

JOM 23458

Das Verhalten des Bis(chelat)rhodium-Komplexes $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ gegenüber H_2 , O_2 und CH_3I

Ekkehard Lindner, Qinyan Wang, Hermann August Mayer, Riad Fawzi¹
und Manfred Steimann¹

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 12. November 1992)

Abstract

In a reversible way the bis(chelate)rhodium complex $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**1**) ($\overline{\text{P O}}$: η^2 -O,P chelated $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ligand) reacts with hydrogen to form the unstable dihydridorhodium complex $[\text{RhH}_2(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**2**). The dioxygenrhodium complex $[\text{RhO}_2(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**3**) is obtained straightforwardly by treating **1** with oxygen. Complex **3** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $Z = 4$, as determined by an X-ray diffraction study. Upon the oxidative addition of CH_3I ($^{13}\text{CH}_3\text{I}$) to **1** the methylrhodium complex $[\text{RhCH}_3(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**4**, **4'**) is generated with *cis*-oriented phosphorus atoms.

Zusammenfassung

In einer reversiblen Reaktion setzt sich der Bis(chelat)rhodium-Komplex $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**1**) ($\overline{\text{P O}}$: η^2 -O,P-chelatisierter $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -Ligand) mit Wasserstoff zum instabilen Dihydridorhodium-Komplex $[\text{RhH}_2(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**2**) um. Auf direktem Weg erhält man aus **1** und Sauerstoff auch den Disauerstoffrhodium-Komplex $[\text{RhO}_2(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**3**). Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert Komplex **3** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Bei der oxidativen Addition von CH_3I ($^{13}\text{CH}_3\text{I}$) an **1** wird der Methylrhodium-Komplex $[\text{RhCH}_3(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**4**, **4'**) mit *cis*-ständigen Phosphoratomen gebildet.

1. Einleitung

Die Aktivierung kleiner Moleküle stellt einen wichtigen Schritt bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen dar. Besonders eignen sich dafür Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe, deren Wirkungsweise in mehreren Arbeiten beschrieben worden ist [1]. In diesem Zusammenhang sind die reaktiven Bis(chelat)rhodium(I)-Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\overline{\text{P E}})_2][\text{X}]$ ($\overline{\text{P E}}$: bifunktionaler Ligand mit $\text{E} = \text{O}, \text{S}$; $\text{X} =$ Gegenanion) zu erwähnen, welche hemilabile Liganden enthalten, deren schwacher Donor E als intramolekulares Solvens fungiert. Diese bifunktionellen

Liganden erhöhen die Elektronendichte am Rhodium und erleichtern die oxidative Addition [2]. Vor kurzem wurde über das Verhalten des oben genannten Rhodium-Komplexes mit $\text{E} = \text{O}$ und $\text{X} = \text{PF}_6^-$ gegenüber Wasserstoff und CH_3I [3,4] und von solchen mit $\text{E} = \text{S}$ und $\text{X} = \text{BPh}_4^-$ bzw. $\text{E} = \text{P}$ und $\text{X} = \text{PF}_6^-$ gegenüber Sauerstoff [5–7] berichtet.

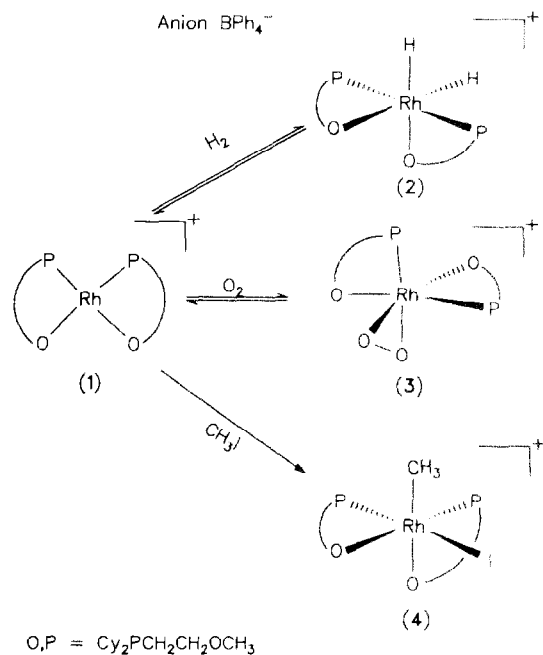
In der vorliegenden Arbeit interessierten wir uns dafür in welcher Weise der stark basische Ligand $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ im Bis(chelat)-Komplex $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ die oxidative Addition von H_2 , O_2 und CH_3I beeinflusst.

2. Resultate und Diskussion

In einer Wasserstoff-Atmosphäre von einem bar unterliegt der orangefarbene, äußerst reaktive Bis(chelat)

Correspondence to: Prof. Dr. E. Lindner.

¹ Röntgenstrukturanalyse.



Schema 1.

lat)rhodium-Komplex **1** bei -40°C in CH_2Cl_2 einer oxidativen Addition zum hellgelben *cis*-Dihydrido-rhodium-Komplex **2** [3,4], der sich nicht isolieren läßt, da er nur bei Anwesenheit von Wasserstoff existent ist. Die Reaktion ist reversibel (Schema 1). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** erscheint ein auf zwei äquivalente Phosphoratome zurückzuführendes Dublett. Aufgrund der Größe der Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante liegt *trans*-Position vor (Tabelle 1). Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** liefert für die beiden gleichwertigen Wasserstoffatome ein $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}$ -Muster. Eine nichtaufgelöste, breite Bande bei 2123 cm^{-1} im IR-Spektrum (in CHCl_3) bestätigt ebenfalls das Vorliegen von Rhodium-Wasserstoff-Funktionen.

TABELLE 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CH_2Cl_2 , -30°C ; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) und $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ -Schwingungen in den IR-Spektren (cm^{-1}) von **1-4**

Komplex	^{31}P ^a		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		IR ^b
	δ	$^1J(\text{RhP})$	$^2J(\text{PP})$	$^2J(\text{PC})$	
1	68.3(d)	198.2			1067(m)
2	55.7(d)	111.3			1067(m)
3	63.4(dd)	140.2	24.4		1060(m)
	40.7(dd)	146.3	24.4		
4	57.7(dd)	152.4	21.3		1064(m)
	38.7(dd)	125.0	21.3		
4'	57.7(ddd)	153.2	21.3	4.6	1062(m)
	38.7(ddd)	123.5	21.3	4.6	

^a In CH_2Cl_2 ^b in KBr.

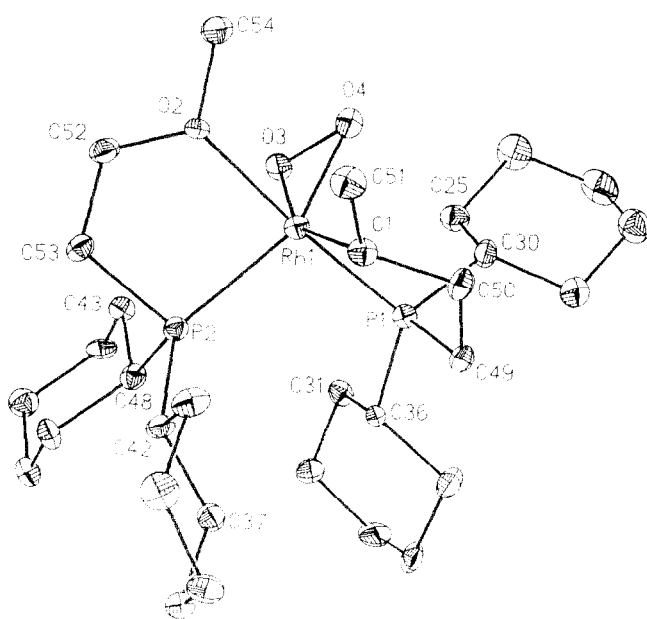


Abb. 1. Moleküldarstellung von **3**. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{Rh}(1)-\text{O}(1)$ 220.9 (6), $\text{Rh}(1)-\text{O}(2)$ 219.3 (6), $\text{Rh}(1)-\text{O}(3)$ 195.4 (7), $\text{Rh}(1)-\text{O}(4)$ 202.0 (9), $\text{Rh}(1)-\text{P}(1)$ 223.8 (3), $\text{Rh}(1)-\text{P}(2)$ 233.1 (4), $\text{O}(1)-\text{C}(51)$ 142.1 (13), $\text{O}(2)-\text{C}(54)$ 145.3 (18), $\text{O}(3)-\text{O}(4)$ 145.3 (10), $\text{O}(3)-\text{Rh}(1)-\text{O}(4)$ 42.9 (3), $\text{O}(1)-\text{Rh}(1)-\text{P}(1)$ 83.5 (2), $\text{O}(2)-\text{Rh}(1)-\text{P}(2)$ 81.8 (3), $\text{P}(1)-\text{Rh}(1)-\text{P}(2)$ 102.7 (1), $\text{P}(1)-\text{Rh}(1)-\text{O}(4)$ 92.0 (2), $\text{P}(2)-\text{Rh}(1)-\text{O}(3)$ 109.2 (2), $\text{O}(2)-\text{Rh}(1)-\text{O}(3)$ 86.7 (3), $\text{O}(2)-\text{Rh}(1)-\text{O}(4)$ 86.5 (3), $\text{O}(2)-\text{Rh}(1)-\text{O}(1)$ 90.4 (3), $\text{P}(1)-\text{Rh}(1)-\text{O}(3)$ 97.1 (2).

Beim Einleiten von Sauerstoff in eine CH_2Cl_2 -Lösung von **1** erhält man den dunkelorange-farbenen, im Vergleich zu **2** thermisch erheblich stabileren Sauerstoff-Komplex **3** (Schema 1). Über eine ähnliche Verbindung, die anstelle der Methoxy-Gruppe einen SCH_3 -Rest enthält, wurde vor einiger Zeit berichtet [5,6]. Bei Behandeln einer CH_2Cl_2 -Lösung von **3** mit Argon, bildet sich der Ausgangskomplex **1** nur teilweise zurück, da auch Zerfallsprodukte auftreten (Phosphanoxid). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein ABX-Muster, wobei die geringe $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante *cis*-Konfiguration der beiden Phosphoratome bestätigt. Die $^1J(\text{RhP})$ -Kopplungskonstanten weichen kaum voneinander ab. Die den Phosphoratomen gegenüberstehenden Ether-Sauerstoff- und Peroxo-Funktionen üben fast den gleichen *trans*-Einfluß aus [8] (Tabelle 1). Im Felddesorptions-Massenspektrum von **3** tritt der um eine O_2 -Einheit verminderte Molekülpeak auf. Dieses Phänomen spricht für eine labile Bindung des Sauerstoffs an Rhodium.

Zur Strukturaufklärung des Sauerstoff-Komplexes **3** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1). Für die Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre des Rhodiums sind die engen Winkel

P(1)–Rh(1)–O(1) und P(2)–Rh(1)–O(2) der Chelatfünfringe und der kleine Winkel O(3)–Rh–O(4) verantwortlich. Beide Fünfringe liegen in einer Envelope-Konformation vor (Torsionswinkel O(2)–Rh(1)–P(2)–C(53) 6.5, O(1)–Rh(1)–P(1)–C(49) 6.8°). Der O(3)–O(4)–Abstand beträgt ca. 145 pm und ist damit größer als die O–O–Bindung im Sauerstoffmolekül (121 pm) und im Superoxid-Ion (128 pm), jedoch etwas kürzer als im Peroxid-Ion (149 pm) [7,9]. Auffallend sind die unterschiedlichen Rh(1)–O(3)– und Rh(1)–O(4)–Abstände, die als Einfachbindungen zu betrachten sind [9,10].

Ohne Schwierigkeit verläuft auch die oxidative Addition von Methyljodid an den Bis(chelat)-Komplex **1**, wobei quantitativ die Methyl-Verbindung **4** entsteht (Schema 1). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** ist durch ein ABX-System charakterisiert. Bestätigt wird die *cis*-Anordnung der Phosphoratome durch die geringe $^2J(\text{PP})$ Kopplungskonstante (Tabelle 1). Der unterschiedliche *trans*-Einfluß von Sauerstoff und Iodid ermöglicht auch eine Differenzierung zwischen den beiden $^1J(\text{RhP})$ -Wechselwirkungskonstanten (Tabelle 1). Zur genauen Strukturaufklärung von **4** wurde 99.99% ^{13}C -angereichertes Methyljodid eingesetzt. Die Größe der $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten spricht für eine *cis*-Anordnung der Methyl-Gruppe zu beiden Phosphoratomen.

Die tieffeldverschobene Lage der ^{31}P -Resonanzen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie eine Absorption in den IR-Spektren der Komplexe **2–4** (in CHCl_3) im Bereich von 1060 bis 1067 cm^{-1} weisen auf intakte fünfgliedrige Rh–P–C–C–O -Heterocyklen hin [3,11].

Die stark basische P-Funktion und der Sauerstoff-Donor des im Bis(chelat) Komplex **1** enthaltenen $\text{C}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -Liganden erhöhen die Elektrophilie am Rhodium, sodaß die oxidative Addition von H_2 , O_2 und CH_3I ($^{13}\text{CH}_3\text{I}$) wesentlich erleichtert wird. Entsprechende Komplexe mit weniger basischen Ether-Phosphanen gehen diese Reaktion nicht ein [3].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Synthese des Bis(chelat)rhodium-Komplexes **1** erfolgte nach Literaturvorschriften [12–14].

3.1. *ab,cd*-Bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphano, P]-*ef*-dihydridorhodium(III)-tetraphenylborat (**2**)

62.0 mg (0.1 mmol) **1** werden bei -40°C in 2 ml CHCl_3 (IR), $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (^1H -NMR) oder CH_2Cl_2

($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) gelöst. Anschließend wird die Argon-Atmosphäre durch Wasserstoff ersetzt, die jeweilige Lösung 10 min gerührt und spektroskopisch vermessen. IR (CHCl_3): 2123 br (RhH_2) cm^{-1} . ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -30°C , 80.13 MHz): -23.2 (dt, $^1J_{\text{RhH}} = 27.9$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, RhH_2) ppm. **2** ist nicht isolierbar und nur unter Wasserstoff stabil.

3.2. *cis*-Bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphano, P]-disauerstoffrhodium(III)-tetraphenylborat (**3**)

62.0 mg (0.1 mmol) **1** werden bei -40°C in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Behandlung von **1** mit 1 bar Sauerstoff wird die Lösung 15 min gerührt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei -20°C mit 30 ml *n*-Hexan versetzt und die Lösung filtriert (P4). Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt, hellgelbes **3** abfiltriert (P4) und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 44.3 mg (68.3%). Zers.-P $> 95^\circ\text{C}$. Anal. Gef.: C, 66.64; H, 8.04; Rh, 10.51; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 615 $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2]^+$. $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{BO}_4\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 67.08; H, 8.13; Rh, 10.64%; Molmasse 966.88.

3.3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe **4, 4'**

Zu einer Lösung von 62.0 mg (0.1 mmol) **1** in 2 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0°C 0.25 ml (4.30 mmol) CH_3I bzw. $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ (99.9% ^{13}C). Unter Rühren läßt man die Lösung erwärmen, danach wird das Solvens im Vakuum entfernt und der hellgelbe Rückstand im Vakuum getrocknet.

3.3.1. *ac,df*-Bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphano, P]-*e*-iodo-*b*-methylrhodium(III)-tetraphenylborat (**4**)

Ausbeute 100 mg (100%). Zers.-P. 110°C . Anal. Gef.: C, 61.71; H, 7.43; Rh, 9.40; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 757 $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2\text{CH}_3\text{I}]^+$. $\text{C}_{55}\text{H}_{81}\text{IO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 61.35; H, 7.58; Rh, 9.56%; Molmasse 1076.82.

3.3.2. *ac,df*-Bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphano, P]-*e*-iodo-*b*- ^{13}C -methylrhodium(III)-tetraphenylborat (**4'**)

Ausbeute 100 mg (100%). Zers.-P. 100°C . Anal. Gef.: C, 62.38; H, 7.85; Rh 9.31; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 758 $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2^{13}\text{CH}_3\text{I}]^+$. $^{13}\text{CC}_{54}\text{H}_{81}\text{IO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 61.38; H, 7.57 Rh, 9.54%; Molmasse 1077.79.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56725 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

TABELLE 2. Kristall- und Meßdaten von **3**

Formel	$C_{55}H_{82}BCl_2O_3P_5Rh$
Molmasse	1069,83
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	
<i>a</i> (pm)	1504,7(3)
<i>b</i> (pm)	1898,4(4)
<i>c</i> (pm)	2028,8(4)
β (°)	108,88(3)
Zellvolumen (pm ³)	$5483(2) \times 10^6$
Dichte d_{ber} (g cm ⁻³)	1,296
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2264
Meßtemperatur (°C)	-100
Strahlung (Graphitmonochromator)	Mo-K α
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0,512
Meßbereich $2\theta_{\text{max}}$ (°)	40
Scan	ω
Scangeschwindigkeit	variabel
<i>h</i>	-14 → 8
<i>k</i>	-18 → 18
<i>l</i>	-19 → 19
Gesamtzahl der Reflexe	17350
Zahl der Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2828
Verfeinerte Parameter	548
<i>R</i> -Wert	0,057
<i>R</i> _w	0,053

3.4. Röntgenstrukturanalyse von **3** *

Einkristalle von **3** mit den Abmessungen 0,2 mm × 0,4 mm × 0,4 mm wurden aus CH₂Cl₂/Toluol erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens vermessen. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Meßbedingungen und Kristalldaten von **3** zusammengefaßt; Tabelle 3 enthält die dazu gehörigen Atomkoordinaten. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) durchgeführt. Minimale bzw. maximale Transmission 0,6031 bzw. 0,6512. Die Lösung der Struktur gelang durch Patterson-Synthese [15]. Alle Atome (außer H-Atome) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome befinden sich in berechneten Positionen (riding model). Maximale bzw. minimale Restelektroendichte: 1,15 bzw. -0,64 eÅ⁻³. In der asymmetrischen Einheit befindet sich je ein Molekül von CH₂Cl₂ und H₂O.

3.5. IR-, NMR-, Massenspektren und Mikroelementaranalysen

Massenspektren: Finnigan MAT 711 A (modifiziert von Fa. AMD). IR-Spektren: Bruker FT-IR-Spektrometer, Modell IFS 48. ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80,00 bzw. 32,39 und 80,13 bzw. 32,44 MHz; int. Standard TMS bzw. 1% Phosphorsäure/[D₆]Aceton).

TABELLE 3. Lageparameter ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Temperaturparameter: U_{eq} (pm² × 10⁻⁴) der Atome von **3** [$U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$]

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
B(1)	3264(10)	-2993(7)	483(7)	40(6)
C(1)	4590(6)	-2099(4)	450(4)	47(6)
C(2)	5404	-1909	305	50(6)
C(3)	5886	-2410	49	55(6)
C(4)	5554	-3101	-63	50(6)
C(5)	4741	-3290	81	35(5)
C(6)	4259	-2789	337	41(5)
C(7)	3341(5)	-4383(4)	703(3)	48(6)
C(8)	3156	-5083	494	53(6)
C(9)	2587	-5239	-183	61(7)
C(10)	2203	-4695	-651	49(6)
C(11)	2388	-3995	-442	46(6)
C(12)	2957	-3839	235	41(6)
C(13)	2739(6)	-3205(4)	1555(5)	54(7)
C(14)	2670	-3108	2244	64(8)
C(15)	3408	-2731	2704	63(7)
C(16)	4114	-2451	2475	56(7)
C(17)	4083	-2548	1787	46(6)
C(18)	3345	-2925	1326	40(6)
C(19)	1533(6)	-2419(4)	107(4)	47(6)
C(20)	829	-1974	-298	53(6)
C(21)	981	-1575	-829	58(7)
C(22)	1838	-1620	-954	58(6)
C(23)	2542	-2065	-550	47(6)
C(24)	2389	-2464	-19	31(5)
Rh(1)	2372(1)	105(1)	2240(1)	35(1)
P(1)	2609(2)	1251(1)	2496(2)	35(1)
P(2)	3020(2)	-40(2)	1349(2)	34(1)
O(1)	3724(5)	-20(4)	3085(3)	36(3)
O(2)	2228(6)	-1043(3)	2132(4)	35(3)
O(3)	1004(5)	147(4)	1838(4)	41(3)
O(4)	1258(6)	74(4)	2589(4)	53(4)
C(49)	3799(8)	1243(5)	3127(5)	35(5)
C(50)	3988(9)	575(5)	3552(6)	41(5)
C(51)	3953(10)	-678(6)	3434(7)	48(6)
C(52)	2009(9)	-1257(6)	1417(6)	45(6)
C(53)	2788(8)	-997(5)	1157(6)	37(5)
C(54)	1589(10)	-1376(6)	2442(7)	51(6)
C(25)	794(10)	1629(6)	2337(7)	50(6)
C(26)	211(11)	1685(9)	3034(9)	81(8)
C(27)	520(12)	2329(8)	3509(9)	80(9)
C(28)	1548(12)	2314(8)	3893(8)	69(8)
C(29)	2149(11)	2221(7)	3423(7)	64(7)
C(30)	1840(9)	1567(6)	2964(6)	41(5)
C(31)	1733(9)	2012(6)	1273(6)	39(5)
C(32)	1881(9)	2446(6)	687(6)	43(5)
C(33)	2384(11)	3136(6)	950(8)	63(7)
C(34)	3295(12)	2995(6)	1512(7)	60(7)
C(35)	3176(10)	2583(6)	2116(7)	53(6)
C(36)	2677(9)	1883(5)	1819(6)	38(5)
C(37)	4632(9)	753(6)	1373(6)	42(5)
C(38)	5611(9)	724(6)	1301(6)	44(6)
C(39)	6270(9)	327(6)	1922(7)	51(6)
C(40)	5927(9)	-396(7)	2024(7)	54(6)
C(41)	4943(9)	-362(6)	2068(7)	51(6)
C(42)	4271(7)	5(5)	1416(5)	38(5)
C(43)	1361(8)	273(6)	279(5)	37(5)
C(44)	860(8)	708(6)	-368(6)	43(5)
C(45)	1242(10)	536(7)	-967(7)	55(6)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(46)	2306(9)	632(6)	-746(6)	47(6)
C(47)	2799(8)	214(6)	-88(5)	43(5)
C(48)	2415(9)	393(5)	509(6)	39(5)
Cl(1)	-1462(5)	-367(8)	2843(5)	299(8)
Cl(2)	-128(6)	-1438(3)	3333(5)	187(5)
C(60)	-284(6)	-551(4)	3177(10)	137(13)
O(5)	122(9)	762(9)	4800(8)	163(9)

Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sind wir der Degussa AG zu Dank verpflichtet. Für ein Promotions-Stipendium nach dem Landesgraduierföderungsgesetz dankt Q.W. dem Land Baden-Württemberg.

Literatur

- 1 B.R. James und D. Mahajan, *Can. J. Chem.*, 58 (1979) 996.
- 2 A. Bader und E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, 108 (1991) 27.
- 3 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 4 H. Werner, A. Hampp und B. Windmüller, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 169.
- 5 C. Bonuzzi, M. Bressan, F. Morandini und A. Morvillo, *Inorg. Chim. Acta*, 154 (1988) 41.
- 6 M. Bressan und F. Morandini, *Inorg. Chim. Acta*, 77 (1983) L139.
- 7 J.A. McGinnety, N.C. Payne und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6301.
- 8 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 9 L. Vaska, *Accts. Chem. Res.*, 9 (1976) 175.
- 10 M. Matsumoto und K. Nakatsu, *Acta. Crystallogr.*, B31 (1975) 2711.
- 11 E. Lindner, R. Fawzi, H.A. Mayer, K. Eichele und W. Hiller, *Organometallics*, 11 (1992) 1033.
- 12 A. Van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 13 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 14 E. Lindner, Q.Y. Wang, H.A. Mayer, R. Fawzi und M. Steimann, *Organometallics*, im Erscheinen.
- 15 G.M. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL-PC, Universität Göttingen.