

JOM 23791

## Metallorganische Verbindungen des Iridiums und Rhodiums

### XXXI \*. Heterobimetallische Zweikern-Komplexe durch Addition von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) an $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Lutz Dahlenburg, Eva Halsch, Alexander Wolski und Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen (Deutschland)

(Eingegangen den 7. April 1993)

#### Abstract

Treatment of  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  with molybdenum or tungsten hydrides  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$  results in elimination of both  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  to give heterobimetallic products of composition  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (1:  $\text{M} = \text{Mo}$ ; 2:  $\text{M} = \text{W}$ ). Degradation of these complexes in solution occurs by  $\text{CO}$  transfer and oxidative  $\text{P-C}$  addition, affording the phosphido-bridged derivatives  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  (3:  $\text{M} = \text{Mo}$ ; 4:  $\text{M} = \text{W}$ ) as the ultimately stable compounds. The structures of 1 and 2, determined by X-ray crystallography, comprise  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}$  groups attached to the  $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  moiety by short metal-metal bonds ( $\text{Mo-Ir}$  2.579(1),  $\text{W-Ir}$  2.583(1) Å) and two asymmetric  $\text{CO}$  bridges.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion zwischen  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und den Molybdän oder Wolframhydriden  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$  ergibt unter Eliminierung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$  die heterobimetallischen Produkte  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (1:  $\text{M} = \text{Mo}$ ; 2:  $\text{M} = \text{W}$ ). In Lösung werden diese durch  $\text{CO}$ -Übertragung und oxidative  $\text{P-C}$ -Addition zu den phosphido-verbrückten Derivaten  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  (3:  $\text{M} = \text{Mo}$ ; 4:  $\text{M} = \text{W}$ ) als letztendlich stabilen Verbindungen abgebaut. Die röntgenographisch ermittelten Strukturen von 1 und 2 enthalten  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}$ -Bausteine, die über kurze Metall-Metall-Bindungen ( $\text{Mo-Ir}$  2.579(1),  $\text{W-Ir}$  2.583(1) Å) und zwei asymmetrische  $\text{CO}$ -Brücken an das  $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment geknüpft sind.

#### 1. Einführung

Die Fülle oxidativer Additionsreaktionen, die metallbasische Komplexe des  $d$ -Blocks mit Element-Wasserstoff-Verbindungen eingehen, welche so unterschiedlich polare  $\text{E-H}$ -Bindungen wie etwa  $\text{H-H}$ ,  $\text{B-H}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{Si-H}$ ,  $\text{P-H}$  oder  $\text{S-H}$  einerseits und  $\text{X-H}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ),  $\text{N-H}$  oder  $\text{O-H}$  andererseits enthalten, ist hinreichend dokumentiert [2,3]. Dagegen liegen über entsprechende Reaktionen der Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung bislang nur fragmentarische Kenntnisse vor [4a,4d,5,6]. Wir haben daher begonnen, solche Prozesse systematisch zu studieren und berich-

ten hier über Ergebnisse, welche wir bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens der relativ  $\text{M-H}$ -aciden [7] Molybdän- und Wolframverbindungen  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$  ( $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) = 13.9$ ) und  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$  ( $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) = 16.1$ ) mit Iridiumkomplexen des Vaska-Typs erzielten.

#### 2. Ergebnisse

##### 2.1. Präparative und spektroskopische Befunde

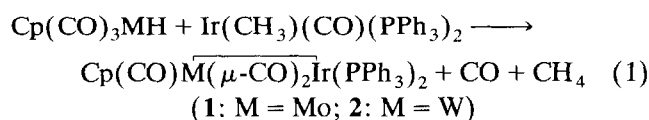
Der Chloroiridium-Komplex  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  ließ sich mit den Hydridoverbindungen  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in THF weder bei Raumtemperatur noch bei  $65^\circ\text{C}$  zur Reaktion bringen. Aus Ansätzen in siedendem Toluol wurden neben den unveränderten Ausgangskomplexen lediglich geringe Mengen der zweiker-

Correspondence to: Professor Dr. L. Dahlenburg.

\* XXX. Mitteilung siehe Lit. 1.

nigen Spezies  $\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{W}$ ) sowie des sich in Gegenwart eingeschleppter  $\text{O}_2$ -Spuren in Lösung sehr leicht bildenden Disauerstoff-Adduktes  $\text{IrCl}(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  isoliert.

Dagegen setzen sich die beiden Hydridokomplexe mit dem von uns schon vor längerer Zeit synthetisierten Methylderivat  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  [8] in glatter Reaktion zu Mo-Ir- und W-Ir-verknüpften heterobimetallischen Produkten um: Mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$  entsteht in THF bei Raumtemperatur unter Gasentwicklung  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (**1**) welches nach 30 min in Ausbeuten zwischen 20 und 30% isoliert werden kann;  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$  reagiert langsamer und liefert nach Reaktionszeiten von 12–24 h mit Ausbeuten bis zu 50% das zu **1** homologe Produkt,  $\text{Cp}(\text{CO})\text{W}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (**2**) (Gl. (1)).



Die Verbindungen **1** und **2** werden als dunkelbraune Feststoffe erhalten, die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  gut löslich, gegen Halogenierungsreaktionen aber nur begrenzt stabil sind. In Benzol, Toluol und THF lösen sich beide Komplexe mäßig, sind darin aber gleichfalls nicht dauerhaft haltbar (vgl. 2.3.); in Aceton ist ihre Löslichkeit gering; in gesättigten Kohlenwasserstoffen sind sie nicht mehr löslich. Während sich Lösungen von **1** und **2** als stark luftempfindlich erwiesen, konnten kristalline Proben an Luft unzersetzt gehandhabt werden. Folgende spektroskopische Daten sind charakteristisch: **1**; IR (KBr): 1719sst, 1750st und 1868sst  $\text{cm}^{-1}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1735sst,br und 1890st,br  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{Cp}) = 5.2$  (s); **2**; IR (KBr): 1717sst, 1752st und 1875sst  $\text{cm}^{-1}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1710sst,br und 1870st,br  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta(\text{Cp}) = 5.3$  (s);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.10$  (s).

## 2.2. Röntgenstrukturanalysen

Die gemäß Gl. (1) gebildeten Produkte gehören zu einer im Verlauf der letzten Jahre bekannt gewordenen, recht umfangreichen Familie heterobimetallischer

Molybdän- und Wolframkomplexe  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{M}'\text{L}_2$ , in denen der Baustein  $\text{M}'\text{L}_2$  bislang durch die Fragmente  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$  [9a,9c,9e,9f,10],  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$  [9d,9e] und  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$  [9b,9c,9e] belegt ist. Die in diesem Zusammenhang unmittelbar interessierenden homologen Rhodiumverbindungen  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Cp}(\text{CO})\text{W}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$  wurden durch Salzeliminierung zwischen  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  und den Carbonylmetallaten  $\text{Na}[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) erhalten [9a,9c]. Das heterobimetallische W-Rh-Derivat entstand anstelle erwarteter alkylidenverbrückter Zweikern-Verbindungen auch bei Versuchen, die Rh-H-Bindung von  $\text{RhH}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) an das Carbin-Fragment von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CMe}$  zu addieren [10].

In der Reihe der bislang bekannten heterobimetallischen Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{M}'(\text{PPh}_3)_2$  sind die Derivate **1** und **2** mit ihren Mo-Rh-, W-Rh-, W-Ni- und W-Cu-verknüpften Analoga kristallchemisch isotyp; sie besitzen bei gleicher Raumgruppe ähnliche Gitterabmessungen (Tab. 1). Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von **1** und **2** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Abbildung 1 und Abb. 2 zeigen die jeweiligen Molekülmodelle.

Beiden Molekülen liegen "butterfly"-artige  $\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}$ -Gerüste mit Metall-Metall-Bindungen (s.u.) und asymmetrischen CO-Brücken zugrunde. Die Winkel Ir-C(1)-O(1), Ir-C(2)-O(2), Mo(W)-C(1)-O(1) und Mo(W)-C(2)-O(2) (Tab. 2) zeigen, daß die verbrückenden Carbonyl-Gruppen vergleichsweise wenig von ihrer ursprünglich linearen Anbindung an das Molybdän- oder Wolframatom abweichen. Der Interplanar-Winkel zwischen den im Molekül **1** durch die Atome Mo, C(1) und Ir sowie Mo, C(2) und Ir aufgespannten Ebenen beträgt  $161.2(5)^\circ$ ; für **2** liegt der entsprechende Diederwinkel bei  $161.4(8)^\circ$ . Eine ganz ähnliche Faltung der bimetalischen zweifach CO-verbrückten Grundgerüste wurde auch an den homologen Mo-Rh- und W-Rh-Derivaten  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$  gefunden [9c,10]. Längs ihrer durch die Kohlenstoffatome der CO-Brücken festgelegten Achsen sind die  $\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}$ -Struktureinheiten von **1** und **2** um  $156.8(4)$  bzw.  $157.1(7)^\circ$  gefaltet. Die Koordi-

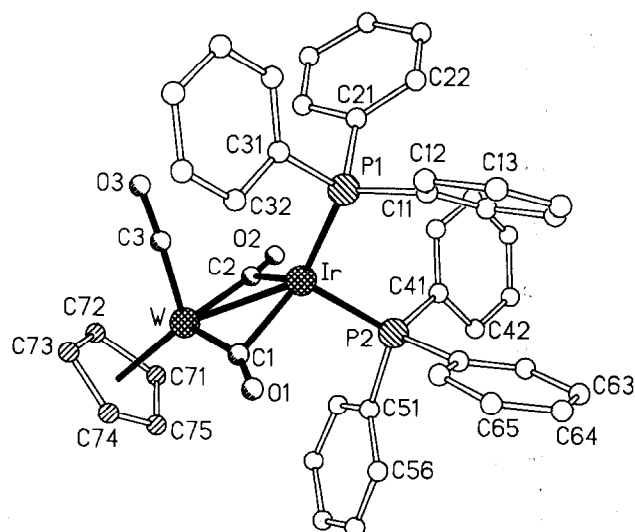
TABELLE 1. Kristallographische Daten isotyper Komplexe des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{M}'(\text{PPh}_3)_2$  (jeweils Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ )

M	M'	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	
Mo	Rh	18.102(2)	10.407(1)	20.736(2)	104.99(1)	3773.4	[9c]
Mo	Ir	18.006(1)	10.421(1)	20.786(1)	104.64(1)	3773.6	<b>1</b>
W	Rh	17.997(8)	10.420(3)	20.980(9)	104.19(3)	3801	[10]
W	Ir	17.960(1)	10.405(2)	20.808(6)	104.63(1)	3762.4	<b>2</b>
W	Ni	17.873(9)	10.156(6)	21.249(7)	105.05(3)	3725	[9e]
W	Cu	17.991(3)	10.098(2)	21.608(2)	105.66(1)	3779.7	[9c]

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 1 und 2

1		2	
Ir–Mo	2.579(1)	Ir–W	2.583(1)
Ir–P(1)	2.297(2)	Ir–P(1)	2.288(4)
Ir–P(2)	2.244(2)	Ir–P(2)	2.233(4)
Ir–C(1)	2.095(8)	Ir–C(1)	2.088(15)
Ir–C(2)	2.165(9)	Ir–C(2)	2.160(15)
Mo–C(1)	2.020(8)	W–C(1)	2.008(14)
Mo–C(2)	1.981(10)	W–C(2)	1.986(16)
Mo–C(3)	1.879(11)	W–C(3)	1.829(18)
Mo–Cp <sup>a</sup>	2.008	W–Cp <sup>a</sup>	2.006
C(1)–O(1)	1.173(10)	C(1)–O(1)	1.20(2)
C(2)–O(2)	1.176(12)	C(2)–O(2)	1.22(2)
C(3)–O(3)	1.184(13)	C(3)–O(3)	1.25(2)
P(1)–Ir–P(2)	102.6(1)	P(1)–Ir–P(2)	102.7(1)
Mo–Ir–P(1)	135.0(1)	W–Ir–P(1)	134.8(1)
Mo–Ir–P(2)	122.4(1)	W–Ir–P(2)	122.5(1)
C(1)–Ir–P(1)	119.3(3)	C(1)–Ir–P(1)	118.9(5)
C(2)–Ir–P(1)	127.5(3)	C(2)–Ir–P(1)	127.8(5)
C(1)–Ir–P(2)	107.2(3)	C(1)–Ir–P(2)	108.1(5)
C(2)–Ir–P(2)	101.4(3)	C(2)–Ir–P(2)	100.9(4)
C(1)–Ir–C(2)	96.5(3)	C(1)–Ir–C(2)	96.3(6)
Ir–Mo–C(3)	79.2(3)	Ir–W–C(3)	82.3(5)
C(1)–Mo–C(2)	105.2(3)	C(1)–W–C(2)	104.8(6)
C(1)–Mo–C(3)	94.2(4)	C(1)–W–C(3)	94.9(7)
C(2)–Mo–C(3)	87.7(4)	C(2)–W–C(3)	90.7(7)
Ir–Mo–Cp <sup>a</sup>	161.3	Ir–W–Cp <sup>a</sup>	160.4
C(1)–Mo–Cp <sup>a</sup>	121.0	C(1)–W–Cp <sup>a</sup>	120.7
C(2)–Mo–Cp <sup>a</sup>	121.7	C(2)–W–Cp <sup>a</sup>	121.7
C(3)–Mo–Cp <sup>a</sup>	119.5	C(3)–W–Cp <sup>a</sup>	117.3
Ir–C(1)–Mo	77.6(3)	Ir–C(1)–W	78.2(5)
Ir–C(1)–O(1)	123.5(6)	Ir–C(1)–O(1)	123.0(10)
Mo–C(1)–O(1)	158.7(7)	W–C(1)–O(1)	158.7(12)
Ir–C(2)–Mo	76.8(3)	W–C(2)–Ir	77.0(6)
Ir–C(2)–O(2)	120.1(6)	Ir–C(2)–O(2)	120.7(11)
Mo–C(2)–O(2)	163.1(7)	W–C(2)–O(2)	162.3(12)
Mo–C(3)–O(3)	170.9(8)	W–C(3)–O(3)	174.1(12)

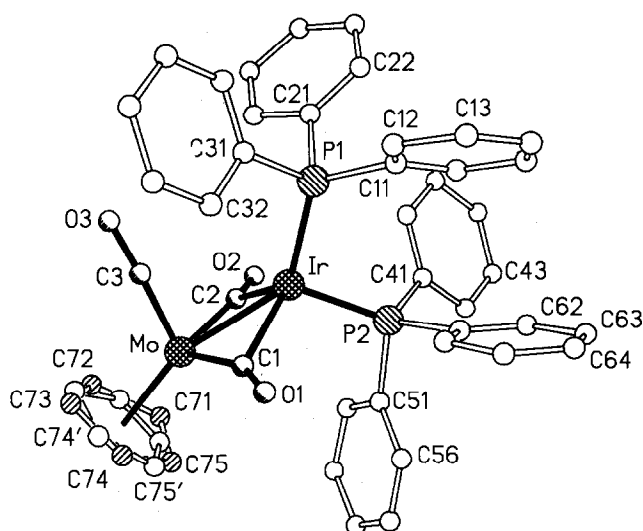
<sup>a</sup> "Cp": Schwerpunkt der Fünfring-Kohlenstoffatome.

Abb. 2. Molekülmodell von Cp(CO)W(μ-CO)<sub>2</sub>Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2).

nationsebene "P(1), Ir, P(2)" steht mit 85.0(3)° (Komplex 1) bzw. 84.2(4)° (Komplex 2) zu der durch das Ir-Atom und die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) definierten Ebene weitgehend senkrecht\*. Gleiches gilt für die Ausrichtung der durch die Schwerpunkte der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe, durch das Mo- bzw. W-Atom sowie durch das Atom C(3) des terminalen CO-Liganden festgelegten Ebene relativ zu den Ebenen "C(1), Mo, C(2)" (94.0(4)°) bzw. "C(1), W, C(2)" (92.5(7)°).

Für CO-verbrückte Mo–Ir-Bindungen des formalen Bindungsgrades Eins wurden bislang Metall–Metall-Abstände von 2.835(2) und 2.841(2) Å gemessen; ohne gleichzeitige Gegenwart eines Brückenliganden strecken sich solche Bindungslängen auf 2.902(2) Å [4d]. Vergleichbare W–Ir-Einfachbindungsabstände bewegen sich zwischen 2.781(1) und 2.867(1) Å für nicht überbrückte Bindungen [4b,4c,12,13]; bei zusätzlicher Verbrückung können sich die beiden Atome auf Entfernungen von 2.665(2) [14] bis 2.698(1) Å [12] annähern. Demgegenüber sind die in 1 und 2 vorliegenden Metall–Metall-Bindungen mit Längen von 2.579(1) Å für Mo–Ir und 2.583(1) Å für W–Ir dramatisch verkürzt; es handelt sich bei ihnen um die kürzesten Abstände, die zwischen diesen Metallatomen bislang überhaupt gemessen wurden. Die Kürze dieser Bindungen ist allerdings nicht unerwartet, da in den

\* Diese Orientierung des Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bausteins relativ zu den Cp(CO)M(CO)<sub>2</sub>-Fragmenten im Kristall einerseits und die an Lösungen von 2 NMR-spektroskopisch zugate tretende Isochronie der beiden Phosphorkerne andererseits sind nur bei Annahme gerüstflexibler Moleküle (vgl. [9f]) miteinander vereinbar. Über entsprechende Untersuchungen zur inneren Dynamik und auch zur Reaktivität von 2, die Gegenstand aktueller Arbeiten sind [11], wird gesondert berichtet.

Abb. 1. Molekülmodell von Cp(CO)Mo(μ-CO)<sub>2</sub>Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1).

Komplexen **1** und **2** die  $d^6$ -Donatoren  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]^-$  den Bedarf des Vierelektronen- $\sigma, \pi$ -Akzeptors  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2]^+$  über die Carbonyl-C-Atome und das Molybdän- bzw. Wolframzentrum im Sinne der Ausbildung formaler Doppelbindungen befriedigen können [15]. Dies zeigen auch die an den Rh-Homologen von **1** und **2** gemessenen Mo–Rh- und W–Rh-Abstände, die mit 2.588(1) Å [9c] bzw. 2.587(1) Å [10] gleichfalls bemerkenswert kurz ausfallen, sowie die Ergebnisse einer EHMO-Analyse des Modell-Komplexes  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PH}_3)_2$  [9e].

### 2.3. Folgeprodukte

Wie bereits erwähnt (s. 2.1.), sind Lösungen von **1** und **2** auch in weitgehend inerten Solvenzien wie Toluol oder THF nicht unbegrenzt stabil. So schied sich bei Raumtemperatur aus Lösungen des Mo–Ir-Komplexes **1** in THF innerhalb eines Tages ein oranges Folgeprodukt ab, welches mit wechselnden Mengen THF behaftet war, durch Vergleich seiner spektroskopischen Eigenschaften mit denen des (di-*p*-tolyl)phosphido-verbrückten Mo–Ir-Komplexes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-Ar}_2\text{-P})\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})_2(\text{PAr}_3)$  (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4) [6] aber sicher als  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  (**3**) zu identifizieren war. **3**; IR (KBr): 1805sst, 1890sst, 1960sst und 2020schw cm<sup>-1</sup>; IR (THF): 1820st, 1902sst, 1975sst und 2035schw cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{Cp}) = 4.8$  (s); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{PPh}_3) = -4.45$ ,  $\delta(\mu\text{-PPh}_2) = 89.93$  (je d;  $J(\text{PP}) = 19.5$  Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{Cp}) = 91.1$  (s),  $\delta(\text{Ir-C}_{\text{ph}}) = 141.1$  (dd;  $J(\text{PC}) = 28.2$  und 66.7 Hz);  $\delta(\text{Ir-CO}) = 181.3$  (virt.t;  $N = 16.2$  Hz) und 182.9 (m);  $\delta(\text{Mo-CO}) = 240.7$  (s) und 243.0 (d;  $J(\text{PC}) = 29.0$  Hz).

Der Abbau des gelösten W–Ir-Komplexes **2** erfolgt sehr viel langsamer und ergibt erst nach etwa einer Woche bei Raumtemperatur das Folgeprodukt  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  (**4**), allerdings selbst dann stets im Gemisch mit größeren Mengen der ursprünglichen Verbindung  $\text{Cp}(\text{CO})\text{W}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$ . Spektroskopische Daten von **4**; IR (KBr): 1795sst, 1885sst, 1960sst und 2019schw cm<sup>-1</sup>; IR (THF): 1805m, 1892st und 1970st cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{Cp}) = 4.9$  (s); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{PPh}_3) = -16.00$  (d;  $J(\text{PP}) = 21.9$  Hz),  $\delta(\mu\text{-PPh}_2) = 54.02$  (d mit <sup>183</sup>W-Satelliten;  $J(\text{WP}) = 264$  Hz).

### 3. Diskussion

Die Umsetzung von  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  mit den Hydridomolybdän- und wolframkomplexen  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{-MH}$  führt zu heterobimetallischen Derivaten der Zusammensetzung  $\text{Cp}(\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (**1**: M = Mo; **2**: M = W) als ersten isolierbaren Produkten,

welche in Lösung unter CO-Übertragung und oxidativer P–C-Spaltung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (**1**  $\gg$  **2**) zu stabileren Folgeprodukten des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  (**3**: M = Mo; **4**: M = W) abreagieren. Während unserer laufenden Untersuchungen war von anderer Seite [6] berichtet worden, daß im eng verwandten Reaktionssystem  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}/\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_3]_2/\text{Toluol}$  die zu **3** und **4** analogen phosphido-verbrückten bimetalischen Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-Ar}_2\text{P})\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})_2(\text{PAr}_3)$  (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4) ohne weitere isolierbare Zwischenprodukte direkt entstehen. Als Weg zu diesen Verbindungen wurde eine Umlagerung vermuteter instabiler Primärprodukte mit 16e-konfiguriertem Iridium,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-Ir}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_2$ , in die wegen ihrer 18e-Konfiguration an jedem der beiden Metallzentren günstigeren Aryl( $\mu$ -phosphido)-Komplexe angenommen [6]. Unserer Resultate zeigen demgegenüber, daß Verbindungen des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-Ir}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_2$ , die zweifelsohne gedanklich plausible Zwischenstufen repräsentieren, für die Bildung der beobachteten Endprodukte nicht notwendigerweise eine Rolle spielen. In diesem Zusammenhang ist auch bemerkenswert, daß die Addition von CO an den W–Rh-Komplex  $\text{Cp}(\text{CO})\text{-W}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$  (über  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{-W-Rh}(\text{CO})\text{-}(\text{PPh}_3)_2$ ?) zur Spaltung der Wolfram–Rhodium-Bindung, nicht aber zu  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  führt [9e].

Zweikernige  $\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}$ -Grundgerüste mit außerordentlich kurzen Metall–Metall-Bindungen sind das hervorstechende strukturchemische Merkmal der Verbindungen **1** und **2**. Offensichtlich wird der bimetalliche oder mehrkernige Aufbau von Komplexen der Bruttozusammensetzung  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MIRL}_2]_n$  mit M = Mo oder W in hohem Maße von der Art der Liganden L am Iridiumatom mitbestimmt: während für L = PPh<sub>3</sub> (Verbindungen **1** und **2**) der Aggregationsgrad  $n = 1$  beobachtet wird, weist der mit **2** isoelektronische Cluster  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WIr}(\text{CO})_2]_n$  entsprechend  $n = 2$  ein tetrametallisch-tetraedrisches W<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>-Grundgerüst auf [4a,4c].

### 4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft in trockenen Lösemitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf Gitterspektrometern der Fabrikate Perkin–Elmer 580 B und Zeiss IMR 16 aufgenommen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen standen die JEOL-Geräte JNM-PMX 60 (60 MHz bei <sup>1</sup>H), FT-JNM-GX 270 und FT-JNM-EX 270 (67.70 bei <sup>13</sup>C und 109.37 MHz bei <sup>31</sup>P) zur Verfügung. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Verschiebungen wurden relativ zu einem internen TMS-Standard ermittelt. Zur Referenzierung

der  $^{31}\text{P}$ -Spektren diente  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard. Positive  $\delta$ -Werte zeigen Tieffeldverschiebungen an.

#### 4.1. $\text{Cp}(\text{CO})\overline{\text{W}(\mu\text{-CO})_2}\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$ (2)

Eine Lösung von 1.10 g (1.45 mmol)  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})\text{-}(\text{PPh}_3)_2$  [8] wurde mit einem Überschuß an  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{-}(\text{WH})$  (1.1 g, 3.29 mmol) in 20 ml THF 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der dabei gebildete Komplex 2 durch Zugabe von 50 ml Hexan als Rohprodukt isoliert, nach Waschen mit Hexan in möglichst wenig THF wiederaufgelöst und erneut mit Hexan gefällt. Ausb.: 0.60 g (38%). Gef.: C, 50.19; H, 3.35.  $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{IrO}_3\text{P}_2\text{W}$  (1049.78) ber.: C, 50.34; H, 3.36%.

Die Darstellung von  $\text{Cp}(\text{CO})\overline{\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2}\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (1) erfolgte mit 27% Ausbeute auf analogem Wege aus

TABELLE 3. Kristallstrukturdaten

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{IrMoO}_3\text{P}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{IrO}_3\text{P}_2\text{W}$
$M_r$	961.87	1049.78
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	18.0057(7) <sup>a</sup>	17.960(1) <sup>b</sup>
$b$ (Å)	10.4213(5) <sup>a</sup>	10.405(2) <sup>b</sup>
$c$ (Å)	20.7855(7) <sup>a</sup>	20.808(6) <sup>b</sup>
$\beta$ (°)	104.641(3) <sup>a</sup>	104.63(1) <sup>b</sup>
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3773.6(3)	3762.4(13)
Moleküle je Zelle	4	4
Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	1.693	1.853
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	39.6	67.6
Datensammlung		$\omega$ -scan
Streubereich		$6.0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Anzahl der Reflexe:		
- gesammelt	6425	6600
- symmetrieunabhängig	6235 ( $R_{\text{int}} = 0.016$ )	6235 ( $R_{\text{int}} = 0.030$ )
- signifikant ( $F_0 > 4\sigma$ )	4536	3754
Korrekturen:		LP- [17] und empirische Absorptionskorrekturen [18]
Lösung [19]	Pattersonsynthese	Direktmethoden
Verfeinerung [20]	Vollmatrix; anisotrope Temperaturfaktoren bei 1 nur für Ir, Mo, P, O und Carbonyl-C, bei 2 auch für Cp-C; Berücksichtigung der Cp-Rotation von 1 durch isotrope Verfeinerung teilbesetzter Atomlagen (Tab. 4); H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen fixiert	
Gewichtung		$w^{-1} = \sigma^2(F_0)$
Reflex/Parameter-Verh.	16.3/1	13.4/1
$R$ -Werte $R, R_g$ [18]	0.046, 0.030	0.059, 0.040
Restelektronendichte nahe der Schweratome	max. +1.1 min. -1.2	max. +1.5 min. -1.9
(e Å <sup>-3</sup> )		

<sup>a</sup> Bestimmt mit Hilfe von 77 auf dem Diffraktometer zentrierten Reflexen ( $22^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ ). <sup>b</sup> Bestimmt mit Hilfe von 36 auf dem Diffraktometer zentrierten Reflexen ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$ ) [16].

TABELLE 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}^a$  ( $\times 10^3$ ) von  $\text{Cp}(\text{CO})\overline{\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2}\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (1)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Ir	2802(1)	-62(1)	-1545(1)	20(1)
Mo	3914(1)	1448(1)	-990(1)	33(1)
P(1)	1810(1)	-1023(2)	-1216(1)	25(1)
P(2)	2614(1)	-734(2)	-2600(1)	26(1)
C(1)	2868(5)	1944(8)	-1555(5)	35(4)
O(1)	2374(3)	2602(6)	-1858(4)	60(3)
C(2)	4019(5)	-406(9)	-1161(5)	47(4)
O(2)	4274(3)	-1434(7)	-1200(4)	71(3)
C(3)	3549(5)	976(10)	-253(5)	49(4)
O(3)	3419(4)	714(7)	262(4)	79(4)
C(11)	858(4)	-1292(8)	-1786(4)	26(2)
C(12)	222(5)	-651(8)	-1683(5)	42(3)
C(13)	-512(5)	-803(9)	-2160(5)	54(3)
C(14)	-546(5)	-1592(9)	-2690(5)	53(3)
C(15)	74(5)	-2239(9)	-2794(5)	50(3)
C(16)	798(4)	-2091(8)	-2326(4)	36(2)
C(21)	2102(4)	-2572(8)	-836(4)	25(2)
C(22)	1678(5)	-3705(9)	-1000(4)	46(3)
C(23)	1957(5)	-4880(12)	-717(5)	61(3)
C(24)	2648(5)	-4948(11)	-256(4)	54(3)
C(25)	3065(5)	-3814(10)	-70(5)	54(3)
C(26)	2801(4)	-2644(9)	-374(4)	38(2)
C(31)	1571(4)	-149(8)	-535(4)	30(2)
C(32)	1553(5)	1177(9)	-550(5)	51(3)
C(33)	1332(5)	1874(11)	-40(6)	67(3)
C(34)	1153(6)	1228(12)	469(6)	80(4)
C(35)	1140(6)	-95(13)	469(6)	87(4)
C(36)	1352(5)	-778(10)	-39(5)	60(3)
C(41)	2854(4)	-2399(9)	-2718(4)	35(2)
C(42)	3031(5)	-2792(9)	-3309(5)	49(3)
C(43)	3133(5)	-4126(10)	-3400(5)	63(3)
C(44)	3048(5)	-4993(12)	-2934(5)	67(3)
C(45)	2885(5)	-4627(11)	-2358(5)	69(3)
C(46)	2793(4)	-3282(9)	-2240(5)	42(3)
C(51)	3273(4)	168(10)	-2980(4)	40(2)
C(52)	4033(5)	-106(10)	-2784(5)	59(3)
C(53)	4593(6)	679(11)	-3026(5)	82(4)
C(54)	4261(6)	1626(11)	-3474(5)	78(4)
C(55)	3528(7)	1898(12)	-3658(6)	87(4)
C(56)	2995(6)	1146(10)	-3427(5)	67(3)
C(61)	1693(4)	-461(8)	-3183(4)	29(2)
C(62)	1431(5)	-1229(10)	-3731(5)	52(3)
C(63)	691(6)	-985(10)	-4181(5)	65(3)
C(64)	267(5)	55(11)	-4062(5)	56(3)
C(65)	539(5)	828(9)	-3521(5)	50(3)
C(66)	1247(4)	540(8)	-3063(4)	38(2)
C(71) <sup>b</sup>	5146(11)	1738(19)	-1061(14)	51(6)
C(72) <sup>b</sup>	5117(12)	2053(22)	-405(10)	49(6)
C(73) <sup>b</sup>	4667(14)	3134(24)	-355(11)	55(7)
C(74) <sup>b</sup>	4405(11)	3527(20)	-1026(14)	49(6)
C(75) <sup>b</sup>	4707(14)	2717(24)	-1443(9)	46(5)
C(71') <sup>b</sup>	5012(14)	2154(28)	-1302(12)	38(6)
C(72') <sup>b</sup>	5238(12)	1817(21)	-626(16)	31(6)
C(73') <sup>b</sup>	4882(14)	2695(29)	-287(10)	31(6)
C(74') <sup>b</sup>	4416(15)	3541(25)	-750(17)	54(9)
C(75') <sup>b</sup>	4493(13)	3185(28)	-1385(12)	36(6)

<sup>a</sup> Berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors. <sup>b</sup> Fehlgeordnete Cp-Atome mit Besetzungsfaktoren von 0.5626 für C(71)–C(75) und 0.4374 für C(71')–C(75').

0.50 g (0.66 mmol)  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und 0.40 g (1.63 mmol)  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$  in 20 ml THF. Wegen der schnell ablaufenden Folgereaktion von **1** zu  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  (**3**) durfte hier nur

TABELLE 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{\text{äq}}^a$  ( $\times 10^3$ ) von  $\text{Cp}(\text{CO})\text{W}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  (**2**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Ir	2195(1)	-81(1)	1541(1)	19(1)
W	1078(1)	1429(1)	979(1)	29(1)
P(1)	3189(2)	-1033(3)	1216(2)	23(1)
P(2)	2375(2)	-755(4)	2588(2)	28(2)
C(1)	2123(8)	1922(14)	1537(8)	33(6)
O(1)	2631(6)	2597(9)	1844(6)	53(5)
C(2)	977(9)	-428(16)	1160(8)	36(7)
O(2)	709(6)	-1492(12)	1194(6)	65(6)
C(3)	1411(8)	1048(15)	241(8)	41(7)
O(3)	1573(7)	736(12)	-290(6)	72(6)
C(11)	4134(7)	-1309(14)	1781(7)	28(4)
C(12)	4794(9)	-690(15)	1696(9)	53(5)
C(13)	5517(9)	-819(16)	2153(9)	52(5)
C(14)	5565(9)	-1601(16)	2693(9)	54(5)
C(15)	4920(9)	-2207(16)	2770(8)	51(5)
C(16)	4195(8)	-2069(14)	2342(7)	31(4)
C(21)	2898(8)	-2615(13)	847(7)	24(4)
C(22)	3330(9)	-3735(16)	1030(8)	50(5)
C(23)	3044(9)	-4906(19)	728(8)	59(5)
C(24)	2363(8)	-4945(17)	257(8)	48(5)
C(25)	1928(9)	-3862(16)	70(8)	47(5)
C(26)	2208(8)	-2682(15)	375(7)	39(4)
C(31)	3428(7)	-136(14)	542(7)	28(4)
C(32)	3441(8)	1189(15)	543(8)	46(5)
C(33)	3628(9)	1845(18)	30(9)	65(6)
C(34)	3866(10)	1249(19)	-453(10)	71(6)
C(35)	3852(9)	-77(20)	-476(9)	72(6)
C(36)	3633(8)	-773(16)	33(8)	52(5)
C(41)	2147(8)	-2430(13)	2727(7)	26(4)
C(42)	1957(8)	-2844(16)	3304(8)	42(4)
C(43)	1872(9)	-4124(17)	3418(10)	63(6)
C(44)	1964(8)	-4971(19)	2921(9)	56(5)
C(45)	2131(9)	-4623(18)	2330(9)	65(6)
C(46)	2218(7)	-3319(15)	2254(8)	37(4)
C(51)	1719(7)	136(15)	2976(7)	30(4)
C(52)	949(9)	-145(17)	2755(8)	54(5)
C(53)	384(11)	629(19)	3010(10)	84(7)
C(54)	698(12)	1558(20)	3449(10)	80(6)
C(55)	1411(10)	1861(18)	3645(9)	70(6)
C(56)	1966(10)	1151(17)	3417(9)	61(5)
C(61)	3303(8)	-481(14)	3185(8)	32(4)
C(62)	3577(9)	-1250(16)	3743(8)	50(5)
C(63)	4297(9)	-979(17)	4159(9)	57(5)
C(64)	4730(9)	62(18)	4064(8)	54(5)
C(65)	4456(9)	825(16)	3508(8)	47(5)
C(66)	3743(8)	573(14)	3075(7)	32(4)
C(71)	198(18)	2826(36)	325(12)	98(14)
C(72)	-215(11)	1890(26)	514(20)	97(16)
C(73)	-61(16)	1942(37)	1195(20)	106(17)
C(74)	416(15)	2977(34)	1418(16)	96(15)
C(75)	584(12)	3561(22)	874(25)	107(17)

<sup>a</sup> Berechnet aus ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

aber kürzere Zeit (30 min bis maximal 4.5 h) gerührt werden. Allerdings enthielten auch die unter diesen Bedingungen isolierten Präparate der Verbindung **1** stets geringe Mengen ihres Abbauproduktes **3**.

#### 4.2. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-Ph}_2\text{P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**)

Zur gezielten Darstellung von **3** wurden 0.1 g **1** in 5 ml THF gelöst und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Hexan wurde filtriert, im Vakuum zur Trockne eingengt und der orangegelbe Rückstand spektroskopisch als Komplex **3** identifiziert. Alternativ beließ man eine Lösung von 1.80 g (2.37 mmol)  $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und 0.60 g (2.44 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$  in 50 ml THF 72 h bei Raumtemp. wobei **3** als oranges THF-Addukt auskristallisierte. Ausb.: 1.43 g (57%). Gef.: C, 55.17; H, 4.42.  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{IrMoO}_4\text{P}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (1061.98) ber.: C, 55.42; H, 4.08%.

#### 4.3. Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**

Die kristallographischen Messungen wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer der Firma Huber bei Raumtemperatur unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator;  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die verwendeten Einkristalle von **1** und **2** wurden aus THF/Hexan-Mischungen gezüchtet. Gang und Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 3 bis 5 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein/Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57187, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise unterstützt. Die Firma Degussa förderte durch eine großzügige Edelmetall-Spende. Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danken wir für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln, Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für die Ermöglichung der Kernresonanzuntersuchungen.

#### Literatur

- 1 L. Dahlenburg und C. Prengel, *Inorg. Chim. Acta*, 122 (1986) 55.
- 2 J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2nd ed., University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, Table 5.1.
- 3 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley-Interscience, New York, 1988, Table 27-1.
- 4 (a) J.R. Shapley, S.J. Hardwick, D.S. Foose, G.D. Stucky, M.R. Churchill, C. Bueno und J.P. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7383; (b) M.R. Churchill und J.P. Hutchinson, *Inorg.*

- Chem.*, 20 (1981) 4112; (c) M.R. Churchill, C. Bueno und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1359; (d) M.R. Churchill, Y.-L. Li, J.R. Shapley, D.S. Foose und W.S. Uchiyama, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 121.
- 5 (a) C.P. Casey, E.W. Rutter, Jr. und K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6886; (b) C.P. Casey und E.W. Rutter, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8917; (c) C.P. Casey und G.T. Whiteker, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 876; (d) C.P. Casey und E.W. Rutter, Jr., *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2333.
- 6 J.M. McFarland, M.R. Churchill, R.F. See, C.H. Lake und J.D. Atwood, *Organometallics*, 10 (1991) 3530.
- 7 E.J. Moore, J.M. Sullivan und J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2257.
- 8 (a) L. Dahlenburg und R. Nast, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) C49; (b) L. Dahlenburg, F. Mirzaei und A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 310.
- 9 (a) L. Carlton, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und P.N. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1001; (b) L. Carlton, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und P.N. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 216; (c) L. Carlton, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und P.N. Preston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1693; (d) L. Carlton, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und P.N. Preston, *Organometallics*, 4 (1985) 1138; (e) L. Carlton, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und P.N. Lindsell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2741; (f) W.E. Lindsell und P.J. Tomb, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 245.
- 10 S.V. Hoskins, A.P. James, J.C. Jeffery und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1709.
- 11 E. Halsch, *Arbeiten zur Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, im Fortgang.
- 12 J.C. Jeffery, M.A. Ruiz und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1131.
- 13 M.R. Churchill und L.V. Biondi, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 73.
- 14 M.R. Churchill und L.V. Biondi, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 265.
- 15 P. Hofmann und H.R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 810; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 837.
- 16 HUB 5.5 – Steuer- und Rechenprogramm für Vierkreis-Diffraktometer: M. Gomm, Universität Erlangen, 1991.
- 17 DIRC – Programm zur Aufbereitung von Diffraktometer-Rohdaten: A. Wolski, Universität Erlangen, 1991.
- 18 DIFABS – Program for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects: N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 19 SHELXS-86 – Program for Crystal Structure Solution: G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986.
- 20 SHELX-76 – Program for Crystal Structure Determination: G.M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976.