

JOM 23919

Tripeldecker-Komplexe

X *. Der Boratabenzol-Ring als Brückenligand in Tripeldeckerkomplexen. Synthese und Struktur von $[(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})(\text{RuCp}^*)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und Übertragung eines Boratabenzol-Rings von einem RuCp^* -Fragment auf ein RhCp^{*+} -Fragment **

G.E. Herberich, U. Englert und D. Pubanz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-52056 Aachen (Germany)

(Eingegangen den 7. Juni 1993)

Abstract

Stacking reactions of $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})$ with metallo-electrophiles have been used to produce the first tripledecker complexes with a bridging boratabenzene ligand. $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BNMe}_2)$ (**2**) is formed from $(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4$ and $[\text{Li}(\text{TMEDA})]\text{C}_5\text{H}_5\text{BNMe}_2$. Reaction of **2** with methanol gives $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BOMe})$ (**3**), which, on treatment with LiMe , produces $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})$ (**1**). The ruthenium-electrophile obtained from $(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4$ and AgCF_3SO_3 in acetone reacts at room temperature with **1** to give the tripledecker complex $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})(\text{RuCp}^*)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$). The structure of $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ has been determined by X-ray structural analysis. The rhodium-electrophile $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OCMe}_2)_3]^{2+}$ (5^{2+}) readily reacts with **1** in acetone below 20°C to form a labile tripledecker dication $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})(\text{RuCp}^*)(\text{RhCp}^*)]^{2+}$ (6^{2+}). Nucleophilic degradation of 6^{2+} with naphthalene in acetone gives rise to a boratabenzene transfer reaction and formation of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})]^+$ (7^+) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (9^+). Degradation in neat acetone produces 4^+ , 7^+ and 5^{2+} in a 1/1/1 ratio.

Zusammenfassung

Aufstockungsreaktionen von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})$ mit metallhaltigen Elektrophilen liefern die ersten Tripeldeckerkomplexe mit einem verbrückenden Boratabenzol-Liganden. $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BNMe}_2)$ (**2**) entsteht aus $(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4$ und $[\text{Li}(\text{TMEDA})]\text{C}_5\text{H}_5\text{BNMe}_2$. Die Reaktion von **2** mit Methanol ergibt die Verbindung $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BOMe})$ (**3**), deren Umsetzung mit LiMe zu $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})$ (**1**) führt. Das aus $(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4$ und AgCF_3SO_3 in Aceton *in situ* erzeugte Ruthenium-Elektrophil reagiert bei Raumtemperatur mit **1** zu dem Tripeldeckerkomplex $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})(\text{RuCp}^*)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$). Die Struktur von $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Das Rhodium-Elektrophil $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OCMe}_2)_3]^{2+}$ (5^{2+}) reagiert rasch mit **1** in Aceton bereits unterhalb 20°C zu dem labilen Tripeldecker-Dikation $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})(\text{RuCp}^*)(\text{RhCp}^*)]^{2+}$ (6^{2+}). Nucleophiler Abbau von 6^{2+} mit Naphthalin in Aceton bewirkt einen Boratabenzol-Transfer unter Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})]^+$ (7^+) und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (9^+). Die Umsetzung von 6^{2+} in reinem Aceton liefert 4^+ , 7^+ und 5^{2+} im Verhältnis 1/1/1.

Correspondence to: Prof. Dr. G.E. Herberich.

* IX. Mitteilung, siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst-Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

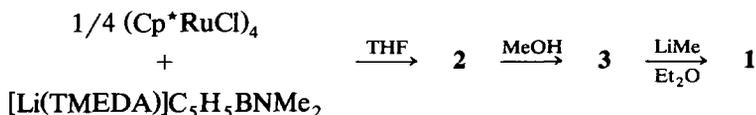
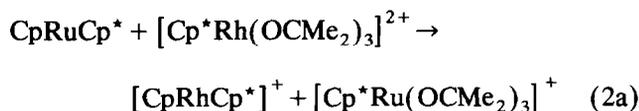
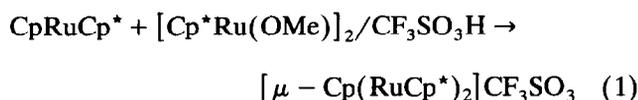
1. Einleitung

Unter den Liganden, die verbrückend in Tripeldeckerkomplexen fungieren können, sind die Bor-Kohlen-

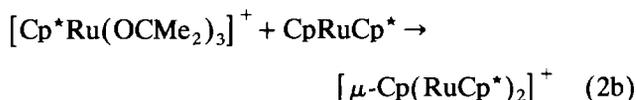
stoff-Ringliganden eine große und wichtige Gruppe. Tripeldeckerkomplexe sind von 1*H*-Borol [2] und vom 1,3-Diborolenyl-Liganden [3], von den zwei isomeren Systemen 1,2,3- C_2B_3 und 1,2,4- C_2B_3 [4], vom 1,2-Dibora-3,5-cyclohexadien-Ring [5] und vom 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Ring [6] bekannt.

Komplexe mit bifacial koordiniertem Boratabenzol sind bisher nicht dargestellt worden, obwohl Verbindungen mit monofacial gebundenen Boratabenzol-Liganden in den siebziger Jahren in großer Vielfalt synthetisiert worden sind [7]. In dieser Arbeit beschreiben wir die ersten Tripeldecker-Komplexe mit einem zentralen Boratabenzol-Liganden.

In der Chemie der Tripeldeckerkomplexe sind drei Reaktionen eng miteinander verknüpft: Die Bildung von Tripeldeckerkomplexen durch elektrophile Aufstockung von Sandwichkomplexen, der nucleophile Abbau von Tripeldeckerkomplexen und die Ringliganden-Übertragungsreaktion [8]. Dieser Zusammenhang wurde zuerst für Borol-Komplexe entwickelt [8] und in einer jüngsten Arbeit auf die Chemie der Cyclopentadienyl-Komplexe ausgedehnt [1]. Pentamethylruthenocen $CpRuCp^*$ ($Cp^* = C_5Me_5$) bildet mit geeigneten Quellen des Metallo-Elektrophils "[Cp^*Ru]" in Ether [9] den Tripeldecker-Komplex $[\mu-Cp(RuCp^*)_2]^+$ (Gl. (1)) [1]. Nimmt man dagegen das nahe verwandte Rhodium-Elektrophil $[Cp^*Rh(OCMe_2)_3]^{2+}$ [10] in Aceton, so tritt die Übertragung des Cp-Liganden ein; dabei bildet sich $[CpRhCp^*]^+$, und gleichzeitig wird $[Cp^*Ru(OCMe_2)_3]^+$ freigesetzt [1] (Gl. (2a)). Nachfolgend greift dieses Ruthenium-Elektrophil unverbrauchtes Ruthenocen an und liefert ein Äquivalent des " $RuRu^+$ "-Tripeldeckerkations (Gl. (2b)) [1]. Die verwendeten Metallo-Elektrophile sind oft nicht gut charakterisiert. Während z.B. $[Cp^*Ru(NCMe)_3]^+$ als PF_6^- -Salz isoliert werden kann [11], ist die Anzahl der weniger fest gebundenen Hilfsliganden in $[Cp^*Ru(OCMe_2)_3]^+$ nur angenommen [1].



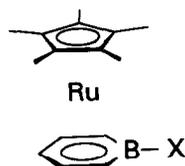
Schema 1.



Auf der Basis der bisherigen Kenntnisse beschlossen wir, die Reaktionen von $Cp^*Ru(C_5H_5BMe)$ mit Metallo-Elektrophilen $[Cp^*Ru(solv)_3]^+$ und $[Cp^*Rh(solv)_3]^{2+}$ (solv = MeCN, Me_2CO u.a.) zu untersuchen.

2. Präparative Ergebnisse

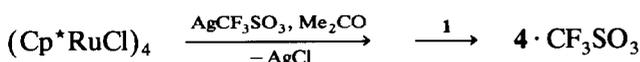
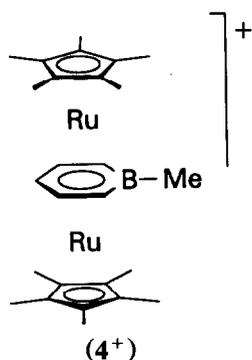
Die Synthese des als Ausgangsmaterial benötigten Sandwichkomplexes $Cp^*Ru(C_5H_5BMe)$ (1) ist in Schema 1 zusammengefaßt. Zunächst wurde $(Cp^*RuCl)_4$ [12] mit dem gut zugänglichen Boratabenzol-Salz $[Li(TMEDA)]C_5H_5BNMe_2$ [13] zum hellockerfarbenen Dimethylamino-Derivat $Cp^*Ru(C_5H_5BNMe_2)$ (2) umgesetzt. Bei der nachfolgenden Substitution der Dimethylamino-Gruppe konnte man sich früherer Erfahrungen mit nucleophilen Substitutionen bedienen, die z.B. für 1,2,5-Thiadiborolen-Komplexe $[(EtC)_2(BX)_2S]Fe(CO)_3$ [14], 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplexe $CpCo[XB(CHCH)_2BX]$ [15] oder für Bis(1*H*-borol)nickel-Derivate $Ni(C_4H_4BX)_2$ [16] u.a. mit $X = Cl, OMe, NMe_2$ ausführlich beschrieben worden sind. Die Dimethylamino-Verbindung 2 ergibt bei Raumtemperatur in Methanol in quantitativer Reaktion das farblose, robuste Methoxy-Derivat $Cp^*Ru(C_5H_5BOMe)$ (3). In dieser Verbindung kann der Heterosubstituent leichter als in 2 substituiert werden; mit überschüssigem Methylithium in Diethylether erhielt man glatt das gewünschte Methyl-Derivat 1. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 75%.



- 1: X = Me
2: X = NMe_2
3: X = OMe

Metallo-Elektrophile werden zumeist aus entsprechenden Halogeniden durch Abzug der Halogenid-Liganden mit Silber-Salzen dargestellt. Zum Beispiel gibt die Kombination $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2/AgPF_6$ in Aceton das Ruthenium-Elektrophil $[(C_6Me_6)Ru-$

(aceton)₃]²⁺ [17]. Wir haben hier (Cp*₂RuCl)₄ mit AgCF₃SO₃ in Aceton enthalogeniert; das entstandene Ruthenium-Elektrophil wurde aber nicht näher identifiziert. Bei der nachfolgenden Umsetzung mit dem Sandwichkomplex **1** entsteht durch elektrophile Aufstockung das Tripeldeckerkation [(μ-C₅H₅BMe)(RuCp*)₂]⁺ (**4**⁺) (Schema 2); das Triflat **4** · CF₃SO₃ · 0.5CH₂Cl₂ wurde nach dem Umkristallisieren in Form gelber Kristalle mit etwa 60% Ausbeute erhalten. Wie bei der analogen Reaktion von CpRuCp* erfolgt diese elektrophile Aufstockung 100% regioselektiv.

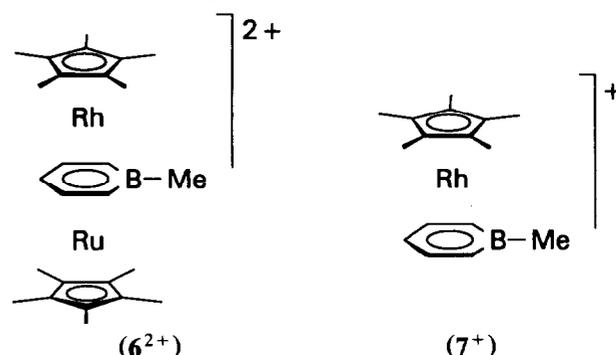


Schema 2.

Das Tripeldeckerkation **4**⁺ gehorcht der 30-Valenzelektronen-Regel [18,19]. Es ist im übrigen wesentlich stabiler als das analoge Kation [(μ-Cp)(RuCp*)₂]⁺ [**1**] mit zentralem Cyclopentadienyl-Liganden. Im Gegensatz zu diesem [**1**] existiert es sogar in reinem Acetonitril im Gleichgewicht mit **1** und [Cp*₂Ru(NCMe)₃]⁺ [**11**] und von Benzol wird es nicht nucleophil abgebaut.

Wir wenden uns nun der Reaktion von **1** mit dem Rhodium-Elektrophil [Cp*Rh(OCMe₂)₃]²⁺ (**5**²⁺) [**10**] zu. Wenn man die beiden Edukte im ¹H-NMR-Rohr in Aceton exakt im Verhältnis 1/1 umsetzt, so beobachtet man nach weniger als 60 s bei Raumtemperatur die quantitative und, wie unten zu zeigen, reversible Bildung einer neuen Spezies, die aufgrund ihrer NMR-Spektren als das 30e-Tripeldeckerkation [(μ-C₅H₅BMe)(RuCp*)(RhCp*)]²⁺ (**6**²⁺) identifiziert werden kann. Weitere Spezies sind im ¹H-NMR-Spektrum zunächst nicht zu beobachten. Wenn das Stoffmengenverhältnis der Edukte von 1/1 abweicht, sieht man zusätzlich die Signale des jeweiligen Überschußedukts. Nach etwa einer halben Stunde bei Raumtemperatur beginnen die Signale von **6**²⁺ an Intensität zu verlieren

und das neue Kation [Cp*Rh(C₅H₅BMe)]⁺ (**7**⁺) tritt neben anderen Spezies (siehe unten) auf.



Der Zerfall des labilen Tripeldeckerkations **6**²⁺ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Raumtemperatur in Aceton ist der Zerfall nach etwa einer Woche vollständig. Als Produkte treten das Rhodium-Kation **7**⁺, rückgebildetes Rhodium-Elektrophil **5**²⁺ und das "RuRu"⁺-Tripeldeckerkation **4**⁺ im Verhältnis 1/1/1 auf.

Wir deuten diese Reaktion wie folgt. Aus der Rückbildung der Rhodium-Spezies **5**²⁺ müssen wir schließen, daß das Tripeldeckerkation **6**²⁺ mit **1** und **5**²⁺ im Gleichgewicht steht, d.h. in Umkehrung seiner Bildung durch elektrophile Aufstockung einen nucleophilen Abbau durch Aceton erleiden kann (Gl. (3)). Da man in Lösungen von **6**²⁺ NMR-spektroskopisch weder **1** noch **5**²⁺ sieht, liegt das Gleichgewicht (3) weit auf der Seite von **6**²⁺. Wie oben schon erwähnt, beobachtet man in Lösungen von **6**²⁺ und **1** die jeweiligen Spezies nebeneinander; dies gilt ebenso für Lösungen von **6**²⁺ und **5**²⁺. Die Gleichgewichtseinstellung ist also auch langsam auf der NMR-Zeitskala. Das Tripeldeckerkation **6**²⁺ unterliegt einem zweiten nucleophilen Abbau durch Aceton mit anderer Regiochemie und bildet dabei das Ligandenübertragungsprodukt **7**⁺ und [Cp*₂Ru(OCMe₂)₃]⁺ (**8**⁺) (Gl. (4)). Der in Gl. (4) gebildete Ruthenium-Komplex **8**⁺ vermag dann in das Gleichgewicht (3) einzugreifen und als Metallo-Elektrophil mit dem Sandwichkomplex **1** das "RuRu"⁺-Tripeldeckerkation **4**⁺ zu bilden (Gl. (5)). Damit ergibt sich insgesamt die beobachtete Bruttoreaktion (6).

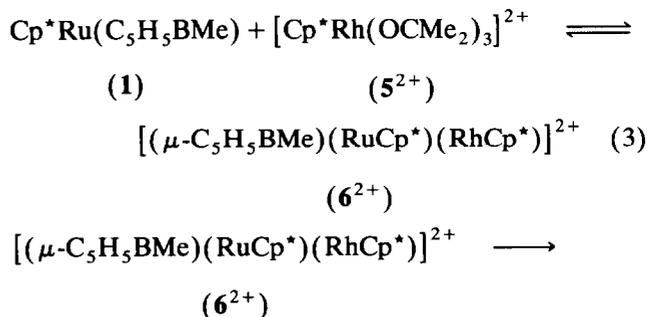


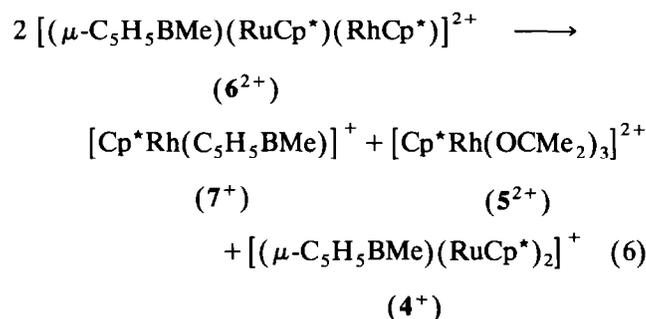
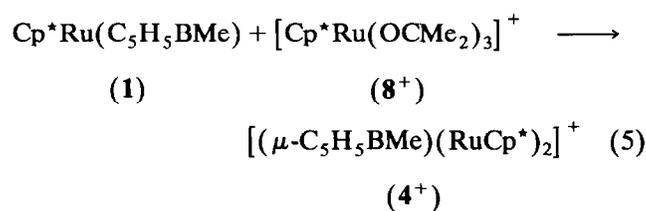
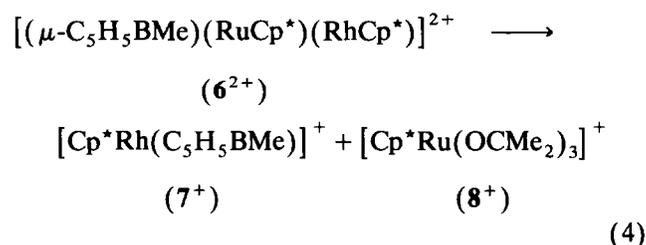
TABELLE 1. Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Temperaturfaktoren von $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$; in 10^4 pm^2

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ru1	0.80604(8)	0.12061(6)	0.72771(5)	3.82(2)
Ru2	0.51108(8)	0.15562(6)	0.75890(5)	3.87(2)
Ru3	-0.30579(9)	-0.31703(6)	0.80138(5)	4.57(2)
Ru4	-0.15816(9)	-0.39051(6)	0.65089(5)	4.56(3)
Cl1	0.2583(9)	0.5215(6)	0.9477(8)	37.6(5)
Cl2	0.049(1)	0.5000(6)	0.8826(8)	37.3(6)
S1	0.5339(5)	0.8221(4)	0.5442(3)	11.5(2)
S2	0.8170(6)	0.2116(4)	0.0675(4)	14.0(2)
F11	0.306(1)	0.7836(8)	0.4974(7)	15.1(4)
F12	0.360(1)	0.848(1)	0.6087(8)	21.6(6)
F13	0.435(2)	0.718(1)	0.568(1)	31.7(8)
F21	0.752(2)	0.0771(9)	-0.0209(8)	20.2(7)
F22	0.693(1)	0.0787(8)	0.0784(8)	23.0(5)
F23	0.881(2)	0.0797(9)	0.086(1)	26.0(7)
O11	0.611(1)	0.8490(7)	0.6130(6)	10.1(4)
O12	0.468(2)	0.9137(9)	0.532(1)	30.5(9)
O13	0.548(1)	0.787(2)	0.4801(9)	22.8(9)
O21	0.682(1)	0.221(1)	0.036(1)	22.4(8)
O22	0.908(1)	0.226(1)	0.032(1)	21.1(6)
O23	0.840(1)	0.231(2)	0.1508(9)	27.2(9)
C1	0.393(2)	0.801(2)	0.565(1)	19.4(9)
C2	0.787(3)	0.119(1)	0.062(1)	30.7(8)
C3	0.143(2)	0.572(1)	0.954(2)	23(1)
C10	0.986(1)	0.0995(7)	0.7785(7)	5.0(3)
C11	0.9342(9)	0.0297(7)	0.7175(7)	4.4(3)
C12	0.915(1)	0.0596(9)	0.6505(6)	5.6(3)
C13	0.954(1)	0.1494(7)	0.6730(7)	5.7(3)
C14	0.997(1)	0.1708(7)	0.7518(7)	5.3(3)
C15	1.027(1)	0.100(1)	0.8605(8)	8.5(5)
C16	0.912(1)	-0.0618(9)	0.7218(9)	8.2(5)
C17	0.865(1)	0.002(1)	0.5707(8)	10.6(6)
C18	0.951(1)	0.205(1)	0.6182(9)	13.1(5)
C19	1.053(1)	0.2629(1)	0.797(1)	11.0(6)
C20	0.403(1)	0.2392(8)	0.8225(7)	5.6(3)
C21	0.385(1)	0.1570(8)	0.8367(6)	4.9(3)
C22	0.335(1)	0.0972(7)	0.7692(7)	4.8(3)
C23	0.3186(9)	0.1393(8)	0.7087(6)	5.0(3)
C24	0.363(1)	0.2292(8)	0.7438(7)	5.9(3)
C25	0.450(1)	0.323(1)	0.879(1)	10.5(5)
C26	0.413(1)	0.142(1)	0.9121(8)	8.0(5)
C27	0.296(1)	0.0037(8)	0.7572(9)	7.6(4)
C28	0.266(1)	0.099(1)	0.6277(8)	7.6(5)
C29	0.360(1)	0.2973(9)	0.7013(9)	8.9(5)
C30	-0.410(1)	-0.2226(9)	0.8524(7)	8.5(4)
C31	-0.299(1)	-0.2159(9)	0.9021(7)	7.9(4)
C32	-0.295(1)	-0.2932(8)	0.9227(6)	5.9(3)
C33	-0.400(1)	-0.3491(9)	0.8833(7)	6.3(4)
C34	-0.480(1)	-0.309(1)	0.8374(7)	8.3(5)
C35	-0.454(2)	-0.149(1)	0.819(1)	17.7(6)
C36	-0.599(1)	-0.341(2)	0.790(1)	15.3(9)
C37	-0.433(2)	-0.438(1)	0.8911(8)	10.6(5)
C38	-0.193(1)	-0.313(1)	0.9769(8)	8.2(5)
C39	-0.203(2)	-0.1371(9)	0.9337(9)	11.8(6)
C40	-0.006(2)	-0.362(1)	0.601(1)	24.5(6)
C41	-0.120(2)	-0.379(1)	0.5435(7)	11.1(5)
C42	-0.177(1)	-0.460(1)	0.5366(7)	7.5(4)
C43	-0.100(1)	-0.4964(8)	0.5791(7)	8.7(4)
C44	0.001(1)	-0.433(2)	0.6137(8)	14.7(7)
C45	0.100(2)	-0.297(2)	0.636(1)	23(1)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
C46	-0.140(2)	-0.296(1)	0.5199(9)	26.7(7)
C47	-0.296(2)	-0.482(2)	0.481(1)	23(1)
C48	-0.149(2)	-0.591(1)	0.573(1)	19.9(8)
C49	0.087(2)	-0.477(2)	0.670(1)	19.5(9)
C50	0.748(1)	0.337(1)	0.797(1)	11.6(7)
C51	0.6450(9)	0.1849(8)	0.6849(7)	5.8(3)
C52	0.608(1)	0.0945(8)	0.6641(6)	5.2(3)
C53	0.620(1)	0.0510(8)	0.7200(7)	5.5(3)
C54	0.672(1)	0.0924(7)	0.7983(6)	5.2(3)
C55	0.711(1)	0.1824(8)	0.8230(7)	5.7(4)
C60	-0.429(1)	-0.522(1)	0.6662(9)	8.7(5)
C61	-0.345(1)	-0.3562(9)	0.6725(6)	5.7(3)
C62	-0.253(1)	-0.2806(8)	0.7006(7)	6.0(3)
C63	-0.143(1)	-0.2810(8)	0.7533(6)	5.1(3)
C64	-0.123(1)	-0.3547(7)	0.7793(6)	4.5(3)
C65	-0.208(1)	-0.4298(7)	0.7529(6)	4.8(3)
B1	0.700(1)	0.2358(9)	0.764(1)	6.1(4)
B2	-0.329(1)	-0.4386(9)	0.6976(8)	5.2(4)

^a Anisotrop verfeinerte Atome sind in der Form des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors angegeben gemäß $B_{eq} = 4/3[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab(\cos \gamma)\beta_{12} + ac(\cos \beta)\beta_{13} + bc(\cos \alpha)\beta_{23}]$.



Zwei weitere Experimente seien hier noch beschrieben. Wenn man die Edukte **1** und $\mathbf{5}^{2+}$ im Verhältnis 2/1 einsetzt, wird zu Ende der Reaktion kein rückgebildetes Rhodium-Elektrophil $\mathbf{5}^{2+}$ beobachtet. Ein Äquivalent von **1** wird zur Bildung des Tripeldeckerkations $\mathbf{6}^{2+}$ verbraucht (Gl. (3)), das zweite dient zum Abfangen des in Gl. (4) gebildeten Ruthenium-Elektrophils $\mathbf{8}^+$ (Gl. (5)).

Die Rolle des Abfangreagens kann im Prinzip von jeder anderen Spezies übernommen werden, die eine große Affinität zum Ruthenium-Elektrophil $\mathbf{8}^+$ und eine geringe Affinität zum Rhodium-Elektrophil $\mathbf{5}^{2+}$ besitzt. Für diesen Zweck eignet sich Naphthalin. In der Tat reagiert **1** mit dem Rhodium-Elektrophil $\mathbf{5}^{2+}$ in Gegenwart von überschüssigem Naphthalin (1/1/2) glatt (20°C, 2 d) zum Übertragungsprodukt $\mathbf{7}^+$ und zum Abfangprodukt $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ ($\mathbf{9}^+$) [20]. In allen Experimenten sind die Produkte Gemische von Kationen ($\mathbf{4}^+$, $\mathbf{5}^{2+}$ und $\mathbf{7}^+$ oder $\mathbf{4}^+$ und $\mathbf{7}^+$ oder $\mathbf{7}^+$ und $\mathbf{9}^+$), deren präparative Aufarbeitung wir nicht versucht haben. Der Typ des neuen Kations $\mathbf{7}^+$ ist übrigens in Form des Phenyl-Derivats $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BPh})]^+$ seit langem bekannt [21].

Die Annahme einer Tripeldeckerstruktur für die Spezies $\mathbf{6}^{2+}$ stützt sich auf die NMR-Spektren dieser Spezies. Die relativen Intensitäten des ^1H -NMR-Spektrums von $\mathbf{6}^{2+}$ sind passend, jedoch ohne besondere Aussagekraft bezüglich der Art der Verbrückung. Die vizinalen Kopplungskonstanten $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ nehmen beim Übergang von 18e-Sandwich-Verbindungen zu 30e-Tripeldeckerkomplexen deutlich ab, wie an Tripeldeckerkomplexen mit Borol-Brückenliganden gut belegt ist [22]. Beim Vergleich von **1** mit $\mathbf{4}^+$ und von $\mathbf{7}^+$ mit $\mathbf{6}^{2+}$ findet man diesen Effekt ebenfalls, aber nicht sehr deutlich. Viel eindeutiger kann die Tripeldeckerstruktur den ^{13}C -NMR-Spektren entnommen werden. Dort führt die bifaciale Koordinierung zu einer sehr charakteristischen Hochfeldverschiebung. So findet man die C-Atome von $\mu\text{-Cp}$ - [1] und $\mu\text{-Cp}^*$ -

Liganden [11] stark hochfeldverschoben im Vergleich zu entsprechenden terminalen Liganden. Für die C-Atome des Boratabenzol-Rings in 4^+ und 6^{2+} findet man ebenfalls eine starke Hochfeldverschiebung im Vergleich zu 1 bzw. 7^+ . Auch die ^{11}B -Resonanz von 6^{2+} liegt mit $\delta(^{11}\text{B}) = 10.5$ ppm, übrigens genau wie die von 4^+ , sehr klar im Bereich von bifacial koordiniertem Bor [23]. Daher kann die Tripeldeckerstruktur von 6^{2+} als gesichert angesehen werden.

3. Struktur von $[(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})(\text{RuCp}^*)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Substanz $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit jeweils zwei unabhängigen Tripeldeckerkationen und Trifluormethylsulfonat-Anionen sowie einem Molekül Methylenchlorid in der asymmetrischen Einheit. Alle Atome im Lösungsmittel und den Anionen konnten lokalisiert und verfeinert werden, teilweise allerdings nur mit großen thermischen Parametern.

Beide Kationen zeigen das typische Strukturmuster von 30e-Tripeldeckerkomplexen (Abb. 1). Die drei Ringe sind planar und zueinander koplanar; kein Interplanarwinkel zwischen den Ringen ist signifikant von Null verschieden. Für Kation 1 sind die Methyl-

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) von $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ru-C(Cp*) _{max}	217(1)	
Ru-C(Cp*) _{min}	210(1)	
Ru-(C ₅ H ₅ B)	Kation 1	Kation 2
Ru-B	232(1)/235(1)	236(1)/237(1)
Ru-C2 ^a	228(1)/228(1)	227(1)/227(1)
Ru-C3	227(1)/228(1)	224(1)/224(1)
Ru-C4	224(1)/222(1)	224(1)/223(1)
Ru-C5	223(1)/225(1)	225(1)/226(1)
Ru-C6	227(1)/229(1)	229(1)/227(1)

^a Chemische Numerierung des Boratabenzolrings.

Gruppen der Cp*-Liganden um 3–6 pm nach außen abgelenkt; für Kation 2 ist der gleiche Effekt wegen stärkerer Fehlordnung in diesem Bereich nicht signifikant. Im Boratabenzol-Liganden ist wieder kein Diederwinkel signifikant von Null verschieden.

Die Ru-C(Cp*)-Abstände liegen zwischen 210(1) und 217(1) pm. Für den Boratabenzol-Ring liegen die Ru-C4-Abstände zwischen 222(1) und 224(1) pm, die für Ru-C2/6 zwischen 227(1) und 229(1) pm. Die Bindung der Ruthenium-Atome zu den äußeren Liganden ist damit erwartungsgemäß stärker als zum verbrückenden Liganden. Die Bindung der Metallatome an den Boratabenzol-Ring zeigt eine deutliche Azentrität (slip distortion); die Projektion der Ru-Atome auf die Boratabenzol-Ringebene liegt um 18 pm (Mittel) näher an C4 als am B-Atom.

4. Experimentelles

Alle Versuche wurden mit der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Fa. Woelm, N-Super O) wurde bei 300°C im Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen unter Stickstoff mit 7% desoxygeniertem Wasser desaktiviert. Zur Messung der NMR-Spektren dienten die Spektrometer VXR 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz; Fa. Varian), WP 80 (^1H : 80 MHz; Fa. Bruker), JNM-PS 100 (^{11}B : 32 MHz; Fa. Jeol).

4.1. $\{\eta^6\text{-}[1\text{-}(\text{Dimethylamino})\text{boratabenzol}]\}\{\eta^5\text{-}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})\}\text{ruthenium (2)}$

Man tropft eine Lösung von 2.15 g (8.84 mmol) $[\text{Li}(\text{TMEDA})\text{C}_5\text{H}_5\text{BNMe}_2]$ [13] in 25 ml THF langsam (maximal 30 Tropfen pro Minute) und unter starkem Rühren zu einer Suspension von 2.40 g (2.21 mmol) $(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4$ [12]. Die dunkelrote, klare Reaktionslösung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum nur eine Reso-

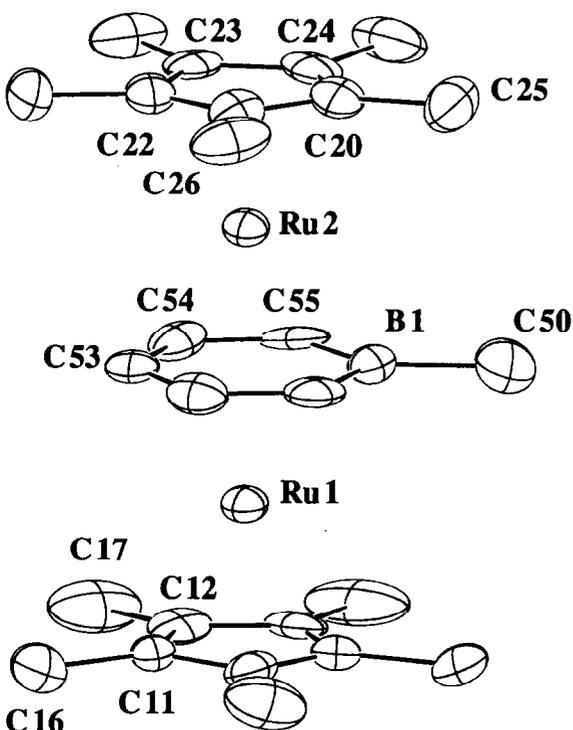


Abb. 1. Die Molekülstruktur von Kation 1 in $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ORTEP-Darstellung; die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%).

nanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 18$. Man entfernt alles Flüchtige im Vakuum, nimmt den Rückstand in 40 ml Pentan auf, filtriert durch eine G3-Fritte (3 cm weit), die mit Al_2O_3 (6 cm-Schicht, mit 7% H_2O deaktiviert) bedeckt ist, und wäscht mit Pentan (2×10 ml) nach. Abziehen des Solvens ergibt 3.15 g (100%) rohes Produkt, nach Umkristallisieren aus 10-15 ml Pentan 2.60 g (83%) **2** als hellockerfarbene, analysenreine Kristalle; Schmp. 94°C , luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Gef.: C, 57.24; H, 7.45. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NBRu}$ ber.: C, 57.31; H, 7.36%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 500 MHz, C_6D_6): 4.81 m (3-/5-H), 4.41 t (4-H), 3.63 d (2-/6-H), $^3J_{23} = 8.9$, $^3J_{34} = 5.2$ Hz, 2.88 s (NMe_2), 1.72 s (Cp^*). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm), in Klammern J (Hz), 126 MHz, C_6D_6): 91.0 d (158, C3/5), 87.9 s (CMe), 77.0 d (158, C4), 70 dd br (C2/6), 39.2 q (127, NMe_2), 11.4 q (127, CMe). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta(^{11}\text{B})$ 18 ppm, in THF, gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

4.2. $\{\eta^6\text{-}[1\text{-}(\text{Methoxy})\text{boratabenzol}]\}\{\eta^5\text{-}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})\}\text{ruthenium (3)}$

Man löst 2.40 g (6.74 mmol) **2** in Methanol vollständig auf. Abziehen alles Flüchtigen im Vakuum ergibt 2.28 g (99%) **3** als leicht bräunlichen Feststoff; Schmp. 121°C , luft- und wasserbeständig, löslich in Methanol, Diethylether, Methylenchlorid und Toluol, sehr mäßig löslich in Hexan. Gef.: C, 55.63; H, 6.41. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BORu}$ ber.: C, 55.99; H, 6.75%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 500 MHz, C_6D_6): 4.81 m (3-/5-H), 4.36 t (4-H), 3.89 d (2-/6-H), $^3J_{23} = 8.6$, $^3J_{34} = 5.2$ Hz, 3.66 s (OMe), 1.68 s (Cp^*). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm), in Klammern J (Hz), 126 MHz, C_6D_6): 91.6 d (154, C3/5), 88.1 s (CMe), 78.0 d (157, C4), 72 dd br (C2/6), 52.9 q (129, OMe), 11.0 q (127, CMe). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta(^{11}\text{B})$ 21 ppm, in THF, gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

4.3. $[\eta^6\text{-}(1\text{-Methylboratabenzol})][\eta^5\text{-}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})]\text{ruthenium (1)}$

Man löst 2.28 g (6.64 mmol) **3** in 40 ml Et_2O , kühlt schnell auf etwa -20°C (wobei **3** zum Teil ausfällt), gibt unter Rühren Methyllithium in Et_2O (8.3 ml, 1.6 M, 13.4 mmol) zu und läßt innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen; dabei fällt LiOMe aus. Dann versetzt man bei -80°C mit Al_2O_3 (mit 7% H_2O), filtriert durch eine 10 cm-Schicht von Al_2O_3 und wäscht mit Pentan ($3 \times 10\text{--}20$ ml) nach. Man bringt das Filtrat im Vakuum zur Trockne und erhält 1.94 g (89%) **1** als farblosen, analysenreinen Feststoff. Wenn das Produkt nicht farblos ist, nimmt man nochmals in Pentan auf, filtriert durch Al_2O_3 (mit 7% H_2O) und bringt erneut zur Trockne. Schmp. 124°C , luftbeständig, löslich in Pentan, Toluol, Et_2O und Methylenchlorid, mäßig löslich in Acetonitril,

schwerlöslich in Methanol und Wasser. Gef.: C, 58.66; H, 6.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BRu}$ ber.: C, 58.73; H, 7.08%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 500 MHz, C_6D_6): 4.83 m (3-/5-H), 4.48 tt (4-H), 4.23 d (2-/6-H), $^3J_{23} = 8.6$, $^3J_{34} = 5.5$, $^4J_{24} = 0.61$ Hz, 1.63 s (Cp^*), 0.91 s (BMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm), 126 MHz, C_6D_6): 91.3 (C3/5), 88.1 (CMe), 85.4 br (C2/6), 79.3 (C4), 10.94 (CMe), 0.71 br (BMe). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta(^{11}\text{B})$ 16.5 ppm, in Benzol, gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

4.4. $\{\mu\text{-}[\eta^6\text{-}(1\text{-Methylboratabenzol})]\text{-bis}[\eta^5\text{-}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})]\text{ruthenium}\}\text{-trifluormethansulfonat (4} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{)}$

Zu einer Suspension von 0.951 g (3.50 mmol Ru) (Cp^*RuCl)₄ in 2 ml Aceton gibt man 0.899 g (3.50 mmol) AgCF_3SO_3 in 4 ml Aceton, rührt 0.5–1 h, filtriert durch eine G3-Fritte mit einer 2 cm-Seesandschicht und wäscht mit wenig Aceton nach. Zum Filtrat gibt man 1.145 g (3.50 mmol) **1** in 10 ml Aceton, rührt 1 h bei Raumtemperatur, filtriert dann durch eine 5 cm-Schicht von Al_2O_3 (mit 7% H_2O) und wäscht mit Aceton nach, bis das Filtrat farblos abläuft. Man zieht das Solvens im Vakuum ab, nimmt in möglichst wenig CH_2Cl_2 auf, überschichtet mit Ether und erhält durch Kühlen auf -25°C 1.58 g (60%) $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ als gelbe, luft- und wasserbeständige Kristalle. Diese verlieren das CH_2Cl_2 langsam unter Trübung und zerbröckeln zu einem gelben Feststoff, der bis 250°C nicht schmilzt; löslich in THF, CH_2Cl_2 , Aceton, Acetonitril und Methanol, sehr mäßig löslich in Et_2O , schwerlöslich in Wasser. Man kann auch alle drei Edukte (Cp^*RuCl)₄, AgCF_3SO_3 und **1** in Methanol umsetzen. Die Reaktionsmischung wird dabei grün; vermutlich werden auch oxidierte Cp^*Ru -Spezies gebildet. Aufarbeitung aus Ausbeute wie oben. Gef.: C, 45.27; H, 5.27. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{F}_3\text{SBRu}_2$ ber.: C, 45.51; H, 5.37%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 500 MHz, Aceton- d_6): 5.10 m (3-/4-/5-H), 3.93 m (2-/6-H), 1.83 s (2 Cp^*), 0.74 s (BMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm), 126 MHz, Aceton- d_6): 89.2 (CMe), 69.6 (C3/5), 68.9 br (C2/6), 54.7 (C4), 10.4 (CMe), BMe nicht gefunden. $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta(^{11}\text{B})$ 8.7 ppm, in Aceton, gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

4.5. $\{\mu\text{-}[\eta^6\text{-}(1\text{-Methylboratabenzol})]\text{-bis}[\eta^5\text{-}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})]\text{ruthenium}\}\text{-tetraphenylborat (4} \cdot \text{BPh}_4\text{)}$

Zu einer gesättigten Lösung von NaBPh_4 in Methanol gibt man eine gesättigte Lösung von $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ in Methanol. Abfiltrieren, Waschen mit wenig Methanol und Trocknen im Vakuum ergibt $4 \cdot \text{BPh}_4$ (90%) als luftbeständiges gelbes Pulver; Schmp. 210°C (Zers.), löslich in Aceton und Methylenchlorid. Gef.:

C, 67.68; H, 6.47. $C_{50}H_{58}B_2Ru_2$ ber.: C, 68.03; H, 6.62%.

1H -NMR ($\delta(^1H)$ (ppm), 500 MHz, $CDCl_3$): Anion: 7.49 m (8H), 7.09 t (J 7.33 Hz, 8H), 6.93 tt (J 7.33, 1.22 Hz, 4H); Kation: 4.20 m (3-/5-H), 3.94 t (4-H), 3.51 d (2-/6-H), $^3J_{23} = 8.2$, $^3J_{34} = 4.6$ Hz, 1.65 s (2 Cp^{*}), 0.65 s (BMe).

4.6. Reaktion von 1 mit Tris(aceton)[η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)]rhodium-trifluormethansulfonat

Man gibt 1 in Aceton- d_6 in ein NMR-Rohr, kühlt auf $-80^\circ C$ (wobei 1 fein verteilt ausfällt) und überschichtet dann mit einem Äquivalent einer vorbereiteten Maßlösung von $5 \cdot (CF_3SO_3)_2$ in Aceton- d_6 . Zur Messung des Spektrums wird geschüttelt, mit der Hand erwärmt und trockengewischt, bis sich kein Kondenswasser mehr an der NMR-Rohrwand nachbildet. Die erste Messung wird sofort anschließend durchgeführt.

(a) $\{\mu\text{-}[\eta^6\text{-}(1\text{-Methylboratabenzol})][\eta^5\text{-}(pentamethylcyclopentadienyl)]rhodium[\eta^5\text{-}(pentamethylcyclopentadienyl)]ruthenium\}$ -Dikation (6^{2+}), orangefarben. 1H -NMR ($\delta(^1H)$ (ppm), 500 MHz, Aceton- d_6): 6.29 m (3-/5-H), 6.19 t (4-H), 5.14 d (2-/6-H), $^3J_{23} = 8.2$ Hz, $^3J_{34} = 5.0$ Hz, 2.11 s (RhCp^{*}), 1.89 s (RuCp^{*}), 0.94 s (BMe). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($\delta(^{13}C)$ (ppm), 126 MHz, Aceton- d_6 , $-50^\circ C$): 107.7 d ($J(^{103}Rh\text{-}^{13}C)$ 7.7 Hz, RhCMe), 94.5 s (RuCMe), 81.1 s (C3/5), 78.7 s (C2/6) (bei Raumtemp. breit), 65.0 s (C4), 9.8 s (CMe), 9.7 s (CMe), 8.9 s (BMe). ^{11}B -NMR: $\delta(^{11}B)$ 10.5 ppm, in Aceton, gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

(b) $\{[\eta^6\text{-}(1\text{-methylboratabenzol})][\eta^5\text{-}(pentamethylcyclopentadienyl)]rhodium\}$ -Kation (7^+). 1H -NMR ($\delta(^1H)$ (ppm), 80 MHz, Aceton- d_6): 6.6–6.4 m (3-/4-/5-H), 5.35 d (2-/6-H), $^3J_{23} = 8.9$ Hz, 2.16 s (Cp^{*}), 0.61 s (BMe). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($\delta(^{13}C)$ (ppm), 126 MHz, Aceton- d_6): 108.4 d ($J(^{103}Rh\text{-}^{13}C)$ 4 Hz, CMe), 104.4 d ($J(^{103}Rh\text{-}^{13}C)$ 8 Hz, C3/5), 102 br (C2/6), 96.0 d ($J(^{103}Rh\text{-}^{13}C)$ 11 Hz, C4), 8.6 s (CMe), BMe nicht gefunden.

4.7. Strukturbestimmung von $C_{27}H_{38}BF_3O_3Ru_2S \cdot 0.5CH_2Cl_2$

Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1111.8(4)$, $b = 1633.7(3)$, $c = 1851.7(6)$ pm, $\alpha = 104.42(2)$, $\beta = 99.45(3)$, $\gamma = 94.93(2)^\circ$; $V = 3.184(4)$ nm³, $Z = 4$, $d_{ber} = 1.575$ g cm⁻³; $\mu = 11.21$ cm⁻¹. ENRAF-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm), Graphitmonochromator. Messung bei $-10^\circ C$ im ω -Modus ($3^\circ < \theta < 25^\circ$). An einem Kristall von $0.2 \cdot 0.2 \cdot 0.2$ mm³ wurden 8832 Reflexe vermessen. Auf eine empirische Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst [24]. Bei der abschließenden Ver-

feinerung mit 4863 symmetriunabhängigen Reflexen mit $I > 1.5\sigma(I)$ wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die H-Atome an berechneten Lagen (C–H 98 pm mit $B_H = 1.3 \cdot B_C$) in die Strukturfaktorrechnung einbezogen: 694 Parameter, $R = 0.064$, $R_w = 0.066$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, maximale Restelektroendichte $0.9 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³ in 70 pm Abstand von C12 [25].

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. U. Kölle für wertvolle Anregungen. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Literatur

- G.E. Herberich, U. Englert, F. Marken und P. Hofmann, *Organometallics*, im Druck.
- G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 450; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1976) 433; G.E. Herberich, D.P.J. Köffer und K.M. Peters, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1947.
- W. Siebert und M. Bochmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 895; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 857; W. Siebert, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 943.
- D.C. Beer, V.R. Miller, L.G. Sneddon, R.N. Grimes, M. Mathew und G.J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3046.
- G.E. Herberich, B. Hessner und M. Hostalek, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 637; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 642.
- G.E. Herberich, B. Heßner, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 471; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 472; K.-F. Wörner und W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1211.
- G.E. Herberich und H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 199.
- G.E. Herberich, B.J. Dunne und B. Heßner, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 798; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 737; G.E. Herberich, U. Büschges, B.J. Dunne, B. Heßner, N. Klaff, D.P.J. Köffer und K. Peters, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 53.
- U. Koelle und M.H. Wang, *Organometallics*, 9 (1990) 195; U. Kölle, J. Kossakowski und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 449.
- C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1654.
- A.R. Kudinov, M.I. Rybinskaya, Yu. T. Struchkov, A.I. Yanovskii und P.V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 187.
- P.J. Fagan, M.D. Ward, J.V. Caspar, J.C. Calabrese und P.J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2981; P.J. Fagan, W.S. Mahoney, J.C. Calabrese und I.D. Williams, *Organometallics*, 9 (1990) 1843.
- G.E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert und T. Wagner, *Organometallics*, im Druck.
- W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 1.
- G.E. Herberich und B. Heßner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3115.
- G.E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek und R. Laven, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 17.

- 17 M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, W.I. Steffen und R.W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 23.
- 18 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3219.
- 19 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18** (1976) 1.
- 20 A.M. McNair und K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 2519.
- 21 G.E. Herberich, C. Engelke und W. Pahlmann, *Chem. Ber.*, **112** (1969) 607.
- 22 G.E. Herberich, B. Heßner und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, **319** (1987) 9.
- 23 G.E. Herberich, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 387.
- 24 B.A. Frenz (1978), *The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1, 1984, und VAXSDP, Version 2.2, 1985.
- 25 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.