbleibende braune Öl in Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe I) mit C_6H_6 chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultiert ein gelbes Öl, das nach Lösen in Methanol und Stehenlassen der Lösung bei $-78^\circ C$ gelbe Kristalle liefert. Ausbeute 96 mg (91%). Schmp. $108^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 49.91; H, 7.84. $C_{22}H_{40}IrP$ ber.: C, 50.07; H, 7.64%). MS: m/e (I_r) 528 (36%; M^+), 418 (64; $M^+ - C_8H_{14}$), 376 (100, $M^+ - C_3H_6$).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Ir(C_2H_3R)PPr_3^i$ (III, V)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.1 mmol $[(C_2H_4)_2IrCl]_2$ bzw. $[(C_3H_6)_2IrCl]_2$, analog wie für II beschrieben. Im Fall des Ethylen-Komplexes muss zur Abtrennung der Nebenprodukte $C_5H_5Ir(C_2H_4)_2$ und $trans-[IrCl(C_2H_4)(PPr_3^i)_2]$ zweimal chromatographiert werden. III wird aus Methanol bei $-78^\circ C$, IV aus Hexan bei $-78^\circ C$ kristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle.

III: Ausbeute 87%. Schmp. $84^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 42.90; H, 6.92. $C_{16}H_{30}IrP$ ber.: C, 43.09; H, 6.79%). MS: m/e (I_r) 446 (40%; M^+), 418 (28; $M^+ - C_2H_4$), 376 (70; $M^+ - C_2H_4 - C_3H_6$), 334 (100; $M^+ - C_2H_4 - 2C_3H_6$), 292 (26; $M^+ - C_2H_4 - 3C_3H_6$), 160 (3; PPr_3^i+).

V: Ausbeute 93%. Schmp. $80^\circ C$ (Zers.); (Gef.: C, 44.71; H, 7.27. $C_{17}H_{32}IrP$ ber.: C, 44.42; H, 7.02%). MS: m/e (I_r) 418 (10%; $M^+ - C_3H_6$), 376 (25; $M^+ - 2C_3H_6$), 334 (47; $M^+ - 3C_3H_6$), 300 (100; $C_5H_5Ir(C_3H_6)^+$), 292 (30; $M^+ - 4C_3H_6$), 258 (68; $C_5H_5Ir^+$).

Darstellung von $trans-[IrCl(C_2H_4)(PPr_3^i)_2]$ (IV)

Eine Suspension von 120 mg (0.13 mmol) $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$ in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 86 mg (0.54 mmol) PPr_3^i versetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung, durch die bei Raumtemperatur ein langsamer Ethylenstrom geleitet wird. Es bildet sich ein orangegelber Niederschlag, der durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung befreit und mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen wird. Nach Umkristal-

lisation aus THF/Pentan 1/10 erhält man orangegelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 116 mg (75%), Schmp. 153 °C (Zers.). (Gef.: C, 41.51; H, 8.12. $C_{20}H_{46}ClIrP_2$ ber.: C, 41.69; H, 8.05%). MS: m/e (I_r) 576 (35%; M^+), 548 (100; $M^+ - C_2H_4$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 2.47(m) [PCH]; 1.92(t), J (PH) 4.1 Hz [C_2H_4]; 1.30 (dvt), N 12.8 Hz, J (HH) 6.4 Hz [PCHCH₃].

Darstellung von $C_5H_5IrCH_3(PPr_3^i)I$ (VI)

Eine Lösung von 0.7 mmol II, III oder V in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einem Überschuss (ca. 3.5 mmol) Methyljodid versetzt und unter Rühren 4 h (für II), 12 h (für V) bzw. 48 h (für III) auf 50 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhält rotgelbe Kristalle. Ausbeute 85–90%. Schmp. 104 °C (Zers.). (Gef.: C, 31.94; H, 4.92. $C_{15}H_{29}IrP$ ber.: C, 32.20; H, 5.22%). MS: m/e (I_r) 560 (40%; M^+), 545 (100; $M^+ - CH_3$), 418 (7; $C_5H_5Ir(PPr_3^i)^+$), 385 (32; $C_5H_5IrI^+$), 258 (21; $C_5H_5Ir^+$). 1H -NMR (C_6H_6): δ 5.04(d), J (PH) 1.5 Hz [C_5H_5]; 2.52(m) [PCH]; 2.12(d), J (PH) 4.7 Hz [IrCH₃]; 1.07(m) [PCHCH₃].

Darstellung von $C_5H_5IrCH_3(PPr_3^i)H$ (VII)

Eine Lösung von 448 mg (0.8 mmol) VI in 10 ml Methanol wird bei –50 °C mit 190 mg (4.0 mmol) NaBH₄ versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15 min wird die Lösung filtriert und der Filtrerrückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in 10 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultiert ein gelbes Öl, das auch bei längerem Stehenlassen nicht kristallisiert. Ausbeute 75%. IR (CH_2Cl_2): ν [IrH] 2163 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6H_6): δ 5.08(d), J (PH) 1.5 Hz [C_5H_5]; 2.00(m) [PCH]; 1.33(dd), J (PH) 13.5, J (HH) 7.0 Hz [PCHCH₃]; 1.17(dd), J (PH) 7.5, J (HH) 1.5 Hz [IrCH₃]; –17.9(d), J (PH) 32.5 Hz [IrH].

Darstellung von $C_5H_5Ir(PPr_3^i)I_2$ (VIII) aus II, III oder V und CH_2I_2 oder CH_2ICl

Eine Lösung von 0.1 mmol II, III oder V in 5 ml Benzol wird mit einem grösseren Überschuss (ca. 1.5 mmol) CH_2I_2 oder CH_2ICl versetzt und unter Rühren mehrere Stunden auf ca. 50 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan 1/10 umkristallisiert. Man erhält rote Kristalle, die NMR-spektroskopisch als $C_5H_5Ir(PPr_3^i)I_2$ (VIII) [14] identifiziert werden. Ausbeute 80–90% (bei Verwendung von CH_2I_2) bzw. 55–65% (bei Verwendung von CH_2ICl).

Darstellung der Komplexe $[C_5H_5IrH(olefin)PPr_3^i]BF_4$ (IX–XI)

Eine Lösung von 0.08 mmol von II, III oder V in 10 ml Ether wird auf –50 °C gekühlt und solange tropfenweise mit einer Lösung von HBF₄ in Ether (ca. 50%) versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Das Solvens wird abdekantiert, die farblosen Rückstände werden mit kaltem Ether und Pentan gewaschen und aus Aceton/Ether ca. 1/5 umkristallisiert.

IX: Ausbeute 84%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 76.6 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 42.50; H, 6.64. $C_{22}H_{41}BF_4IrP$ ber.: C, 42.93; H, 6.71%).

X: Ausbeute 63%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 72.4 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 34.81; H, 5.64. $C_{16}H_{31}BF_4IrP$ ber.: C, 36.00; H, 5.86%).

XI: Ausbeute 65%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 80.3 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 37.66; H, 6.94. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{IrP}$ ber.: C, 37.20; H, 6.08%).

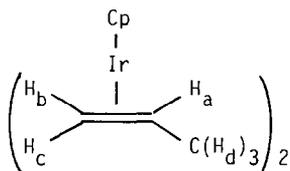
Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ (XII)

Eine Suspension von 90 mg (0.1 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$ in 5 ml THF wird mit einem Überschuss (ca. 0.5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ versetzt und unter Rühren 5 h auf 45°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum auf wenige ml eingeeengt. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 85 mg (89%). Schmp. 125°C (Zers.). (Gef.: C, 53.02; H, 7.18. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Ir}$ ber.: C, 52.80; H, 6.96%). MS: m/e (I_r) 478 (21%; M^+), 368 (25; $M^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}$), 366 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_8\text{H}_{12}^+$), 258 (4; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}^+$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.94(s) [C_5H_5]; 2.32(m) [=CH]; 1.54(m) [CH_2].

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (XIII) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$ (XIV)

Analog wie für XII beschrieben, ausgehend von $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{IrCl}]_2$ bzw. $[(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{IrCl}]_2$. Die Verwendung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ an Stelle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ [2] bei der Herstellung von XIII ist aus Gründen des Umweltschutzes von Vorteil. XIII (Ausbeute 95%) wurde an Hand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [2] charakterisiert. XIV ist ein gelbes, luftempfindliches Öl, das auch nach längerem Stehenlassen bei -78°C nicht kristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ von XIV (C_6H_6 , 400 MHz): δ 4.83(s) [C_5H_5]; 2.69(d), $J(\text{HH})$ 9.8 Hz [H_c]; 1.60(d), $J(\text{HH})$ 6.1 Hz [H_d]; 1.48(d), $J(\text{HH})$ 7.1 Hz [H_b]; 0.75(m) [H_a].

Zuordnung gemäss:



Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]\text{BF}_4$ (XV)

Analog wie für IX–XI beschrieben, ausgehend von 335 mg (0.7 mmol) XII. Man erhält einen farblosen, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 60%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 85.3 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 44.32; H, 5.80. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{Ir}$ ber.: C, 44.60; H, 6.06%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5.78(s) [C_5H_5]; 2.53(m) [=CH]; 1.50(m) [CH_2]; -13.4 (s) [IrH].

Die Umsetzungen von XIII und XIV mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ erfolgen analog. Man erhält jeweils farblose Feststoffe, von denen der aus XIV erhaltene Komplex ziemlich thermolabil ist und sich bereits bei Raumtemperatur braun färbt. Eine analytische Charakterisierung ist nicht gelungen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der Firma DEGUSSA AG für mehrere grosszügige Chemikalienspenden. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Frau U. Neumann für Elementaranalysen

und Herrn cand. chem. A. Münster für tatkräftige experimentelle Mitarbeit dankbar. Unser besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. R. Benn, Mülheim, für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. H. Brunner, Regensburg, für mehrere wertvolle Hinweise.

Literatur

- 1 (a) G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1982; (b) R.S. Dickson, *Organometallic Chemistry of Rhodium and Iridium*, Academic Press, London 1983, Kap. 5.
- 2 M.J. Mayer und J.C. Calabrese, *Organometallics*, 3 (1984) 1292.
- 3 P.O. Stoutland und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4581.
- 4 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 5 (a) D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 231; (b) H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 6 R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 353.
- 7 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 8 A.L. Onderdelinden und A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 420.
- 9 H. Werner und A. Höhn, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1505.
- 10 (a) H.J. Scholz und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C8; (b) H. Werner, H.J. Scholz und R. Zolk, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4531; (c) H. Werner und K. Zenkert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1607; (d) H. Werner, R. Feser und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 361; (e) R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074.
- 11 R. Benn, *Org. Magn. Res.*, 21 (1983) 723.
- 12 J. Silvestre, M.J. Calhorda, R. Hoffmann, P.O. Stoutland und R.G. Bergman, *Organometallics*, 5 (1986) 1841.
- 13 A.J. Oliver und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1165.
- 14 H. Werner und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 105.
- 15 (a) H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C29; (b) H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 261.
- 16 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 141.
- 17 H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 227.
- 18 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 19 M. Brookhart und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 395.
- 20 (a) R.B. Cracknell, A.G. Orpen und J.L. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 326; (b) *ibid.*, (1986) 1005.
- 21 A. Höhn, Diplomarbeit Universität Würzburg, 1983.
- 22 R.N. Perutz, persönliche Mitteilung.
- 23 A. Salzer, persönliche Mitteilung; siehe auch: A. Salzer, Chemiedozententagung 1986, Würzburg, Vortragsreferat B11.
- 24 R.D. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4717.
- 25 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 26 W.C. Davis, *J. Chem. Soc.*, (1933) 1043; siehe auch: A. Höhn, Dissertation Universität Würzburg 1986.
- 27 H.P. Fritz und R. Schneider, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1171.
- 28 J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, im Druck.