

Reaktionen des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit phosphor- und arsenhaltigen Liganden.

Synthese und Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})$

G rard Gremaud, Hubert Jungbluth, Helen Stoeckli-Evans und Georg S uss-Fink *

Institut de Chimie de l'Universit  de Neuch tel, Avenue de Belleaux 51, CH-2000 Neuch tel (Suisse).

(Eingegangen den 11. Dezember 1989)

Abstract

The reaction of the anionic cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ with triphenylphosphine in THF at room temperature gives the phosphido-bridged anion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]^-$ (**4**). The complexes $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)]^-$ (**1**) and $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2]^-$ (**2**) are probably intermediates in this reaction. In refluxing THF, **4** converts readily, with loss of CO, into the *ortho*-metalated product $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**5**). Trimethylphosphite gives the isolable disubstituted anion of cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}\{\text{OMe}\}_3)_2]^-$ (**6**). The reaction of the diphosphines DPPM and (+)-CYCLOP with $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ results in the formation of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh})]^-$ (**7**) and $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P-X-PC}_6\text{H}_4)]^-$ (X = (1*S*,2*S*)-(+) *trans*-1,2-dimethylcyclohexane: **8**). Similarly reaction of AsPh_3 with $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in refluxing THF gives the anion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh}_2)]^-$ (**10**), which upon refluxing eliminates benzene to give anionic arsinidene complexes. Protonation of this mixture yields the neutral clusters $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh})$ (**11**) and $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})$ (**12**). The structure of **12** was determined by a single-crystal X-ray diffraction study. Crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$, with unit cell parameters: *a* 12.439(1), *b* 13.374(2), *c* 14.840(2)  , α 92.00(1), β 90.43(1), γ 103.45(1) ; *Z* = 2. The diffraction data were treated by direct and Fourier methods, the structure was refined by full-matrix least-squares to *R* = 0.023 and *R*_w = 0.034 for 7130 observed reflections (*F*_o) > 5σ(*F*_o). The Ru₃ framework is almost symmetrically capped by an arsinidene ligand; two terminal AsPh₃ and seven CO ligands are bent towards the Ru atoms. Two hydrides unsymmetrically bridge the triangular cluster.

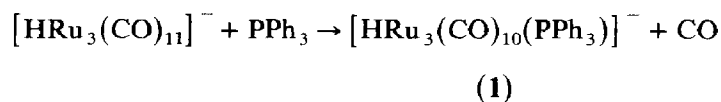
Zusammenfassung

Die Reaktion des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit Triphenylphosphin bei Raumtemperatur ergibt das phosphidoverbr ckte Clusteranion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)-$

(PPh₂)⁻ (**4**). Die Komplexe [HRu₃(CO)₁₀(PPh₃)⁻ (**1**) und [HRu₃(CO)₉(PPh₃)₂]⁻ (**2**) werden als Zwischenstufen in dieser Reaktion vorgeschlagen. In THF unter Rückfluss lässt sich **4** leicht unter CO-Verlust und *Ortho*-Metallierung in das Anion [HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)⁻ (**5**) umwandeln. Trimethylphosphit reagiert mit [HRu₃(CO)₁₁]⁻ zu dem isolierbaren disubstituierten anionischen Cluster [HRu₃(CO)₉(P{OMe}₃)₂]⁻ (**6**). Die Reaktion von [HRu₃(CO)₁₁]⁻ mit den Diphosphanen DPPM und (+)-CYCLOP ergibt die Clusteranionen [Ru₃(CO)₉(PPh₂CH₂-PPh)⁻ (**7**) und [HRu₃(CO)₈(Ph₂P-X-PC₆H₄)⁻ (X = (1*S*,2*S*)-(+) *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan: **8**). Die Reaktion von AsPh₃ mit [HRu₃(CO)₁₁]⁻ führt zum Clusteranion [Ru₃(CO)₉(AsPh₃)(AsPh₂)⁻ (**10**), welches unter Rückfluss Benzol verliert, wobei anionische Arsinidin-Komplexe entstehen. Die Protonierung dieses Gemisches führt zu den Neutralclustern H₂Ru₃(CO)₈(AsPh₃)(AsPh) (**11**) und H₂Ru₃(CO)₇(AsPh₃)₂(AsPh) (**12**). Die Struktur von **12** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung gelöst. Die Kristalle sind triklin und besitzen die Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit den Zellparametern *a* 12.439, *b* 13.374(2), *c* 14.840(2) Å, α 92.00(1), β 90.43, γ 103.45(1)°; *Z* = 2. Die Diffraktometerdaten wurden mit direkten und mit Fourier-Methoden behandelt; die gewichtete anisotrope Verfeinerung ergab *R* = 0.023 und *R*_w = 0.034. Es wurden 7130 Reflexe mit *F*_o > 5σ(*F*_o) verwendet. Das Ru₃-Gitter wird fast symmetrisch von einem Arsinidin-Liganden überdacht; weiterhin sind zwei terminale AsPh₃- und sieben CO-Liganden an den Ru-Atomen gebunden. Zwei Hydride überspannen den dreiecksförmigen Cluster unsymmetrisch.

Einleitung

Nachdem das Clusteranion [HRu₃(CO)₁₁]⁻ als Hydroformylierungskatalysator hohe Chemo- und Regioselektivität zeigt [1–3], stellte sich die Frage, wie durch Ligandenvariation Selektivität und Aktivität dieser Spezies zu beeinflussen sind. Die Ligandensubstitution des Clusteranions [HRu₃(CO)₁₁]⁻ mit PPh₃ wurde erstmals in einer ausführlichen kinetischen Studie von Ford und Mitarbeitern [4,5] beschrieben. Die kinetischen Daten zeigen die reversible Bildung des monosubstituierten Produktes [HRu₃(CO)₁₀(PPh₃)⁻ (**1**):



Das phosphansubstituierte Anion **1** konnte jedoch nicht isoliert werden; andererseits wirkt Triphenylphosphin bei der Hydroformylierung von Ethylen gegenüber [HRu₃(CO)₁₁]⁻ als Katalysatorgift [6]. Da dieses Verhalten mit der Bildung von **1** nicht erklärt werden konnte, haben wir die von Ford beschriebene Substitutionsreaktion wiederholt und das Geschehen NMR-spektroskopisch verfolgt: Als Endprodukt dieser mehrstufigen Reaktion konnte der anionische Komplex [HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)⁻ (**5**) röntgenographisch geklärt werden [7]. In dieser Arbeit berichten wir über die Charakterisierung weiterer Intermediate dieser Reaktion sowie die Reaktion analoger Systeme wie Trimethylphosphit, Triphenylarsin and Diphosphane mit dem Clusteranion [HRu₃(CO)₁₁]⁻.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit PPh_3 in THF-Lösung lässt sich NMR-spektroskopisch verfolgen (Fig. 1). Schon nach wenigen Minuten erscheint neben der Hydridesonanz von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ein Dublettsignal (J 5.4 Hz) [7,8] welches dem Anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)]^-$ (**1**) zugeordnet werden kann. Wie der weitere Verlauf zeigt, reagiert das Anion **1** weiter, bevor die Umwandlung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ zu **1** vollständig ist. Nach etwa zwei Stunden entsteht neben **1** ein Triplett bei δ -11.32 ppm ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 7.5 Hz), welches dem Disubstitutionsprodukt $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2]^-$ (**2**) zugeordnet werden kann. Innerhalb von 24 Stunden verschwinden alle Hydridsignale, ohne dass eine neue Resonanz im Hydridbereich des Protonenspektrums beobachtet werden kann. Offensichtlich besitzt das neu entstandene Produkt $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]^-$ (**4**) keinen Hydridliganden. Erhitzt man jedoch diese Lösung zum Rückfluss, zeigt sich nach erneuter Messung ein Doppeldublett im Hydridbereich, das dem *ortho*-metallierten Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**5**) zugeordnet werden kann [7]. Im Gegensatz zu **1** und **2** lassen sich **3** und **4** leicht als $[\text{NEt}_4]^+$ -Salze aus Methanol kristallisieren. Das Clusterdianion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ (**3**) entsteht nur, wenn PPh_3 dem Anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in äquimolaren Mengen zugegeben wird. Unter Einwirken von CO auf eine Lösung von **3** können sowohl $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als auch das monosubstituierte Anion **1** zurückgewonnen werden.

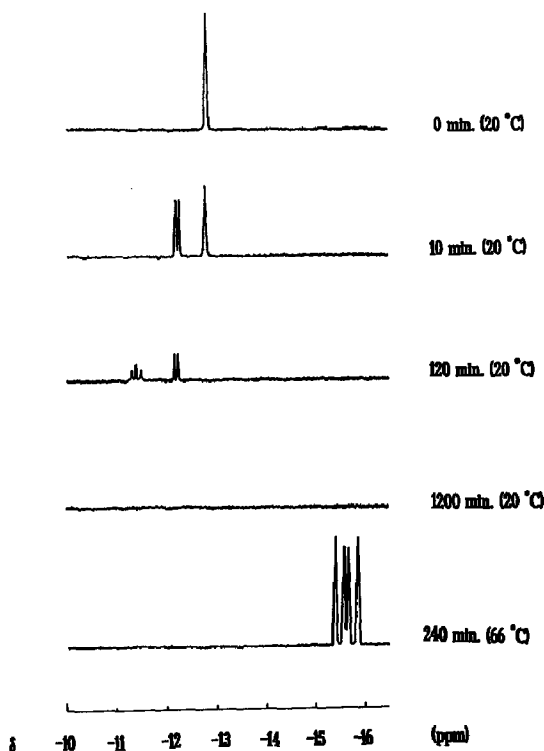
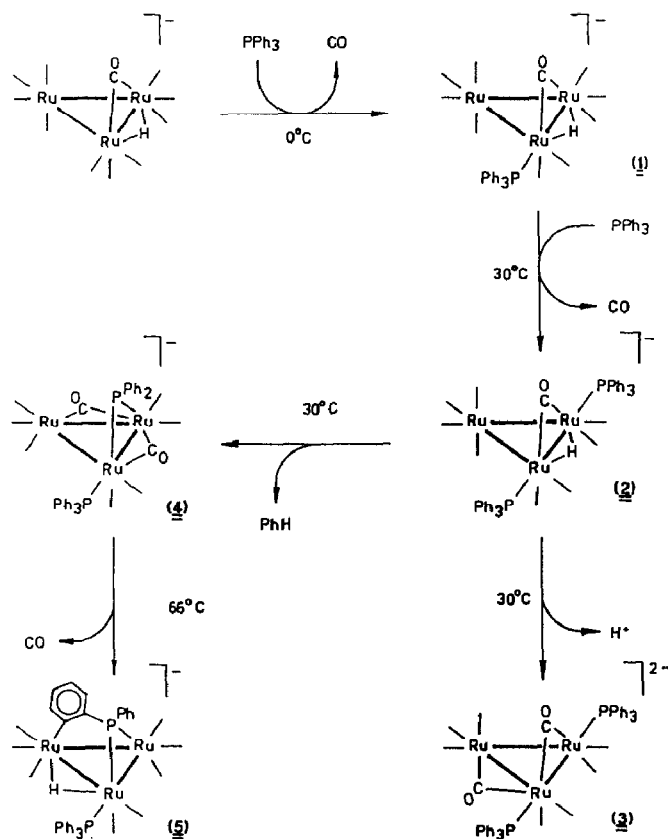


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektren (Hydridbereich) einer $\text{THF-}d_8$ -Lösung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ und Triphenylphosphin (1/2).



Schema 1. Die Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit PPh_3 in THF-Lösung.

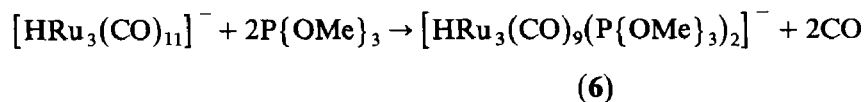
Während das instabile Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2]^-$ (**2**) nur durch sein Triplettsignal im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden konnte, lässt sich das Clusteranion **4** durch Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit überschüssigem PPh_3 bei Raumtemperatur erhalten und als braunrotes $[\text{NEt}_4]^+$ -Salz sowohl spektroskopisch als auch elementaranalytisch charakterisieren. Das Clusteranion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]^-$ (**4**) zeigt sich durch seine beiden unterschiedlichen Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum, deren Kopplungskonstante nicht zu bestimmen war. Desweiteren ergibt das IR-Spektrum von **4** fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich terminaler sowie zwei im Bereich verbrückender CO-Liganden.

Sowohl das Clusteranion **4** als auch der röntgenographisch gesicherte Komplex **5** [7] stützen die Existenz der Clusteranionen **1** und **2** (Schema 1), die als Zwischenstufen bei der Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit PPh_3 auf dem Weg zur Synthese von **4** und **5** spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Durch Verdrängung eines Carbonylliganden im Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit PPh_3 bildet sich **1**, durch Substitution entsteht das Clusteranion **2**.

Die Umwandlung von **1** in **2** findet mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphin schon bei Raumtemperatur nach zwei Stunden statt. Während mit einer äquimolaren Menge PPh_3 die Reaktion schon beim Clusterdianion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ (**3**) stehen bleibt, und dieses Anion mit CO reversibel zu $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ reagiert, lässt sich Anion **2** mit überschüssigem PPh_3 unter Abspalten von Benzol in den Phos-

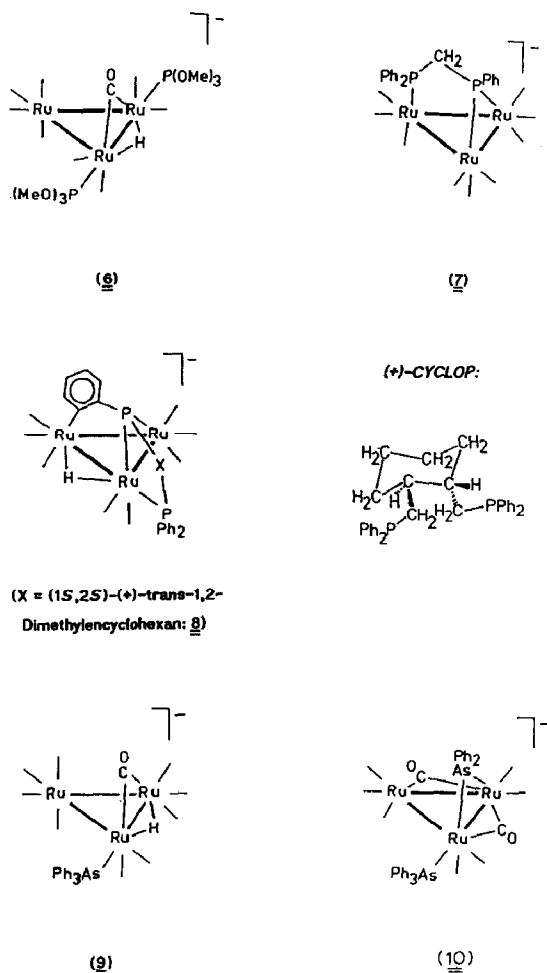
phido-Komplex $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]^-$ (**4**) überführen, der ein isolierbares Zwischenprodukt auf dem Weg zur Synthese von **5** ist, denn in THF-Lösung unter Rückfluss reagiert **4** unter Abspalten von CO und *Ortho*-Metallierung weiter zu dem Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**5**).

Das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ reagiert mit Trimethylphosphit bei Raumtemperatur in THF-Lösung zu einem anionischen Cluster **6**, dem aufgrund der spektroskopischen wie analytischen Daten die Zusammensetzung $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ gegeben werden kann:



Das Clusteranion **6** wird als $[\text{NEt}_4]^+$ -Salz rein erhalten. Im Carbonylbereich des IR-Spektrums finden sich vier Banden im Bereich terminaler und eine im Bereich verbrückender CO-Liganden (Tabelle 1). Zusätzlich zeigt das KBr-Feststoffspektrum eine breite, starke Bande von 1000–1070 cm^{-1} , die von P–O- bzw. C–O-Schwingungen herrührt und die Anwesenheit des Liganden beweist. Im Protonenresonanzspektrum lassen sich die hochaufgelösten Resonanzen des $[\text{NEt}_4]$ -Kations mit einem Quartett bei δ 3.15 ppm für die am N-Atom sitzenden Methylenprotonen und ein aufgespaltenes Triplett bei δ 1.20 ppm für die Methylprotonen einwandfrei erkennen. Die Protonen der Methoxygruppen des Liganden erscheinen bei δ 3.50 ppm als Dublett, welches von einer Kopplung mit dem P-Atom herrührt ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 12 Hz). Die Integration der drei Signalgruppen zeigt eindeutig, dass auf ein $[\text{NEt}_4]$ -Kation zwei $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Gruppen fallen. Im Hydridbereich zeigt sich ein Multiplett bei der erwarteten chemischen Verschiebung von δ –12.8 ppm. Wie zu erwarten weist das ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein breites Singulett-signal bei δ 159.3 ppm auf. Während Triphenylphosphin unter Abspalten von Benzol zu dem phosphidoverbrückten Cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]^-$ (**4**) weiter reagiert, bleibt beim Phosphit die Reaktion beim Disubstitutionsprodukt stehen; mit Komplex **6** ist somit zum ersten Mal die Isolierung des Anions vom Typ $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{L}_2]^-$ (mit L = Ligand) gelungen.

Wie Triphenylphosphin reagieren offenbar auch Diphosphane des Typs $\text{Ph}_2\text{P-X-PPh}_2$ mit $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ bei Raumtemperatur in THF-Lösung zu den entsprechenden Mono- und Disubstitutionsprodukten $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{P-X-PPh}_2)]^-$ und $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{P-X-PPh}_2)]^-$. Die Produkte konnten durch Vergleich mit den IR-spektroskopischen Daten der analogen Cluster **1** und **2** identifiziert werden; isolierbar waren diese Clusteranionen (mit X = CH_2 und (1*S*,2*S*)-(+)-*trans*-1,2-Dimethylcyclohexan: **8**) jedoch nicht. Erhitzt man eine THF-Lösung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit einem Diphosphan unter Rückfluss, bilden sich je nach Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den beiden P-Kernen zwei verschiedene Clustertypen: Bidentale Phosphane bis drei C-Atome zwischen den P-Kernen reagieren zu einem Cluster von Typ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{-X-PPh})]^-$; mit X = CH_2 (DPPM) konnte der bekannte Komplex **7** [9] spektroskopisch zweifelsfrei charakterisiert werden. Diphosphane mit mehr als drei C-Atome zwischen den Phosphorkernen reagieren mit dem Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ zu Komplexen des Typs $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P-X-PC}_6\text{H}_4)]^-$. Für X = (1*S*,2*S*)-(+)-*trans*-1,2-Dimethylcyclohexan ((+)-CYCLOP) konnte der Komplex **8** spektroskopisch wie analytisch charakterisiert werden. Der Cluster **8** lässt sich durch Zugabe von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{Cl}$ in wenig Methanol



Schema 2.

als gelboranges Pulver isolieren; er lässt sich aus einer CH_2Cl_2 -Ether-Mischung (1/1) in Form schwach luftempfindlicher Kristalle rein erhalten, seine Lösungen zersetzen sich rasch an Luft.

Die Struktur des Clustergerüsts **8** findet ihren Niederschlag im IR-Spektrum: Es zeigt sich das gleiche Absorptionsmuster, wie es beim röntgenographisch gesichteten Komplex $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**5**) dokumentiert ist. Es finden sich fünf Banden im Bereich zwischen 2035 und 1920 cm^{-1} . Aufgrund dieses Absorptionsmusters ist gesichert, dass das terminale P-Atom an einem der beiden Ru-Brückenatome sitzt in äquatorialer Position zum Ru_3 -Dreieck, während das verbrückende Phosphoratom nahezu im rechten Winkel über der Ru-Ru-Kante steht. Darüberhinaus gibt das IR-Feststoff-Spektrum Auskunft über den Liganden: Zwischen 3080 und 3050 cm^{-1} sowie 2990 und 2850 cm^{-1} finden sich Absorptionen, die den Valenzschwingungen aromatischer bzw. aliphatischer C-H-Bindungen zuzuordnen sind. Die Struktur des an das Cluster-Gerüst gebundenen Liganden lässt sich aus den Kernresonanz-Spektren ableiten: Sowohl im ^{31}P - als auch im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die für den Liganden zu erwartenden

Signale; **8** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum erwartungsgemäss zwei Dublett-Signale bei δ 154 und 27 ppm für ein endständiges und ein verbrückendes Phosphoratom, welche miteinander koppeln ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 12 Hz; im Vergleich dazu **5**: $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 13 Hz). Das Singulett mit doppelter Intensität bei 23 ppm stammt vom $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$ -Kation. Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich zwischen δ 6.18 und 7.69 ppm das Multipllett der Phenylprotonen. Die Signalgruppen zwischen δ 3.28 and 3.68 ppm sowie 2.11 und 2.76 ppm, die den Protonen der an den verbrückenden bzw. endständigen Phosphoratomen gebundenen CH_2 -Gruppen des Liganden entsprechen, lassen sich nicht auflösen. Die Methylenprotonen des Liganden-Sechsrings und die an den chiralen Zentren sitzenden Methinprotonen verursachen zwischen δ 0.36 und 1.75 ppm ein Multipllett. Das Pseudotriplett bei δ -17.21 ppm ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 14.3 Hz; im Vergleich dazu **5** $J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 14.4 Hz) zeigt die Resonanz eines Hydrides, das mit zwei Phosphoratomen koppelt.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe 1–12

Komplex	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	^1H -NMR (δ (ppm)) ^d	^{31}P -NMR (δ (ppm)) ^d	^{13}C -NMR (δ (ppm)) ^g
1	2052m, 2045w, 1999s, 1975s, 1963m, 1940sh, 1712br	7.02–7.61 (m, 15) ^e –11.87 (d, 1; 5.4 Hz)	33.9 ^e	204.8
2	–	–11.32 (t, 1; 7.5 Hz) ^e	44.5 (m, br) ^e	
3	2035s, 2019s, 1990sh, 1965vs(br), 1770br, 1715br	7.16–7.70 (m, 30) 3.57 (q, 16) 1.28 (t, 24)	31.5 (d, 8 Hz) 32.4 (d, 8 Hz)	205.3 (m) 282.1 (d, 30 Hz) 303.7 (t, 30 Hz)
4	2053m, 2012sh, 1998vs, 1977vs, 1964vs, 1945sh, 1782w, 1727w	7.24–7.85 (m, 25) 3.53 (q, 16) 1.25 (t, 24)	40.3 (s, br) 58.8 (s, br)	
5	2039s, 1993vs, 1972s, 1929m, 1906sh	5.75–7.69 (m, 24) 3.15 (q, 8) 1.19 (t, 12) –15.30 (d, d, 1; 14.5, 15.3 Hz)	40.0 (d, 13 Hz) 132.5 (d, 13 Hz)	
6	2009m, 1991m, 1961vs, 1940s, 1925sh, 1713w	3.52 (d, 9 Hz) 3.25 (q, 8 Hz) 1.93 (t, 12 Hz) –12.81 (m, 1)	159.3 (s)	
7	2026s, 1974vs(br), 1949s, 1917m	6.88–7.86 (m, 15)	135.4 (d, 118 Hz) 15.3 (d, 118 Hz)	
8	2032m, 1990vs, 1964s, 1933m, 1924sh	6.18–7.86 (m, 44) 3.26–3.68 (m, 2) 2.11–2.76 (m, 2) 0.36–1.75 (m, 10) –17.21 (t, 14.3 Hz)	154.4 (d, 12 Hz) 26.6 (d, 12 Hz) 23.5 (s)	
9	2073w, 2049m, 2016s, 1988vs, ^b 1963s, 1726m	–11.93 (s) ^e		
10	2026s, 1988vs, 1963s, 1726m ^b			
11	2066m, 2049m, 2033s, ^c 2005vs, 1988sh, 1965m	7.53–7.12 (m, 20) ^f –18.98 (s, 2)		
12	2055s, 2033s, 1995vs(br), ^c 1980m, 1944w	7.79–6.99 (m, 35) ^f –18.27 (m, 1) –18.30 (m, 1)		

^a CH_3CN . ^b THF. ^c n-Pentan. ^d CD_3CN . ^e THF-*d*₈. ^f CDCl_3 , 30 °C. ^g CD_2Cl_2 , –95 °C.

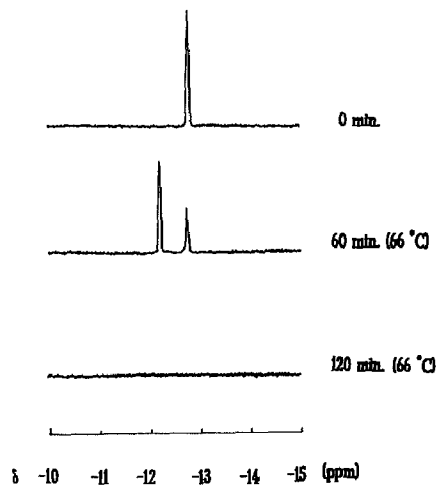


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektren (Hydridbereich) einer $\text{THF-}d_8$ -Lösung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und Triphenylarsin (1/1).

Im Unterschied zu PPh_3 reagiert AsPh_3 mit $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in THF-Lösung nur unter Rückfluss. Ebenso wie bei den Phosphanen konnten die zu **1** und **2** analogen Mono- und Disubstitutionsprodukte nicht isoliert werden, die anionischen Cluster konnten jedoch eindeutig durch Vergleich der IR- und NMR-spektroskopischen Daten mit den Komplexen **1** und **2** identifiziert werden: Schon nach wenigen Minuten in THF unter Rückfluss zeigt sich das Anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{AsPh}_3)]^-$ (**9**), wie das IR-Spektrum dokumentiert. Nach etwa zwei Stunden am Rückfluss ist das IR-Spektrum vollkommen verändert; der Komplex $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh}_2)]^-$ (**10**) ist entstanden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit AsPh_3 bestätigt die Interpretation der IR-Spektren (Fig. 2).

Neben dem Hydridsignal von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ erscheint nach einer Stunde Reaktionszeit ein weiteres Singulettsignal mit einer zu Anion **1** ähnlichen chemischen Verschiebung ($\delta -11.93$ ppm), welches der Hydridbrücke von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{AsPh}_3)]^-$ (**10**) zuzuordnen ist. Nach einer weiteren Stunde verschwinden alle Hydridsignale, ohne dass eine neue Resonanz in Erscheinung tritt, was für die Bildung des hydridfreien Arsido-Anions $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh}_2)]^-$ (**11**) analog zu **4** spricht. Nach weiteren 24 Stunden Rückfluss zeigt das IR-Spektrum die Bildung eines weiteren Clusteranions, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Durch Protonierung der Reaktionsmischung liessen sich aber die Neutralcluster **11** und **12** der entsprechenden anionischen Reaktionsprodukte erhalten, die sich dünnschichtchromatographisch trennen lassen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ als gelbe bzw. orange Substanzen mit den Zusammensetzungen $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh})$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})$ kristallisieren.

Der Komplex $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh})$ (**11**) besitzt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums sechs Absorptionen ausschliesslich terminaler CO-Liganden (Tabelle 1) und zeigt gute Übereinstimmung mit dem analogen Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{H}_2\text{PPh})(\text{PPh})$ [10]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der Phenylprotonen nur eine Singulettresonanz für die Hydridliganden mit einer erwarteten chemischen Verschiebung von $\delta -18.98$ ppm; aufgrund dieser Multiplizität ist gesichert, dass die Hydridliganden die Ru-Ru-Kanten überbrücken, an der auch

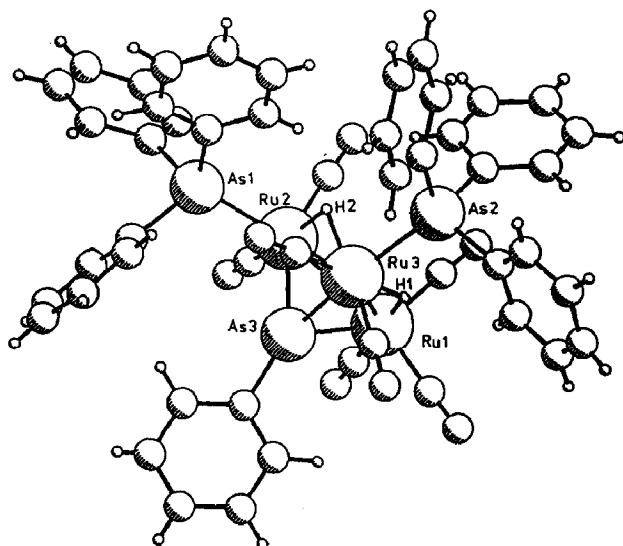


Fig. 3. PLUTO-Zeichnung [16] des Komplexes $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})$ (**12**).

der terminale AsPh_3 -Ligand sitzt. Für den Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})$ (**12**) finden sich fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum. Für **12** sind neben den Protonensignalen der Phenylgruppen zwei Hydridresonanzen bei $\delta -18.27$ und -18.30 ppm zu beobachten, was darauf hindeutet, dass die beiden Hydride im Cluster **12** im Ru_3 -Gerüst die Ru–Ru-Kanten unsymmetrisch überbrücken. Das MS-Spektrum von **12** zeigt das Isotopenverteilungsmuster eines Ru_3 -Clusters mit dem erwarteten Molekülpeak bei m/e 1265 sowie den sukzessiven Abbau von sieben CO-Gruppen.

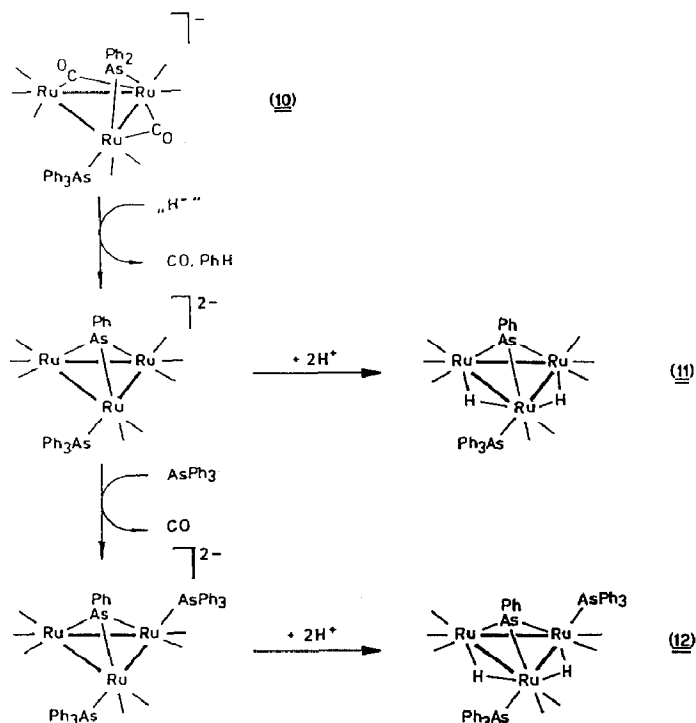
Sowohl die spektroskopischen als auch die analytischen Ergebnisse des Clusters **12** stimmen gut mit dem Resultat einer Röntgenstrukturuntersuchung überein. Geeignete Einkristalle von **12** wurden durch Kristallisation aus einer CH_2Cl_2 -Cyclohexan-Mischung erhalten. Die PLUTO-Zeichnung [16] von **12** ist in Fig. 3 zu sehen; die dazugehörigen wichtigen Atomabstände und Bindungswinkel werden in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Struktur von **12** zeigt einen Ru_3 -Cluster, dessen Ru–Ru-Kanten ungleiche Abstände besitzen (Ru(1)–Ru(2) 2.868(1), Ru(1)–Ru(3) 2.952(1) und Ru(2)–Ru(3) 3.021(1) Å), mit zwei Ru-Atomen, Ru(2) und Ru(3), zu zwei und einem dritten Atom Ru(1) zu drei terminalen CO-Gruppen gebunden. Der dreiecksflächige Metallcluster wird von Atom As(3) fast symmetrisch mit einem mittleren Ru–As-Abstand von 2.41 Å überdacht. Die beiden terminalen AsPh_3 -Gruppen besetzen die noch ligandenfreien Positionen an den Atomen Ru(2) und Ru(3) mit Bindungslängen von 2.464(1) bzw. 2.488(1) Å. Auffallend sind hierbei die Bindungswinkel Ru(1)–Ru(3)–As(2) 108.76(1) und Ru(1)–Ru(2)–As(1) 158.45(1)°, denn das Atom As(2) weist um mehr als 50° von seiner Idealposition weg. Der Grund für diese Strukturverzerrung sind die beiden Hydridliganden, die den Ruthenium-Dreiring unsymmetrisch überbrücken: während das Hydrid H(2) die Ru(2)–Ru(3)-Kante überspannt und diese in fast zwei gleiche Hälften {Ru(2)–H(2) 1.90(3), Ru(3)–H(2) 1.91(3) Å} teilt, sitzt das Hydrid H(1), welches zusammen mit dem As(3)-Atom an Ru(3) gebunden ist, an der Ru(1)–Ru(3)-Kante. Das Hydrid H(1) zeigt im Gegensatz zu

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Molekülstruktur des Clusters $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\mu_3\text{-AsPh})$ (12)

Ru(1)–Ru(2)	2.8675(5)	Ru(2)–H(2)	1.90(3)
Ru(1)–Ru(3)	2.9524(5)	Ru(3)–As(2)	2.4876(5)
Ru(1)–As(3)	2.4123(5)	Ru(3)–As(3)	2.4175(5)
Ru(1)–H(1)	1.62(4)	Ru(3)–H(1)	1.76(4)
Ru(2)–As(1)	2.4645(5)	Ru(3)–H(2)	1.91(3)
Ru(2)–As(3)	2.3978(5)		
Ru(2)–Ru(3)	3.0207(5)		
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	62.505(12)	Ru(1)–Ru(3)–H(1)	29.7(10)
Ru(2)–Ru(1)–As(3)	53.175(12)	Ru(1)–Ru(3)–H(2)	83.0(11)
Ru(2)–Ru(1)–H(1)	85.9(11)	As(2)–Ru(3)–As(3)	160.526(15)
Ru(3)–Ru(1)–As(3)	52.398(12)	As(2)–Ru(3)–H(1)	80.6(10)
Ru(3)–Ru(1)–H(1)	32.7(11)	As(2)–Ru(3)–H(2)	85.3(10)
As(3)–Ru(1)–H(1)	84.3(11)	As(3)–Ru(3)–H(1)	81.2(10)
Ru(1)–Ru(2)–As(1)	158.450(13)	As(3)–Ru(3)–H(2)	87.7(10)
Ru(1)–Ru(2)–As(3)	53.638(13)	H(1)–Ru(3)–H(2)	89.9(15)
Ru(1)–Ru(2)–H(2)	85.5(10)	Ru(1)–As(3)–Ru(2)	73.187(15)
As(1)–Ru(2)–As(3)	105.859(16)	Ru(1)–As(3)–Ru(3)	75.365(15)
As(1)–Ru(2)–H(2)	87.5(10)	Ru(2)–As(3)–Ru(3)	77.689(15)
As(3)–Ru(2)–H(2)	88.4(10)	Ru(1)–H(1)–Ru(3)	117.6(18)
Ru(1)–Ru(3)–As(2)	108.765(15)	Ru(2)–H(2)–Ru(3)	105.0(17)
Ru(1)–Ru(3)–As(3)	52.237(12)		



Schema 3. Protonierung des aus $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und AsPh_3 entstandenen Anionengemisches.

H(2) wesentlich kürzere Wasserstoff–Metall-Bindungsabstände, die zu Ru(3) mit 1.76(4) Å eine deutlich längere Bindung als zu Ru(1) (1.62(4) Å) zeigt. Während das Hydrid H(2) nahezu ideal von den drei As-Atomen umgeben ist, zeigt H(1) eine Mittelstellung zwischen den Atomen As(2) und As(3). Aufgrund der As–H-Atomabstände von 3.03 Å bestehen zwischen dem Hydrid H(2) und den drei As-Atomen nur schwache Wechselwirkungen, deutlich stärker hingegen sind die Van-der-Waals-Wechselwirkungen von H(1) mit As(2) und As(3), die mit 2.80 um 0.4 Å vom idealen As–H-Abstand abweichen.

Die Neutralcluster **11** und **12** stützen auch die Existenz der Anionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{AsPh}_3)]^-$ (**9**) und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh}_2)]^-$ (**10**). Während der Reaktionsweg bis zur Bildung von Anion **10** dem der Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ mit PPh_3 entspricht, ist der weitere Verlauf der Reaktion ungewiss: Vermutlich ist ein Hydridtransfer für die Bildung des Arsinidin-Dianions $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh})]^{2-}$ verantwortlich, welches aus **10** unter Austritt von Benzol entsteht; die weitere Substitution von CO ergibt den Cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})]^{2-}$. Durch anschließende Protonierung konnten die Komplexe **11** und **12** nebeneinander isoliert werden.

Beschreibung der Versuche

$[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ wurde nach der publizierten Vorschrift synthetisiert [11,12]; PPh_3 , AsPh_3 , DPPM , (+)-CYCLOP und $\text{P}(\text{OMe})_3$ waren käufliche Produkte. Sämtliche Synthesen wurden unter N_2 -Schutz und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden 20×20 cm grosse Platten verwendet, die mit Macherey & Nagel-Kieselgel G/UV₂₅₄ beschichtet waren. IR-Spektren wurden an einem Perkin Elmer 1720 FT-Gerät aufgenommen. NMR-Proben wurden an Bruker WP80-, WP200-Geräten gemessen. Mikroanalysen wurden an einem Carlo Erba Elementar Analyzer 1106 am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen durchgeführt.

Spektroskopische Charakterisierung der Zwischenprodukte 1–3

Die IR-Spektren der Zwischenprodukte **1–3** werden aufgenommen von einer 50 ml THF-Lösung von 575 mg (0.5 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ und 263 mg (1.0 mmol) PPh_3 bei 0 °C. Die NMR-Messungen wurden von einer 1 ml THF-*d*₈-Lösung von 57 mg (0.05 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ durchgeführt; für die Messung der ¹³C-NMR-Spektren wurde ¹³C-angereichertes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ verwendet. Zur Darstellung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)]^{2-}$ (**3**) wurde eine 50 ml THF-Lösung von 371 mg (0.5 mmol) $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ mit 131 mg (0.5 mmol) PPh_3 versetzt. Die NMR-Messungen wurden von einer 1 ml THF-*d*₈-Lösung von 37 mg (0.05 mmol) $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ durchgeführt.

Synthese der Komplexe 4 und 5

Zu einer Lösung von 0.5 mmol $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, erhalten aus 320 mg (0.5 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 80 mg (2.0 mmol) NaBH_4 in 50 ml THF, wurden 263 mg (1.0 mmol) PPh_3 gegeben. Die Lösung wurde 6 h bei Raumtemperatur belassen; nachdem das Lösemittel abgezogen war, wurde der Rückstand in 15 ml MeOH aufgenommen und mit 125 mg (0.6 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ versetzt. Das braunrote Produkt, das durch Kristallisation bei –30 °C erhalten wurde, wurde umkristal-

lisiert aus einer CH_2Cl_2 -Ether-Lösung und anschliessend im Hochvakuum getrocknet.

Zur Synthese von **5** wurde die Lösung aus $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und PPh_3 3 h am Rückfluss belassen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 40 ml MeOH versetzt. Nach Zugabe von 105 mg (0.5 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ wurde die Lösung auf ca. 20 ml konzentriert; das orange Produkt, welches durch Kristallisation bei Raumtemperatur erhalten wurde, konnte aus einer CH_2Cl_2 -Ether-Lösung umkristallisiert und zur Trocknung an die Hochvakuumapparatur gehängt werden.

4: $[\text{NEt}_4][\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$. Ausbeute 263 mg (46%). Gef.: C, 50.12; H, 4.25; N, 0.94. $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{NO}_9\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1133.04) ber.: C, 49.82; H, 4.00; N, 1.23%.

5: $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]$. Ausbeute 475 mg (86%). Gef.: C, 49.82; H, 4.21; N, 1.56. $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{NO}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1105.02) ber.: C, 50.00; H, 4.10; N, 1.27%.

Synthese der Komplexe 6–8

Zu einer THF-Lösung von 0.5 mmol $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ wurden 124 mg (1.0 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ gegeben. Diese Lösung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt; das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingedampft, anschliessend wurde der Rückstand mit 50 ml MeOH versetzt; nach Zugabe von 125 mg (0.6 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ wurde die Lösung auf etwa 20 ml konzentriert und zur Kristallisation bei -30°C belassen; die überstehende Lösung wurde dekantiert, das Produkt mehrmals mit wenig gekühltem MeOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Zu einer THF-Lösung von 0.5 mmol $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ wurden 0.5 mmol (DPPM: 192 mg, (+)-CYCLOP: 240 mg) Diphosphan gegeben. Die Lösung wurde 3 h am Rückfluss belassen; anschliessend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 50 ml MeOH zugegeben. Nach Zugabe von 210 mg (0.5 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{Cl}$ wurde die Lösung auf etwa 20 ml konzentriert. Das orangegelbe Produkt, welches durch Kristallisation bei Raumtemperatur zu erhalten ist (im Falle von **8**), wurde im Hochvakuum getrocknet.

6: $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$. Ausbeute 252 mg (54%). Gef.: C, 28.59; H, 4.57; N, 1.39. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}_{15}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (934.78) (0.5 CH_2Cl_2 -Addukt) ber.: C, 28.88; H, 4.13; N, 1.43%.

8: $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}-\text{X}-\text{PC}_6\text{H}_4)]$ (X = (1S,1S)-(+)-*trans*-1,2-Dimethylencyclohexan). Ausbeute 658 mg (85%). Gef.: C, 57.68; H, 4.26; N, 0.89. $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{NO}_8\text{P}_4\text{Ru}_3$ (1546.45) (0.5 CH_2Cl_2 -Addukt) ber.: C, 57.83; H, 4.12; N, 0.88%.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 9 und 10

Die IR-Spektren der Zwischenprodukte $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{AsPh}_3)]^-$ (**9**) und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh}_2)]^-$ (**10**) wurden von einer 50 ml THF-Lösung von 575 mg $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ und 306 mg (1.0 mmol) AsPh_3 unter Rückfluss aufgenommen. Die NMR-Messungen wurden von einer 1 ml THF- d_8 -Lösung von 58 mg (0.05 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ mit 31 mg (0.1 mmol) AsPh_3 durchgeführt.

Synthese der Komplexe 11 und 12

Zu einer Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$ in 50 ml THF wurde 100 mg (2.5 mmol) NaBH_4 gegeben. Nach 40 min wurde die Lösung über Filterflocken filtriert und mit 306 mg (1 mmol) AsPh_3 versetzt. Dann wurde die Mischung für 20 h am Rückfluss erhitzt. Nach Protonierung der auf Raumtemperatur abgekühlten

Lösung mit 0.5 ml H_3PO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnstichtchromatographisch getrennt (Cyclohexan/Dichlormethan 8/3 als Laufmittel). Die Produkte **11** und **12** wurden mit CH_2Cl_2 eluiert und im Hochvakuum getrocknet.

11: $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)(\text{AsPh})$. Ausbeute 123 mg (25%). Gef.: C, 40.35; H, 2.21. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{As}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$ (987.54) (0.33Pentan-Addukt) ber.: C, 39.96; H, 2.56%.

12: $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2(\text{AsPh})$. Ausbeute 234 mg (37%). Gef.: C, 46.56; H, 3.04. $\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{As}_3\text{O}_7\text{Ru}_3$ (1265.75) ber.: C, 46.50; H, 2.95%.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von **12**

Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten a 12.439(1), b 13.374(2), c 14.840(2) Å, α 92.00(1), β 90.43(1), γ 103.45(1)°, D_c (berechnet für $Z=2$) 1.752 g cm^{-3} ; alle Röntgenmessungen mit Mo- K_α -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, α 0.71073 Å, Raumtemperatur).

Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $2\theta_{\text{max}}$ 25°; insgesamt wurden 8427 unabhängige Reflexe erfasst; Lp- und empirische Absorptionskorrektur. Es wurden 7130 Reflexe mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ verwendet. Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [13], alle weiteren Berechnungen mit NRCVAX [14] durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in der Differenztafel gefunden und isotrop verfeinert; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ausser H nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bis $R=0.023$ und $R_w=0.034$ mit $w^{-1}=\sigma^2(F_o)+0.0007(F_o^2)$. Restelektronendichte in abschliessender Differenztafel +0.38 (max), -0.53 (min) $\text{e}\text{\AA}^{-3}$. Die Formfaktorwerte für Komplexneutralatome wurden aus Literatur [15] entnommen. Die Atomkoordinaten können unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitates von der Cambridge Structural Data Base angefordert werden.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique und der Stiftung Volkswagenwerk zu grossem Dank verpflichtet. Dem Johnson Matthey Technology Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat. Herrn Dr. Guy Lavigne, C.N.R.S. Toulouse, sind wir für wertvolle Diskussionsbeiträge sehr verbunden.

Literatur

- 1 G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C20.
- 2 G. Süss-Fink und G. Hermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 735.
- 3 G. Süss-Fink und G.F. Schmidt, *J. Mol. Catal.*, (1987) 361.
- 4 D.J. Taube und P.C. Ford, *Organometallics*, 5 (1986) 99.
- 5 D.J. Taube, R. van Eldik und P.C. Ford, *Organometallics*, 6 (1987) 125.
- 6 G. Süss-Fink und H. Jungbluth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 H. Jungbluth, G. Süss-Fink, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *Organometallics*, 8 (1989) 925.
- 8 G. Lavigne, private Mitteilung.
- 9 M.I. Bruce, M.L. Williams, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 157.
- 10 F. Iwasaki, M.J. Mays, P.R. Raithby, P.C. Taylor und P.J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 185.
- 11 G. Süss-Fink, *Inorg. Synth.*, 24 (1986) 168.
- 12 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1356.

- 13 G.M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Federal Republic of Germany, 1986.
- 14 E.J. Gabe, F.L. Lee und Y. Le Page in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg), Crystallographic Computing 3, Oxford University Press, Oxford, 1985, 167.
- 15 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham, U.K., 1974.
- 16 W.D.S. Motherwell und W. Clegg, PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, U.K. 1978.