

JOM 23848

 π -Olefin-Iridium-Komplexe

XVII *. Synthese neuartiger Rhoda- und Iridacyclopentadienyl-Komplexe über Butadienmagnesium-Verbindungen **

Jörn Müller, Talaat Akhnouk, Joachim Pickardt, Michael Siewing[†] und Bernd Westphal

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Mai 1993)

Abstract

The dinuclear dihydrido iridacyclopentadienyl complex $\eta^5[1-(\eta^4\text{-cod})-1,1\text{-H}_2\text{-IrCH=CHCH=CH}(\eta^4\text{-cod})\text{Ir}]$ (1) (cod = cycloocta-1,5-diene) as well as trinuclear $\eta^5[1-(\eta^4\text{-diene})-1-(\mu\text{-H})\text{-MCH=CRCR=CH}][(\eta^4\text{-diene})\text{M}]_2$ compounds (2: M = Ir, diene = cod, R = H; 3: M = Rh, diene = norbornadiene, R = H; 4: M = Rh, diene = norbornadiene, R = CH₃) were obtained by reaction of [(diene)MCl]₂ with the corresponding butenediylmagnesium reagents in tetrahydrofuran. The trinuclear tripeldeckler-like species can be cleaved by trimethylphosphane to form dinuclear $\eta^5[1-(\eta^4\text{-diene})-1-(\text{PMe}_3)\text{-MCH=CRCR=CH}(\eta^4\text{-diene})\text{M}]$ compounds (5: M = Ir, diene = cod, R = H; 6: M = Rh, diene = norbornadiene, R = H; 7: M = Rh, diene = norbornadiene, R = CH₃). The possible structures of the novel complexes are derived from NMR data and in the case of 2 and 7 confirmed by X-ray diffraction analysis.

Zusammenfassung

Der zweikernige Dihydrido-iridacyclopentadienyl-Komplex $\eta^5[1-(\eta^4\text{-cod})-1,1\text{-H}_2\text{-IrCH=CHCH=CH}(\eta^4\text{-cod})\text{Ir}]$ (1) (cod = Cycloocta-1,5-dien) sowie dreikernige $\eta^5[1-(\eta^4\text{-dien})-1-(\mu\text{-H})\text{-MCH=CRCR=CH}][(\eta^4\text{-dien})\text{M}]_2$ -Verbindungen (2: M = Ir, dien = cod, R = H; 3: M = Rh, dien = Norbornadien, R = H; 4: M = Rh, dien = Norbornadien, R = CH₃) wurden erhalten durch Umsetzung von [(dien)MCl]₂ mit den betreffenden Butendiylmagnesium-Reagenzien in Tetrahydrofuran. Die dreikernigen tripeldecklerartigen Spezies können durch Trimethylphosphan gespalten werden unter Bildung von $\eta^5[1-(\eta^4\text{-dien})-1-(\text{PMe}_3)\text{-MCH=CRCR=CH}(\eta^4\text{-dien})\text{M}]$ -Verbindungen (5: M = Ir, dien = cod, R = H; 6: M = Rh, dien = Norbornadien, R = H; 7: M = Rh, dien = Norbornadien, R = CH₃). Die Strukturen der neuartigen Komplexe wurden vorzugsweise aus NMR-Daten abgeleitet und im Falle von 2 und 7 durch Röntgenbeugungsanalyse bestätigt.

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Ferracyclopentadienyl-eisen-Komplexe ("Ferrole"), die bereits auf Reppe zurückgeht [2] und inzwischen ca. 100 Vertreter umfaßt [3,4], sind zahlreiche Metallacyclopentadienyl-Verbindungen auch anderer Elemente synthetisiert und strukturell charakterisiert worden [5]. Bislang beschränken

sich die bekannten Beispiele auf die Elemente Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh und Ir. Der klassische Syntheseweg besteht in der Cyclisierung von Alkinen an Carbonyl- oder Cyclopentadienylmetall-Fragmenten, wobei in der Regel mehr oder weniger komplexe Produktgemische resultieren; die Mehrzahl der Verbindungen enthält demgemäß auch stabilisierende CO- oder Cp-Liganden an den Metallatomen. Als Quellen für die C₄-Einheit im Metallacyclopentadienyl-Ring kommen aber auch Thiophen [6] oder geeignete Olefine [7,8] in Betracht.

Während Rhodacyclopentadienyl-rhodium-Komplexe bereits in größerer Zahl existieren, sind bislang nur sehr wenige Iridiumverbindungen dieses Typs

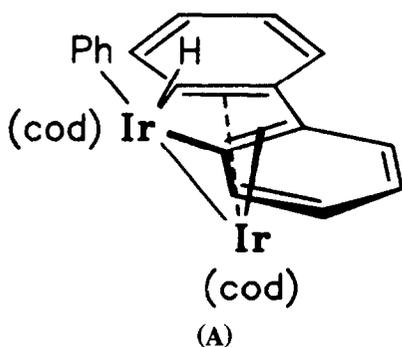
Correspondence to: Prof. Dr. J. Müller.

* XVI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

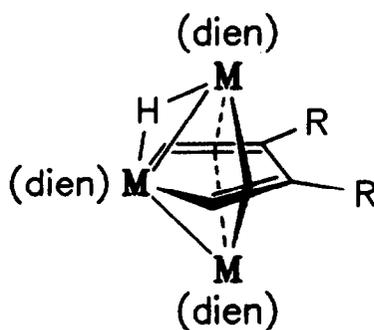
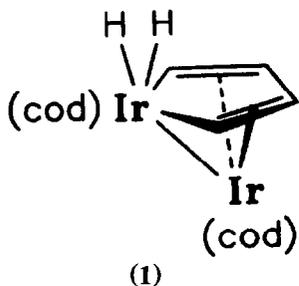
† Gestorben am 29.5.1986.

bekannt [9,10]. In einer vorangegangenen Arbeit [11] berichteten wir über die ungewöhnliche Bildung des Dibenzoiridacyclopentadienyl-iridium-Komplexes **A** durch Umsetzung von $(\text{cod})\text{Ir}(\text{mid})\text{Cl}$ (cod = Cycloocta-1,5-dien, mid = 1-Methylimidazol) bzw. von $[(\text{cod})\text{IrCl}_2]$ mit Phenyllithium, die allem Anschein nach über den Orthoringeschluß zweier Iridiumphenyl-Bausteine verläuft (nach neueren Untersuchungen entsteht der Phenyl- und der Hydridoligand durch C-H-Aktivierung von Benzol). Dieser Befund veranlaßte uns nun zu Versuchen, die C_4 -Einheit des Metallacyclopentadienyl-Ringes auf gezieltere Weise unter Verwendung von Butendiylmagnesium-Verbindungen einzuführen. Über die Ergebnisse sei hier berichtet.



2. Präparative Ergebnisse

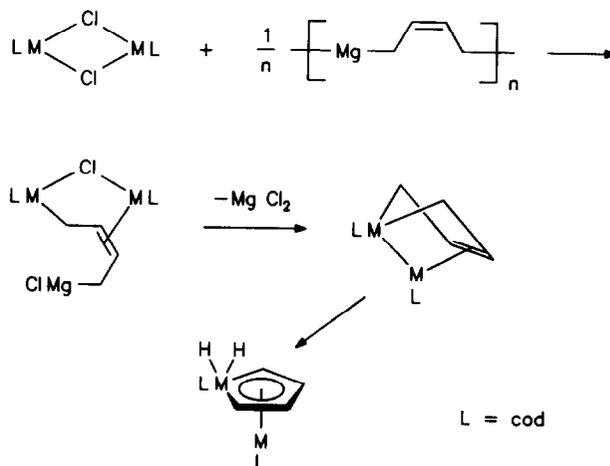
Zwischen Butendiylmagnesium, $[\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2\text{THF}]_n$ [12], und $[(\text{cod})\text{IrCl}_2]$ [13] tritt in Tetrahydrofuran bereits bei -78°C Reaktion unter Verfärbung nach dunkelrotbraun ein. Beim Aufwärmen hellt sich die Lösung unter Abscheidung eines Niederschlages auf; nach Filtration und Abziehen des Solvens lassen sich im Reaktionsgemisch massenspektrometrisch zwei Komplexe der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ir}_2$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{Ir}_3$ nachweisen. Chromatographische Trennversuche scheiterten wegen der Zersetzlichkeit an den verwendeten Adsorbentien; dafür ließen sich die Verbindungen in einfacher Weise aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit durch Kristallisation trennen. Die analytischen und spektroskopischen Daten belegen die Strukturen **1** und **2** für diese neuartigen Hydrido-iridacyclopentadienyl-Komplexe.



- (2: $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{dien} = \text{cod}$, $\text{R} = \text{H}$;
 3: $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{dien} = \text{nbd}$, $\text{R} = \text{H}$;
 4: $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{dien} = \text{nbd}$, $\text{R} = \text{CH}_3$.)

Ein plausibler Weg für die schrittweise Bildung von **1** wird in Schema 1 vorgeschlagen. In der nach Eliminierung von MgCl_2 auftretenden Metallacyclopenten-Zwischenstufe erreichen die beiden Metallatome lediglich 16VE-Konfigurationen; Stabilisierung unter Ausbildung von 18VE-Schalen an den Metallzentren kann durch doppelten H-Transfer erfolgen. Die Bildungstendenz des Iridacyclopentadienyl-Ringes ist offenbar sehr hoch, was bereits durch den zu **A** führenden Reaktionsweg belegt wurde. Ruthenium verhält sich abweichend; wie wir unlängst zeigen konnten [14], entsteht bei der Reaktion von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$ mit Butendiylmagnesium in Tetrahydrofuran ausschließlich $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^4\text{-buta-1,3-dien})$ ruthenium und nicht etwa der zu Ferrol isoelektronische Ruthenacyclopentadienyl-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{C}_4\text{H}_4$.

Verbindung **2** repräsentiert die erste Iridacyclopentadienyl-Spezies mit tripeldeckerartigem Aufbau; obwohl erstmalig bereits 1959 am Beispiel eines zu **2** isoelektronischen Eisencarbonylkomplexes beschrieben [15], sind Metallacyclopentadienyle dieses interessanten Strukturtyps noch relativ selten. Die Nidostruktur



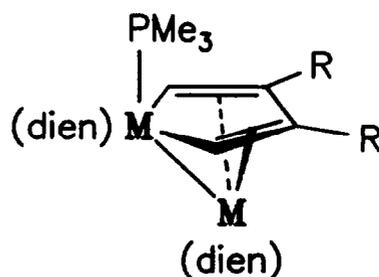
Schema 1.

steht im Einklang mit den vorhandenen fünf Gerüstbindungs-Elektronenpaaren im Cluster, wobei das Ir-Atom im Fünfring 18, die an den Metallacyclus π -gebundenen Ir-Atome nur 16 Valenzelektronen erreichen.

Die analoge Umsetzung von $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ [16] mit Butendiylmagnesium nimmt einen anderen Verlauf. Als Hauptprodukt entsteht bekanntes (η^4 -Cyclooctadien)-(η^3 -1-methylallyl)rhodium [17], während zu 1 und 2 analoge Rhodacyclopentadienyl-Komplexe im Produktgemisch lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen, dagegen nicht isoliert und näher charakterisiert werden konnten. Geht man jedoch von $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ [18] aus, ersetzt also den Cyclooctadien- durch den sterisch weniger anspruchsvollen Norbornadien-Liganden (nbd), so liefert die Umsetzung mit Butendiylmagnesium den dreikernigen Rhodacyclopentadienyl-Komplex 3 als einziges isolierbares Produkt. Damit erweist sich einmal mehr der wichtige Einfluß sterischer Faktoren auf den Ablauf metallorganischer Reaktionen. Bei der ergänzend durchgeführten analogen Umsetzung mit 2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diylmagnesium [12] wurde entsprechend 4 erhalten. Auch die Verbindungen 3 und 4 stellen die ersten Rhodiumkomplexe dieses Tripeldecker-Strukturtyps dar.

Die dreikernigen Verbindungen 2–4 werden in Tetrahydrofuran durch Trimethylphosphan bereits bei

Raumtemperatur rasch gespalten, wobei die zu 1 isoelektronischen Komplexe 5–7 in relativ guten Ausbeuten entstehen. Die jeweils abgespaltenen (dien)-MH-Bruchstücke finden sich als (dien) $\text{M}(\text{PMe}_3)_2\text{H}$, aber auch als $(\text{PMe}_3)_3\text{MH}$ wieder; diese Spezies wurden jedoch nicht isoliert, sondern nur massenspektrometrisch in den betreffenden Reaktionsprodukten nachgewiesen.



(5: M = Ir, dien = cod, R = H;

6: M = Rh, dien = nbd, R = H;

7: M = Rh, dien = nbd, R = CH_3)

3. Spektroskopische Daten

Die Elektronenstoß-Massenspektren (70 eV) sind hinsichtlich der Strukturen der ausreichend flüchtigen Komplexe 1–7 nur bedingt aussagekräftig, weshalb hier

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten ^a der Komplexe 1–7

Komplex	R^1, R^4	R^2, R^3	Hydrid	$\text{L}(\text{CH}=\text{CH})$	$\text{L}(\text{CH})$	$\text{L}(\text{CH}_2)$	PMe_3
1	4.85(m,2H)	6.46(m,2H)	-12.80(s,1H) -13.75(s,1H)	3.95(m,2H) 3.65(br,6H)		2.8–2.05(m,16H)	
2	3.63(m,2H)	5.33(m,2H)	-11.15(s,1H)	4.27(m,4H) 3.94(m,6H) 3.45(m,2H)		2.9–2.65(m,8H) 2.3(m,4H) 2.15(m,4H) 2.02(m,4H) 1.85(m,4H)	
3	4.11(m,2H)	5.25(m,2H)	-5.44(m,1H)	4.16(dd,4H) 3.91(m,4H)	3.59(m,2H) 3.75(m,1H) 3.63(m,1H)	1.31(t,2H) 1.46(m,2H)	
4	4.18(s,2H)	2.48(s,6H)	-4.43(m,1H)	3.66(dd,4H) 3.83(dd,4H) 3.62(m,4H)	3.58(m,2H) 3.76(m,2H) 3.91(m,1H) 3.81(m,1H)	0.87(t,2H) 1.31(t,2H) 1.46(m,2H)	
5	5.54(m,2H)	6.44(m,2H)		3.37(dd,4H) 4.18(m,2H) 3.93(m,4H) 3.14(m,2H)	3.42(m,2H)	0.86(t,2H) 2.97(m,2H) 2.61–2.1(m,14H)	0.98(d,9H)
6	5.92(m,2H)	6.40(m,2H)		4.64(dd,2H) 3.70(m,2H) 3.63(dd,4H)	3.95(m,1H) 3.22(m,1H) 3.18(m,2H)	1.38(m,2H)	1.02(d,9H)
7	5.58(s,2H)	2.20(d,6H)		4.59(m,2H) 3.76(m,2H) 3.46(dd,4H)	3.98(m,1H) 3.25(m,1H) 3.15(m,2H)	1.35(t,2H) 1.43(m,2H) 1.38(t,2H)	1.02(d,9H)

^a 270 MHz; C_6D_6 ; δ -Werte in ppm.

TABELLE 2. ^1H - ^1H - und ^1H - ^{31}P -Kopplungskonstanten (Hz) ^a

Komplex	$J(\text{R}^1\text{R}^2)$ $J(\text{R}^3\text{R}^4)$	$J(\text{R}^1\text{R}^3)$ $J(\text{R}^2\text{R}^4)$	$J(\text{R}^2\text{R}^3)$	$J(\text{PR}^1)$ $J(\text{PR}^4)$	$J(\text{PR}^2)$ $J(\text{PR}^3)$	$J(\text{PMe})$
1 ^b	5.5	1.9	3.0			
2	5.1	1.6	2.4			
3	5.0	1.9	2.2			
5	5.0	2.1	1.9	0.8	1.8	9.5
6	5.3	2.0	2.2	0.7	2.6	9.9
7				0	4.0	9.5
Ferrol [18]	5.3	2.3	2.4			

^a $J(\text{R}^1\text{R}^4) \approx 0$ Hz.^b $J(\text{H}^-\text{R}^2) = J(\text{H}^-\text{R}^3) = 0.75$ Hz.

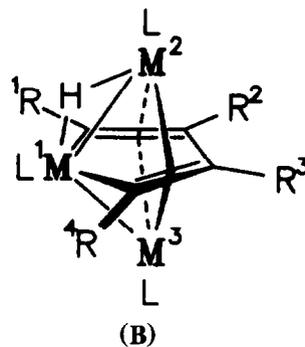
lediglich wenige qualitative Befunde herausgehoben seien.

Bei 1–4 stellt das Molekül-Ion gemeinsam mit durch H_2 -Abspaltungen entstandenen Fragmenten jeweils die Basispeakgruppe dar. Im Falle von 1 treten H_2 -Eliminierungen besonders stark hervor, bei 2 sind sie weniger ausgeprägt, bei 3 und 4 vernachlässigbar. Unter den Bedingungen der Feldionisation bzw. Felddesorption stimmt dagegen das Isotopenmuster der Molekül-Ionen von 1 und 2 mit dem berechneten überein, ein H_2 -Verlust ist hier nicht mehr erkennbar. Während das EI-Massenspektrum von 1 über H_2 -Abspaltungen hinaus kaum weitere Fragmentierungen zeigt, tritt bei den dreikernigen Komplexen 2–4 Verlust eines Dienliganden deutlich hervor, der wiederum von H_2 -Eliminierungen begleitet wird.

In den Massenspektren der PMe_3 -Komplexe 5–7 sind die Molekül-Ionen zwar intensiv, jedoch nicht Basispeaks, sie zeigen überdies keinerlei H_2 -Verlust. Dafür tritt konkurrierende Abspaltung des PMe_3 - und eines Dienliganden ein, wobei letztere überwiegt. Basispeak bei 5 ist $[\text{M} - \text{cod} - \text{H}_2]^+$, bei 6 und 7 $[\text{M} - \text{nbd} - \text{CH}_3]^+$.

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1; Bezifferung gemäß Formel B) liefern klare Aussagen über die Strukturen und belegen für 1–7 C_s -Symmetrie. Besonders charakteristisch ist das Auftreten von $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystemen bei den Verbindungen mit unsubstituierten Metallacyclopentadienyl-Ringen (1–3, 5, 6), die je nach Komplexotyp durch ^{103}Rh -, ^{31}P - oder Hydridkopplungen

weiter aufgespalten sein können. Es erscheinen jeweils zwei Multipletts, von denen das bei höherem Feld den dem Metallatom 1 benachbarten und damit stärker abgeschirmten Protonen zuzuordnen ist. Die in Tab. 2 und 3 aufgeführten Kopplungskonstanten wurden, soweit erforderlich, durch simulative Iteration (PANIC-Rechenprogramm) aus den Meßdaten ermittelt. Sie stimmen z.B. gut mit denen des einfachsten Ferrols $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{C}_4\text{H}_4$ [18] überein. In den Komplexen 4 und 7 mit $\text{R}^1, \text{R}^4 = \text{H}$ und $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$ treten erwartungsgemäß innerhalb des Rhodacyclopentadienyl-Ringes keine Kopplungen auf; es erscheinen jeweils zwei Singulets bzw. im Falle von 7 ist das R^2, R^3 -Signal durch den PMe_3 -Liganden zu einem Dublett aufgespalten.



Wertvolle Aufschlüsse liefern die Hydrid-Protonensignale. Das Auftreten zweier Resonanzen für 1 beweist, daß die H-Atome in der Symmetrieebene des Moleküls liegen und nicht etwa in einer dazu

TABELLE 3. ^{103}Rh - ^1H -Kopplungskonstanten(Hz)

Komplex	$J(\text{Rh}^1\text{R}^1)$ $J(\text{Rh}^1\text{R}^4)$	$J(\text{Rh}^1\text{R}^2)$ $J(\text{Rh}^1\text{R}^3)$	$J(\text{Rh}^2\text{R}^2)$ $J(\text{Rh}^2\text{R}^3)$	$J(\text{Rh}^3\text{R}^2)$ $J(\text{Rh}^3\text{R}^3)$	$J(\text{Rh}^1\text{H}^-)$	$J(\text{Rh}^2\text{H}^-)$	$J(\text{Rh}^3\text{H}^-)$
3 ^{a,b}	0	2.6	0.8	0.8	26.5	24.5	2.0
4 ^{a,b}	0.7				27.5	23.0	2.0
6 ^a	0	2.6		1.1			
7 ^a	0						

^a $J(\text{Rh}^3\text{R}^1) = J(\text{Rh}^3\text{R}^4) \approx 0$ Hz.^b $J(\text{Rh}^2\text{R}^1) = J(\text{Rh}^2\text{R}^4) \approx 0$ Hz.

senkrechten Ebene. Interessant sind die betreffenden Signalmuster in den Spektren von **3** und **4**; sie zeigen jeweils zwei recht große und nur wenig unterschiedliche Kopplungen zu zwei Rh-Kernen und eine um den Faktor 10 bis 15 kleinere zum dritten Rh-Atom. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß das Hydrid als Brücke zwischen zwei Rh-Zentren fungiert und legt nahe, daß eine solche auch in **2** existiert.

Die Signalmuster der Dienliganden sind ebenfalls im Einklang mit der C_s -Symmetrie der Komplexe; sie beweisen, daß an jedem Metallatom innerhalb eines Komplexes eine unterschiedliche chemische Umgebung herrscht. In den zweikernigen Spezies treten jeweils 2, in den dreikernigen **3** Dienliganden mit verschiedenem Resonanzverhalten auf. Überdies zeigt sich, daß das Dien an M^1 des Metallacyclopentadienyl-Ringes in fixierter Lage gebunden ist, während die übrigen Dienliganden in Lösung bei Raumtemperatur um die M-L-Bindungsachse rotieren, was an zwei Beispielen erläutert sei.

Im Falle von **1** liefern die olefinischen Protonen des starren cod-Liganden an Ir^1 zwei Signale (jeweils 2H), von denen eines mit den olefinischen Protonen des zweiten cod zusammenfällt (sich jedoch als Schulter noch abhebt); letztere ergeben durch die Ligandenrotation hingegen nur eine Resonanz (4H). In analoger Weise erklärt sich das für die olefinischen cod-Protonen von **2** beobachtete Signalmuster mit den Intensitätsverhältnissen $4/6 (= 4 + 2)/2$. Die starre Position der Dienliganden an den Metallatomen der Metallacyclen ist durch den sterischen Einfluß der Hydrid- bzw. Phosphanliganden bedingt.

Im Gegensatz zu Beobachtungen an Ferrolen [20,21] liefern die NMR-Spektren der zweikernigen Komplexe **1** und **5–7** keinerlei Hinweise auf dynamisches Verhalten der Metallacyclopentadienyl-Ringe. Ein gegenseitiger Wechsel zwischen den Bindungszuständen der Metallatome wird bei **1** durch die Hydrid-, bei **5–7** durch den Phosphanliganden verhindert.

Für den unterschiedlichen Bindungscharakter der Hydridatome in **1** bzw. in **2–4** liefern auch die IR-Spektren (KBr) Hinweise. Im Falle von **1** tritt eine breite Bande mit angedeuteter Dublettstruktur bei 2050 cm^{-1} auf, also in dem für terminale Ir-H-Streckschwingungen typischen Bereich [19]; sie fehlt bei **2–4**. Banden für verbrückende Hydride wären bei $ca. 1100\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten, fallen damit jedoch in einen Bereich, in dem die Dienliganden stark absorbieren und sind deshalb nicht zuzuordnen.

4. Röntgenstruktur-Untersuchungen

Lediglich von den Verbindungen **2** und **7** konnten Kristalle gezüchtet werden, deren Qualität für Rönt-

genbeugungs-Analysen ausreichte. Die Messungen erfolgten mit einem Syntex P2₁ (**2**) bzw. mit einem Enraf-Nonius CAD-4 Vierkreisdiffraktometer (**7**) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator).

Der Komplex **2** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1$, mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle; a 743.0, b 2599.8, c 744.1 pm, β 98.461°, V $1421.7 \cdot 10^6\text{ pm}^3$. Es wurden 3605 Reflexe (θ_{\max} 30°) gemessen, davon 3346 symmetrieunabhängige; 2973 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ wurden für die Verfeinerung herangezogen (135 Parameter); R 0.0785. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Struktur von **2** erwies sich leider als fehlgeordnet; die C-Atome der cod-Liganden an Ir2 und Ir3 (Abb. 1) ließen sich nicht lokalisieren. Offensichtlich sind im Kristall hinsichtlich der betreffenden Ir-cod-Bindungsachsen mehrere Rotamere statistisch verteilt; dagegen ist der cod-Ring an Ir1 in einer Lage fixiert. Die Daten in Tab. 4–6 sind folglich mit Vorbehalt zu betrachten und können nur ein angenähertes Strukturmodell vermitteln. Zumindest wird jedoch das aus den spektroskopischen Befunden abgeleitete Grundgerüst bestätigt.

Der bei 140 K vermessene Kristall von **7** ist triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, die Elementarzelle enthält ebenfalls 2 Formeleinheiten; a 1239.0(14), b 1354.2(4), c 649.9(13) pm, α 94.13(6), β 98.30(11), γ 85.62(5)°, V $1073.81 \cdot 10^6\text{ pm}^3$. Es wurden 4085 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen und 2954 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung verwendet (235 Parameter); R 0.0433. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 7–9 und in Abb. 2 wiedergegeben [22].

Die Strukturanalyse von **7** bestätigt die C_s -Symmetrie des Moleküls. Der Rhodacyclopentadienyl-Ring ist nicht planar; die Ebenen C18–C19–C20–C21 und

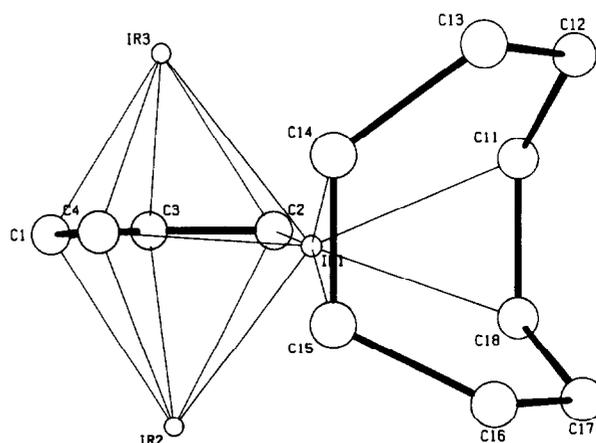


TABELLE 4. Atomparameter von 2^a

Atom	x	y	z	B
Ir1	0.2936(2)	0.2500(0)	0.2930(1)	2.39
Ir2	0.0981(4)	0.1772(1)	0.0901(4)	2.32
Ir3	0.0896(4)	0.3258(1)	0.0970(4)	1.89
C1	-0.0756(46)	0.2594(17)	0.0555(46)	1.22
C2	0.2448(52)	0.2540(26)	0.0087(48)	3.46
C3	0.0602(61)	0.2577(22)	-0.0750(56)	2.71
C4	0.0114(44)	0.2493(25)	0.2438(61)	0.87
C11	0.5609(78)	0.2792(25)	0.3061(131)	3.92
C12	0.6242(80)	0.3078(17)	0.4838(107)	3.39
C13	0.5073(164)	0.3192(24)	0.6341(105)	1.90
C14	0.3209(118)	0.2810(18)	0.5665(105)	1.16
C15	0.3201(95)	0.2268(37)	0.5683(91)	1.27
C16	0.4872(87)	0.1961(25)	0.6179(103)	2.14
C17	0.6246(120)	0.1780(31)	0.4703(121)	3.76
C18	0.5854(113)	0.2232(35)	0.3312(115)	4.08

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n).

TABELLE 5. Bindungsabstände (pm) in 2^a

Ir1–Ir2	270.7(3)	Ir3–C1	211(4)
Ir1–Ir3	276.8(3)	Ir3–C2	240(6)
Ir1–C2	210(3)	Ir3–C3	218(5)
Ir1–C4	208(3)	Ir3–C4	238(6)
Ir1–C11	212(6)	C1–C3	150(6)
Ir1–C14	217(7)	C1–C4	148(5)
Ir1–C15	212(7)	C2–C3	145(6)
Ir1–C18	226(8)	C11–C18	148(11)
Ir2–C1	249(4)	C14–C15	141(11)
Ir2–C2	240(6)		
Ir2–C3	242(5)		
Ir2–C4	234(6)		

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n).

TABELLE 6. Bindungswinkel (°) in 2^a

Ir2–Ir1–Ir3	89.8(1)	C3–C1–C4	112(3)
C2–Ir1–C4	79(2)	Ir2–C1–Ir3	114(1)
C11–Ir1–C18	39(3)	C1–C3–C2	115(3)
C14–Ir1–C15	38(3)	Ir2–C3–Ir3	114(2)
C11–Ir1–C14	82(3)	C3–C2–Ir1	117(3)
C15–Ir1–C18	81(3)	C3–C2–Ir2	74(3)
Ir1–Ir2–C2	48(1)	C3–C2–Ir3	66(3)
Ir1–Ir2–C4	48(1)	Ir2–C2–Ir3	109(2)
C2–Ir2–C3	34(1)	C1–C4–Ir1	117(3)
C3–Ir2–C1	35(1)	C1–C4–Ir2	78(3)
C1–Ir2–C4	35(1)	C1–C4–Ir3	61(3)
Ir1–Ir3–C2	48(1)	Ir2–C4–Ir3	110(2)
Ir1–Ir3–C4	47(1)	Ir1–C11–C18	75(4)
C2–Ir3–C3	37(1)	Ir1–C18–C11	65(4)
C3–Ir3–C1	41(2)	Ir1–C14–C15	69(4)
C1–Ir3–C4	38(1)	Ir1–C15–C14	73(4)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

TABELLE 7. Atomparameter von 7^a

Atom	x	y	z	B _{eq}
Rh1	0.62104(5)	0.68585(5)	0.85836(10)	1.29
Rh2	0.76583(5)	0.81102(5)	0.77073(10)	1.23
P	0.95028(17)	0.78688(17)	0.76776(36)	1.83
C1	1.0215(8)	0.8789(8)	0.6563(18)	3.67
C2	1.0327(7)	0.7828(9)	1.0253(15)	3.86
C3	0.9999(7)	0.6750(7)	0.6300(17)	3.10
C4	0.6608(8)	1.0666(7)	0.6684(16)	2.96
C5	0.7769(7)	1.0129(6)	0.6714(14)	2.23
C6	0.6079(7)	0.9760(6)	0.7248(14)	2.16
C7	0.7467(7)	0.9219(6)	0.5251(13)	2.04
C8	0.6446(7)	0.8989(6)	0.5589(13)	1.84
C9	0.7907(7)	0.9695(6)	0.8896(13)	1.86
C10	0.6869(7)	0.9463(6)	0.9192(13)	1.93
C11	0.3349(7)	0.6953(6)	0.9115(16)	2.56
C12	0.4108(6)	0.7710(6)	0.8564(14)	2.04
C13	0.4270(6)	0.6119(6)	0.9419(15)	2.31
C14	0.4640(6)	0.7120(6)	0.6799(13)	1.82
C15	0.4758(6)	0.6128(6)	0.7368(14)	2.07
C16	0.5053(6)	0.7636(6)	1.0342(13)	1.86
C17	0.5144(6)	0.6647(6)	1.0876(13)	1.85
C18	0.7297(6)	0.6775(6)	0.6275(13)	1.53
C19	0.7803(6)	0.7202(6)	1.0142(13)	1.50
C20	0.7618(6)	0.5922(6)	0.7457(14)	1.72
C21	0.7920(6)	0.6173(6)	0.9638(13)	1.51
C22	0.7635(7)	0.4866(6)	0.6539(15)	2.47
C23	0.8335(7)	0.5412(6)	1.1212(15)	2.44

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n).

TABELLE 8. Bindungsabstände (pm) in 7^a

Rh1–Rh2	270.4(1)	C6–C8	153.8(12)
Rh1–C14	213.6(8)	C6–C10	154.0(12)
Rh1–C15	214.2(8)	C7–C8	137.6(12)
Rh1–C16	213.1(8)	C9–C10	139.0(11)
Rh1–C17	217.7(8)	C11–C12	154.1(12)
Rh1–C18	214.7(8)	C11–C13	154.2(12)
Rh1–C19	215.2(7)	C12–C14	153.8(12)
Rh1–C20	225.4(8)	C12–C16	153.3(11)
Rh1–C21	227.8(8)	C13–C15	154.2(12)
Rh2–C7	224.5(8)	C13–C17	151.9(11)
Rh2–C8	222.1(8)	C14–C15	141.0(12)
Rh2–C9	225.6(8)	C16–C17	140.0(11)
Rh2–C10	223.3(8)	C18–C20	143.3(11)
Rh2–C18	222.4(8)	C19–C21	141.0(11)
Rh2–C19	205.2(8)	C20–C21	143.6(11)
P–Rh2	228.6(2)	C20–C22	150.9(11)
P–C1	182.7(10)	C21–C23	151.3(11)
P–C2	183.3(9)	Rh1···C12	276.5
P–C3	181.6(10)	Rh1···C13	281.1
C4–C5	156.1(12)	Rh2···C5	287.2
C4–C6	152.5(12)	Rh2···C6	285.8
C5–C7	153.7(12)	Rh2···C20	296.0
C5–C9	155.6(12)	Rh2···C21	296.5

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n).

TABELLE 9. Ausgesuchte Bindungswinkel (°) in 7^a

Rh2-Rh1-C14	111.7(2)	C8-C6-C10	101.1(6)
Rh2-Rh1-C16	144.4(3)	C5-C7-C8	106.9(8)
C14-Rh1-C18	103.0(3)	C5-C9-C10	105.9(7)
C15-Rh1-C20	106.3(3)	C6-C10-C9	107.2(7)
C16-Rh1-C19	106.5(3)	C12-C11-C13	93.9(6)
C17-Rh1-C21	109.7(3)	C12-C14-C15	105.3(8)
C18-Rh1-C20	37.9(3)	C14-C12-C16	100.0(6)
C18-Rh1-C21	65.3(3)	C15-C13-C17	99.1(6)
C19-Rh1-C20	65.0(3)	Rh1-C14-C15	71.0(5)
C19-Rh1-C21	37.0(3)	Rh1-C15-C14	70.5(4)
C20-Rh1-C21	36.9(3)	Rh1-C16-C17	72.8(5)
Rh1-Rh2-P	130.2(1)	P-Rh2-C7	92.7(2)
Rh1-Rh2-C7	129.4(2)	P-Rh2-C9	88.7(2)
Rh1-Rh2-C8	95.0(2)	P-Rh2-C18	95.4(2)
Rh1-Rh2-C9	129.8(2)	P-Rh2-C19	89.1(2)
Rh1-Rh2-C10	95.2(2)	C7-Rh2-C8	35.9(3)
Rh1-Rh2-C18	51.6(2)	C9-Rh2-C10	36.1(3)
Rh1-Rh2-C19	51.6(2)	C7-Rh2-C9	64.6(3)
C18-Rh2-C19	76.9(3)	C7-Rh2-C19	174.8(3)
Rh2-P-C1	119.3(3)	C9-Rh2-C18	171.5(3)
Rh2-P-C2	115.0(3)	Rh1-C17-C16	69.3(5)
Rh2-P-C3	117.4(3)	C13-C17-C16	106.6(7)
C1-P-C2	99.4(5)	C12-C16-C17	105.9(7)
C1-P-C3	99.7(5)	Rh2-C18-C20	116.8(6)
C2-P-C3	103.0(5)	Rh2-C19-C21	116.6(6)
Rh2-C7-C8	71.1(5)	C18-C20-C21	112.9(7)
Rh2-C8-C7	73.0(5)	C18-C20-C22	124.3(8)
Rh2-C9-C10	71.1(4)	C21-C20-C22	122.8(8)
Rh2-C10-C9	72.9(5)	C19-C21-C20	112.7(7)
C5-C4-C6	94.7(7)	C19-C21-C23	123.9(8)
C7-C5-C9	102.1(6)	C20-C21-C23	123.4(7)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

Rh2-C18-C19 schließen einen Winkel von 17° ein. Andererseits sind die C-Atome 18-21 und die Mittelpunkte der C=C-Bindungen des an Rh2 gebundenen

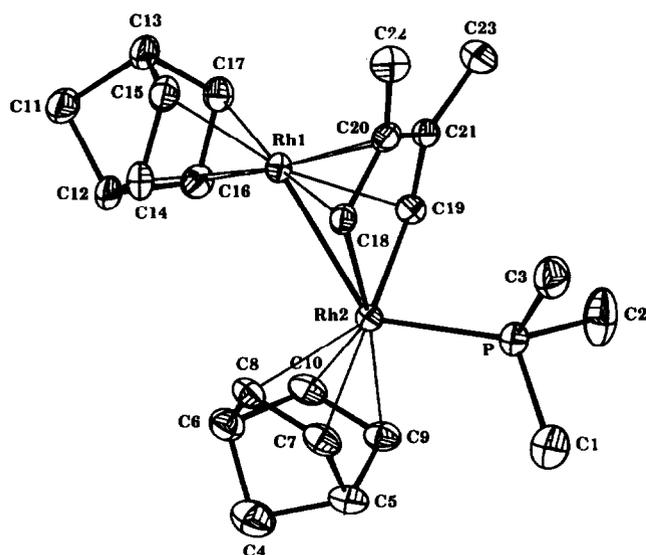


Abb. 2. ORTEP-Ansicht des Moleküls 7 ohne H-Atome.

Norbornadiens praktisch koplanar, das Rh2-Atom ragt um 35 pm aus dieser Ebene heraus (Abb. 2); dadurch stellt sich zwischen Rh1 und Rh2 mit 270.4 pm der typische Abstandswert für eine Einfachbindung ein. Die Rh2-P-Bindungsachse bildet mit der genannten Ebene einen Winkel von 74.4° und ist aufgrund sterischer Abstoßung vom nbd-Liganden C4-C10 weg geneigt.

Trotz der nicht perfekten Planarität des Metallacyclus ist die Bezeichnung als Rhodacyclopentadienyl-System durchaus gerechtfertigt, denn die Bindungslängen weisen in Richtung einer cyclischen Elektrendelokalisation. Die Abstände innerhalb der C₄-Einheit C18-C21 sind ausgeglichen und bewegen sich um den Mittelwert 142.6 pm, der etwa dem in CpRh-Komplexen anzutreffenden entspricht. Die Abstände Rh2-C18 und Rh2-C19 (im Mittel 203.8 pm) sind gegenüber Rh-C-Einfachbindungen (209-211 pm) deutlich verkürzt und belegen damit Doppelbindungscharakter. Ein weiterer Hinweis resultiert aus der Bindungssituation zwischen Rh1 und dem C₄-Teil C18-C21; diese entspricht nicht der in η⁴-Dienkomplexen später Übergangsmetalle durchwegs beobachteten mit kurzen M-C-Distanzen zu den "inneren" und langen zu den "äußeren" C-Atomen des Diensystems. Vielmehr sind diese Verhältnisse bei 7 gerade umgekehrt, was für den ausgeprägten sp²-Charakter von C18 und C19 spricht.

Interessante Relationen treten schließlich bei einem Vergleich der Bindungsverhältnisse in den beiden (nbd)Rh-Einheiten von 7 zutage. Der Rückbindungsanteil bei (nbd)Rh1 (kürzere Rh1-C- und längere C=C-Abstände) ist offensichtlich stärker ausgeprägt als im Falle (nbd)Rh2 (längere Rh2-C- und kürzere C=C-Abstände). Diese Unterschiede sind wiederum konsistent mit dem Mehrfachbindungscharakter innerhalb der C18-Rh2-C19-Einheit, durch den die Metallorbitale mit π-Symmetrie stärker beansprucht werden und folglich in geringerem Maße für die Rückbindung zum Norbornadien zur Verfügung stehen.

5. Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas und mit absolutierten Solventien durchgeführt werden. Die Ausgangsmaterialien wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert ([{(cod)IrCl}₂], [13]; [(nbd)RhCl]₂, [16]; Butadienmagnesium-Verbindungen, [12]). Die angegebenen Mol.-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt und beziehen sich im Falle der Iridiumkomplexe auf das ¹⁹³Ir-Isotop. Das verwendete Al₂O₃ (Woelm) wurde zuvor im Hochvakuum ausgeheizt und sodann mit 7.5% H₂O versetzt.

5.1. $\eta^5[1-(\eta^4\text{-Cycloocta-1,5-dien})\text{-1-dihydrido-iridacyclopentadienyl}](\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{iridium}$ (1) und $\mu\text{-Hydrido-}\mu\text{-}\eta^5[1-(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{-iridacyclopentadienyl}]\text{bis}[(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{iridium}]$ (2)

Zu einer Suspension von 334 mg (1.5 mmol) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2\text{THF}]_n$ in 15 ml THF wird bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 672 mg (1 mmol) $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ in 15 ml THF getropft. Es tritt sofort Farbumschlag nach dunkelrotbraun ein. Beim langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur hellt sich das Reaktionsgemisch unter Bildung eines Niederschlages auf. Nach weiterem 2-stündigen Rühren wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und über eine 1 cm hoch mit Al_2O_3 beschichtete Fritte filtriert. Nach erneutem Abziehen des Solvens wird wieder mit 10 ml THF aufgenommen und auf -78°C abgekühlt, wobei 2 als hellgelbes, feinkristallines Produkt ausfällt. Die Mutterlauge wird auf das halbe Volumen eingeeengt und erneut tiefgekühlt, wobei weiteres Produkt anfällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges erhält man insgesamt 122 mg (0.128 mmol; 19%) 2, Fp. 180°C (Zers.). Gef.: C, 35.19; H, 4.34; Mol.-Masse, 956. $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{Ir}_3$ ber.: C, 35.24; H, 4.33%; Mol.-Masse, 954.29.

Aus der verbliebenen Mutterlauge wird das THF abgezogen, der Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen und über Al_2O_3 filtriert. Nach Einengen auf 5 ml und Abkühlen auf -78°C erhält man 86 mg (0.13 mmol; 13%) fast farbloses 1, Fp. 108°C (Zers.). Gef.: C, 36.80; H, 4.77; Mol.-Masse, 656. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ir}_2$ ber.: C, 36.68; H, 4.62%; Mol.-Masse, 654.90.

5.2. $\mu\text{-Hydrido-}\mu\text{-}\eta^5[1-(\eta^4\text{-norbornadien})\text{-rhodacyclopentadienyl}]\text{bis}[(\eta^4\text{-norbornadien})\text{rhodium}]$ (3)

Zu einer Suspension von 334 mg (1.5 mmol) $[\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2\text{THF}]_n$ in 30 ml THF wird bei -60°C eine Lösung von 625 mg (1.36 mmol) $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ in 30 ml THF unter Rühren getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 1 h und zieht das Solvens ab. Der Rückstand wird in 10 ml Benzol aufgenommen und die Lösung über eine 1 cm hohe Al_2O_3 -Schicht filtriert. Nach Abziehen des Benzols wird das Produkt in 15 ml Ether aufgeschlämmt und filtriert. Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man 179 mg (0.28 mmol; 31%) rotbraunes 3, Zers. ab 150°C . Gef.: C, 46.90; H, 4.73; Mol.-Masse, 638. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Rh}_3$ ber.: C, 47.05; H, 4.58%; Mol.-Masse, 638.22.

5.3. $\mu\text{-Hydrido-}\mu\text{-}\eta^5[1-(\eta^4\text{-norbornadien})\text{-3,4-dimethyl-rhodacyclopentadienyl}]\text{bis}[(\eta^4\text{-norbornadien})\text{rhodium}]$ (4)

Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 5.2. unter Einsatz von 136 mg (0.54 mmol) [2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diyl-Mg \cdot 2THF] $_n$ und 250 mg (0.54 mmol)

$[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$, jeweils in 20 ml THF. Nach der letzten Filtration befindet sich das Produkt in der Etherphase; es scheidet sich bei Kühlung auf -78°C als brauner, feinkristalliner Niederschlag ab, wird filtriert, mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 87.6 mg (0.13 mmol; 36%) 4, Fp. 140°C (Zers.). Gef.: C, 48.41; H, 4.81; Mol.-Masse, 666. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Rh}_3$ ber.: C, 48.67; H, 4.99%; Mol.-Masse, 666.28.

5.4. $\eta^5[1-(\eta^4\text{-Cycloocta-1,5-dien})\text{-1-(trimethylphosphan)-iridacyclopentadienyl}](\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{iridium}$ (5)

Zu einer Suspension von 62 mg (0.065 mmol) 2 in 2 ml THF werden 0.1 ml (0.97 mmol) Trimethylphosphan gegeben. Die Suspension klärt sich sofort unter Farbumschlag nach orangebraun. Nach 30 min Rühren wird das THF im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 2 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 25 mg (0.034 mmol; 52%) cremefarbenes, feinkristallines 5, Fp. 150°C (Zers.). Gef.: C, 37.94; H, 5.12; Mol.-Masse, 730. $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{Ir}_2\text{P}$ ber.: C, 37.90; H, 5.12%; Mol.-Masse, 728.96.

5.5. $\eta^5[1-(\eta^4\text{-Norbornadien})\text{-1-(trimethylphosphan)-rhodacyclopentadienyl}](\eta^4\text{-norbornadien})\text{rhodium}$ (6)

40 mg (0.063 mmol) 3 werden in 10 ml THF gelöst und mit 0.06 ml (0.58 mmol) Trimethylphosphan versetzt, wobei sofort Trübung eintritt. Das Gemisch wird kurz auf 30°C erwärmt und dann bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Das THF wird abgezogen, der Rückstand in Hexan gelöst und über eine 1 cm hohe Al_2O_3 -Schicht unter Nachwaschen mit Hexan filtriert, wobei nur das gelbe Eluat aufgefangen wird. Nach Abziehen des Solvens im Hochvakuum erhält man 24 mg (0.046 mmol; 73%) gelbes, kristallines 6, Fp. 140°C (Zers.). Gef.: C, 48.53; H, 5.75; Mol.-Masse, 518. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{PrH}_2$ ber.: C, 48.67; H, 5.64%; Mol.-Masse, 518.25.

5.6. $\eta^5[1-(\eta^4\text{-Norbornadien})\text{-1-(trimethylphosphan)-2,3-dimethylrhodacyclopentadienyl}](\eta^4\text{-norbornadien})\text{rhodium}$ (7)

Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5.5. unter Einsatz von 40 mg (0.06 mmol) 4 und 0.04 ml (0.39 mmol) Trimethylphosphan. Man erhält 21 mg (0.038 mmol; 64%) gelbes, kristallines 7, Fp. 150°C (Zers.). Gef.: C, 50.29; H, 6.08; Mol.-Masse, 546. $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{PrH}_2$ ber.: C, 50.57; H, 6.09%; Mol.-Masse, 546.30.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für fi-

nanzielle Förderung, der Firma Degussa AG für wertvolle Sachspenden.

Literatur

- 1 J. Müller und C. Friedrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C27.
- 2 W. Reppe und H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 133.
- 3 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band Fe, C 3, Springer, Berlin, 1980, S. 24.
- 4 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1982, S. 548.
- 5 Vgl. die Literaturübersicht in H. Yamazaki, K. Yasufuku und Y. Wakatsuki, *Organometallics*, 2 (1983) 726.
- 6 H.D. Kaesz, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nichols und F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
- 7 M.I. Bruce und T.A. Kuc, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) C1.
- 8 R. Victor, R. Ben-Shoshan und S. Sarel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1241.
- 9 P.A. Corrigan, R.S. Dickson, G.D. Fallon, L.J. Michel und C. Mok, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 1937.
- 10 M. Angoletta, P.L. Bellon, F. Demartin und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 150.
- 11 J. Müller, C. Hänsch und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) C21.
- 12 K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 201; S.S. Wreford und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3918; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.
- 13 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3610.
- 14 J. Müller, K. Qiao, M. Siewing und B. Westphal, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 23669) im Druck.
- 15 W. Hübel und E.H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250.
- 16 J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 17 H.-O. Stühler und J. Müller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1359.
- 18 G. Dettlaf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) 213.
- 19 H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231.
- 20 R. Case, E.R.H. Jones, N.V. Schwarz und M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc. London*, (1962) 256.
- 21 D.L. Thorn und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 126.
- 22 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57268, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.