

π -Olefin-Iridium-Komplexe

XIX *. Synthese, Struktur und Reaktivität von Bis(dien)iridium-benzyl-, -cyclopropyl-, -vinyl- und -cyclopentadienyl-Komplexen

Jörn Müller, Christian Friedrich, Petra Escarpa Gaede, Sven Sodemann und Ke Qiao

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

(Eingegangen den 23. September 1993)

Abstract

The square-pyramidal complexes $(\eta^4\text{-diene})_2\text{IrR}$ [R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, *cyclo*- C_3H_5 , diene = 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (dmb), cyclohexa-1,3-diene (chd); R = C_2H_5 , diene = chd] are obtained by treatment of $(\eta^4\text{-diene})_2\text{IrCl}$ with RM (M = MgX, Li). For diene = chd and RM = NaCp, $(\eta^2\text{-chd})_2\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp})$ was formed as the first compound with η^2 -bonded cyclohexadiene ligands, and was characterized by X-ray crystal analysis. With an excess of PMe_3 , $(\text{chd})_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ undergoes ligand substitution to form $(\text{chd})(\text{PMe}_3)_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, whereas the dmb compound does not react. The heterobimetallic complexes $(\text{dmb})_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, as well as $(\text{dmb})_2\text{IrC}_6\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo), have been prepared, whilst attempts to synthesize the corresponding $(\text{chd})_2\text{IrRM}(\text{CO})_3$ species failed. A general mechanism for the formation of pentacoordinated $(\eta^4\text{-diene})_2\text{IrR}$ by treatment of the corresponding halides with carbanions is proposed.

Zusammenfassung

Die quadratisch-pyramidalen Komplexe $(\eta^4\text{-dien})_2\text{IrR}$ [R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, *cyclo*- C_3H_5 , dien = 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (dmb), Cyclohexa-1,3-dien (chd); R = C_2H_5 , dien = chd] werden erhalten durch Umsetzung von $(\eta^4\text{-dien})_2\text{IrCl}$ mit RM (M = MgX, Li). Im Falle dien = chd und RM = NaCp wird $(\eta^2\text{-chd})_2\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp})$ als erste Verbindung mit η^2 -gebundenen Cyclohexadienliganden erhalten und wurde durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Mit überschüssigem PMe_3 erfolgt bei $(\text{chd})_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Ligandensubstitution unter Bildung von $(\text{chd})(\text{PMe}_3)_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, während die dmb-Verbindung nicht reagiert. Die Heterobimetal-Komplexe $(\text{dmb})_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ sowie $(\text{dmb})_2\text{IrC}_6\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo) wurden dargestellt, während Versuche, die betreffenden $(\text{chd})_2\text{IrRM}(\text{CO})_3$ -Spezies zu synthetisieren, scheiterten. Ein allgemeiner Mechanismus für die Bildung von pentakoordiniertem $(\eta^4\text{-dien})_2\text{IrR}$ durch Umsetzung der betreffenden Halogenide mit Carbanionen wird vorgeschlagen.

Key words: Iridium; Chromium; Molybdenum; Diolefin; Nuclear magnetic resonance; X-ray diffraction

1. Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten hatten wir bereits mehrfach über Bis(η^4 -dien)-iridium- σ -organyle berichtet, die allgemein durch Umsetzung von $(\text{dien})_2\text{IrCl}$ mit

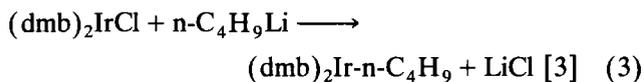
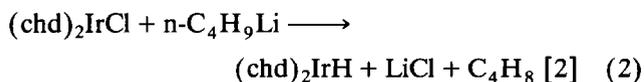
RM (M = MgX, Li) zugänglich sind [2–4]. Entsprechende Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Dienliganden lassen sich überdies durch Reaktion von $[(\text{dien})\text{IrCl}]_2$ mit RM in Gegenwart eines weiteren Diens erhalten [2]. Der Reaktionsverlauf und die Stabilität der Komplexe werden allerdings entscheidend durch die Art der Diene und der Reste R beeinflusst, was anhand repräsentativer Beispiele in Gl. (1)–(6) veranschaulicht sei.

Correspondence to Prof. Dr. J. Müller.

* XVIII Mitteilung, siehe Lit. 1.



(chd = Cyclohexa-1,3-dien; R = CH₃, C₆H₅, 2-Furyl,
2-Thienyl, 2-N-Methylpyrrolyl)



(dmb = 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien)

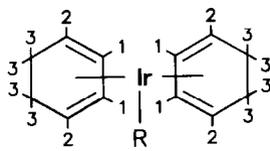
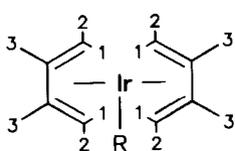


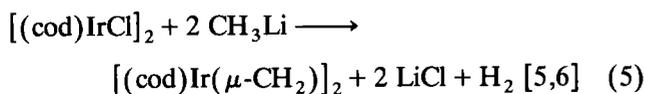
(C₇H₁₀ = Cyclohepta-1,3-dien, C₇H₉
= Cyclohepta-1,3-dien-5-yl, R = CH₃, C₆H₅)

TABELLE 1. ¹NMR-Daten der Komplexe 3–11 (δ in ppm)

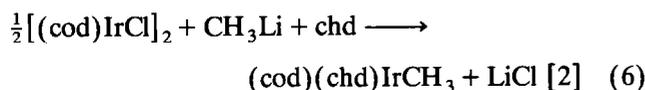
Komplex	H ¹	H ²	H ³	R
3 ^h	0.01 (d, 4H) ^a	2.48 (d, 4H) ^a	1.67 (s, 12H)	3.59 (s, 2H) 6.82 (m, 1H _{para}) 7.04 (m, 4H _{ortho} , H _{meta})
4 ^h	4.87 (m, 4H)	3.30 (m, 4H)	1.22 (m, 4H _{exo}) 1.49 (m, 4H _{endo})	3.57 (s, 2H) 6.93 (t, 1H _{para}) ^b 7.07 (dd, 2H _{meta}) ^{b,c} 7.49 (d, 2H _{ortho}) ^c
5 ^h	3.77 (m, 1H _{ax}) 4.69 (m, 1H _{äq})	2.06 (m, 1H _{ax}) 2.42 (m, 1H _{äq})	0.87 (m, 2H) 1.19–1.50 (m, 2H)	2.30 (m, 2H) 6.65 (t, 1H _{para}) ^b 6.81 (d, 2H _{ortho}) ^b 6.96 (t, 2H _{meta}) ^b 1.35 (d, 9H _{PMc}) ^d 1.65 (d, 9H _{PMc}) ^d
6 ^h	0.16 (d, 4H) ^a	2.53 (d, 4H) ^a	1.67 (s, 12H)	3.26 (s, 2H) 5.04 (m, 1H _{para}) 5.13 (m, 2H _{meta}) 5.45 (m, 2H _{ortho})
7 ^h	0.95 (s, 4H)	2.78 (s, 4H)	1.75 (s, 12H)	4.92 (m, 2H _{meta}) 5.51 (m, 1H _{para}) 6.15 (m, 2H _{ortho})
8 ^h	0.59 (d, 4H) ^a	2.78 (d, 4H) ^a	1.75 (s, 12H)	5.63 (m, 2H _{meta}) 5.82 (m, 1H _{para}) 6.55 (m, 2H _{ortho})
9 ⁱ	4.26 (m, 4H)	3.22 (m, 4H)	1.35 (m, 4H _{exo}) 2.24 (m, 4H _{endo})	1.93 (m, 1H) 0.80 (m, 2H _{cis}) 1.47 (m, 2H _{trans})
10 ^h	0.25 (d, 4H) ^a	2.48 (d, 4H) ^a	1.72 (s, 12H)	0.87 (m, 1H) -0.03 (m, 2H _{cis}) 0.54 (m, 2H _{trans})
11 ⁱ	4.42 (m, 4H)	3.37 (m, 4H)	1.48 (m, 4H _{exo}) 2.07 (m, 4H _{endo})	8.53 (dd, 1H) ^{e,f} 6.03 (dd, 1H _{trans}) ^{e,g} 7.04 (dd, 1H _{cis}) ^{f,g}

^a ²J(H¹H²) = 2 Hz. ^b ³J(HH) = 8 Hz. ^c ³J(HH) = 7 Hz. ^d ²J(PH) = 9 Hz. ^e ³J(HH_{trans}) = 18 Hz. ^f ³J(HH_{cis}) = 10 Hz. ^g ²J(H_{trans}H_{cis}) = 4 Hz.
^h C₆D₆. ⁱ CD₂Cl₂.





(cod = Cycloocta-1,5-dien)

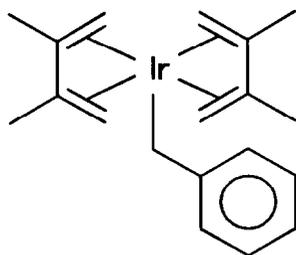


Während für R = Methyl oder Phenyl in der Regel stabile Verbindungen gebildet werden (Gln. (1), (6)), beweist Gl. (4), daß Ausnahmen von dieser Regel möglich sind. Enthält der σ -Organylrest β -H-Atome, so erfolgt im allgemeinen Olefinabspaltung unter Bildung von Hydridokomplexen (Gl. (2)); die β -Eliminierung kann jedoch durch sterisch anspruchsvolle Dienliganden unterdrückt werden (Gl. (3)). Einen Sonderfall stellt die Umsetzung gemäß Gl. (5) dar, deren Mechanismus bislang ungeklärt ist. Diese Beispiele demonstrieren, daß Vorhersagen über den Verlauf derartiger Reaktionen schwer zu treffen sind.

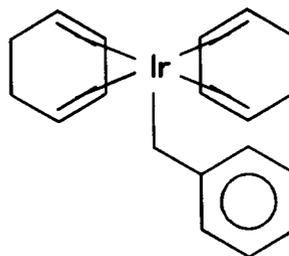
In dem Bestreben, näheren Aufschluß über den Einfluß σ -gebundener Gruppen R sowie von Dienliganden auf die Stabilität der Verbindungen zu erhalten, haben wir eine Reihe neuer Bis(dien)iridium-R-Komplexe synthetisiert, die σ -Reste R sowohl mit sp^3 - als auch mit sp^2 -hybridisiertem metallgebundenem C-Atom enthalten.

2. Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von Chlorobis(η^4 -dien)iridium [dien = 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (1), Cyclohexa-1,3-dien (2)] mit Benzylmagnesiumchlorid in Benzol/Ether bei Raumtemperatur führt zur Bildung der Benzylverbindungen 3 und 4. Die kristallinen Substanzen sind längere Zeit an Luft stabil und zersetzen sich erst oberhalb 120°C. Die Zahl der Signale insbesondere der olefinischen Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) beweist für die Komplexe C_{2v} -Symmetrie mit quadratisch-pyramidaler Koordination am Iridiumatom bei freier Drehbarkeit der Benzylgruppen um die Ir-C-Bindungsachse.



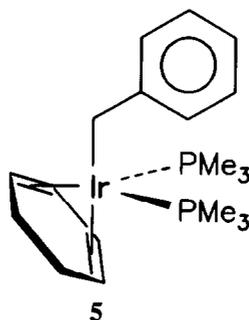
3



4

Sowohl in den Massenspektren als auch anhand der Reaktivität gegenüber Trimethylphosphan zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen 3 und 4, die für eine höhere Stabilität der Dimethylbutadien-Ir-Bindung sprechen. Im Massenspektrum (El, 70 eV) von 3 erscheint das Molekül-Ion mit geringer Intensität (2.2%), das $[\text{M-dmb-H}_2]^+$ -Fragment ist ebenfalls schwach (8.2%), den Basispeak bildet das Ion $[\text{M-C}_7\text{H}_7]^+$. Im Gegensatz dazu wird bei 4 kein M^+ beobachtet, die Fragmente $[\text{M-chd-H}_2]^+$ und $[\text{M-C}_7\text{H}_7]^+$ treten in vergleichbaren Intensitäten auf (14 bzw. 15%), und den Basispeak stellt hier das Ion C_7H_7^+ . Mit überschüssigem PMe_3 gelingt im Falle von 4 in Ether bei 60°C der Austausch eines Cyclohexadiens durch zwei Phosphanliganden (Bildung von 5), während 3 unter analogen Bedingungen nicht reagiert.

Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 zu folgern ist, bewirkt die Ligandensubstitution den Übergang von quadratisch-planarer zu annähernd trigonal-bipyramidaler Koordination. Ordnet man der Benzylgruppe als σ -Donor in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [7, 8] eine axiale Position zu, legen die zusätzliche Aufspaltung der Signale für die olefinischen Cyclohexadien-Protonen (Tabelle 1) sowie das Auftreten zweier chemisch nichtäquivalenter PMe_3 -Gruppen bei δ -Werten von 1.35 und 1.65 ppm [$^2J(\text{PH}) = 9 \text{ Hz}$] folgende Struktur nahe:

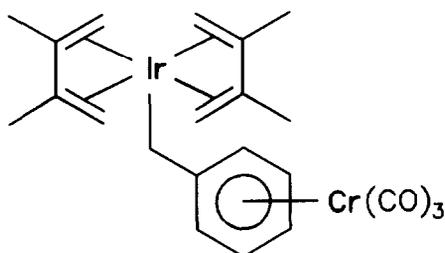


5

Die Zuordnung der Diensignale von 5 in Tabelle 1 erfolgte in Anlehnung an Ergebnisse von Shapley und Osborn [9], die isostrukturelle Verbindungen des Typs $(\text{cod})(\text{PR}_3)_2\text{IrR}$ NMR-spektrometrisch untersucht haben. Der Hauptfragmentierungsweg des sehr intensitätsschwachen Molekül-Ions (0.5%) im Massenspek-

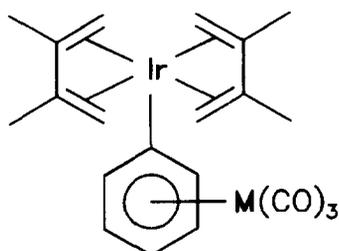
trum von **5** besteht in der sukzessiven Abspaltung des Benzylrestes (m/z 412, 51%) und des C_6H_8 -Liganden (m/z 345, 100%), während der Verlust des letzteren direkt aus M^+ von untergeordneter Bedeutung ist (m/z 436, 2%).

Ausgehend von **3** und **4** haben wir die Möglichkeit zur Synthese heterobimetallischer Komplexe durch Koordination eines Tricarbonylmetall-Fragments an den Arenring studiert. Auch hier zeigen sich bemerkenswerte Stabilitätsunterschiede zwischen der dmb- und der chd-Verbindung. So liefert die Umsetzung von **3** mit Tris(acetonitril)chromtricarbonyl in THF ein 1:1-Gemisch des Eduktes mit **6**, das chromatographisch nicht getrennt werden konnte. Sowohl die starke Hochfeldverschiebung der Arensignale als auch das Massenspektrum des Gemisches beweisen jedoch die Bildung des heterobimetallischen Komplexes. Dagegen scheiterten alle Versuche, analoge Verbindungen durch Umsetzung von **4** mit $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo$) zu synthetisieren. Hierbei konnte lediglich Zersetzung von **4** beobachtet werden.



6

Zu Vergleichszwecken wurden auch die betreffenden Phenylverbindungen $(dmb)_2IrC_6H_5$ [**3**] und $(chd)_2IrC_6H_5$ [**2**] mit $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) umgesetzt. Dabei resultierte ein ähnliches Verhalten wie bei den Benzylkomplexen, denn lediglich im Falle der Dimethylbutadienverbindung ließen sich Heterobimetall-Spezies (**7** und **8**) synthetisieren, wobei hinsichtlich der Ausbeuten ein drastischer Rückgang in der Reihe $Cr > Mo \gg W$ zu verzeichnen war. Im Gegensatz zu **6** konnten **7** und **8** in Form gelber bzw. hellgrüner Kristalle rein isoliert werden.

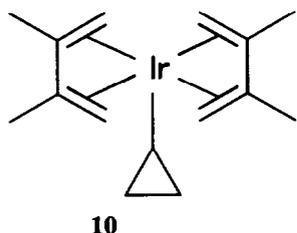
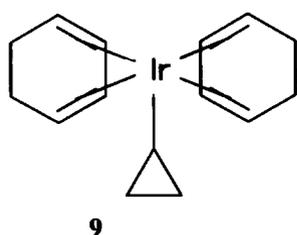
7: $M = Cr$ 8: $M = Mo$

Wie bei **6** beobachtet man auch bei **7** und **8** im NMR-Spektrum (Tabelle 1) eine drastische Hochfeldverschiebung der Aren-Protonensignale, während die H-Atome der Dienliganden von der Einführung des $M(CO)_3$ -Fragments weitgehend unbeeinflusst bleiben. In den IR-Spektren (KBr) erscheinen die $\nu(CO)$ -Schwingungen von **7** bei 1842, 1865 und 1945 cm^{-1} , die von **8** bei 1840, 1855 und 1935 cm^{-1} .

Die Fragmentierung in den Massenspektren von **6** und **7** verläuft partiell recht unterschiedlich, was vorrangig auf die (bereits bei **3** und **4** beobachtete) Labilität der Ir-Benzyl-Bindung zurückzuführen ist. In beiden Fällen spaltet das Molekül-Ion zunächst simultan zwei, dann den dritten CO-Liganden ab; parallel zu letzterem Prozeß findet auch Eliminierung von dmb und H_2 statt. Während jedoch bei **6** der Basispeak durch das Fragment $(dmb)_2Ir^+$ (m/z 357) gebildet wird, treten im Spektrum von **7** die Ionen $(dmb)IrC_6H_5Cr^+$ und $(dmb-H_2)IrC_6H_5Cr^+$ (m/z 404 bzw. 402) als stärkste Signale auf. Überraschenderweise unterliegt das Molekül-Ion von **8** nicht der CO-Eliminierung, sondern spaltet primär einen dmb-Liganden ab, die Interpretation der nachfolgenden Fragmentierung wird hier allerdings durch die ausgeprägte Isotopie des Mo-Atoms sowie durch zahlreiche H_2 -Abspaltungen sehr erschwert.

Der Einfluß des σ -Liganden auf die Stabilität der Bis(dien)iridium-R-Verbindungen manifestiert sich besonders deutlich in den Cyclopropylkomplexen. Die Synthese der wenigen, bisher bekannten Rhodium- und Iridiumcyclopropyl-Spezies erfolgte vor allem im Zusammenhang mit der Untersuchung katalytischer Prozesse bzw. der damit eng verknüpften C-H-Aktivierung durch Übergangsmetalle. Als Beispiele seien die Verbindungen $(Ph_2MeP)_2(CO)Cl_2IrC_3H_5$ [**10**], $Cp^*(Me_3P)(n-C_3H_7)IrC_3H_5$ [**11**] und $Cp^*(Me_3P)(H)RhC_3H_5$ [**12**] angeführt.

Durch Reaktion von **2** mit Cyclopropyllithium in Ether unter schonenden Bedingungen gelang die Synthese von **9**; der Komplex konnte allerdings lediglich in einer Reinausbeute von 5% isoliert werden. Die analoge Umsetzung von **1** blieb erfolglos; selbst nach 68 h war kein entsprechendes Produkt nachweisbar. Führt man die Reaktion von **1** jedoch mit Cyclopropylmagnesiumbromid bei Raumtemperatur durch, so entsteht **10** in einer Reinausbeute von 3%. Die geringen Ausbeuten sind durch Zersetzungsprozesse bei der Aufarbeitung bedingt, d.h. die Komplexe sind in Lösung wesentlich labiler als etwa **3** und **4**, obwohl sie wie diese in kristalliner Form längere Zeit luftstabil sind. Sie stellen die ersten Cyclopropyliridium-Verbindungen dar, die ausschließlich Kohlenwasserstoff-Liganden enthalten.



Im Gegensatz zu den NMR-Spektren (Tabelle 1) sind die Massenspektren von **9** und **10** strukturell wenig aussagekräftig, da bereits die Molekül-Ionen (**9**: m/z 394, 4.5%, **10**: m/z 398, 15%) zu extensiver Wasserstoffeliminierung neigen, die offenbar mit drastischen Umlagerungen innerhalb der Ligandensphäre einhergeht. Immerhin tritt bei **9** das Ion $[M-C_3H_6]^+$ (m/z 352, 32%) deutlich hervor, den Basispeak bildet das um zwei H_2 -Moleküle ärmere Fragment bei m/z 348. Demgegenüber ist im Spektrum von **10** das Ion $[M-C_3H_5]^+$ (m/z 357, 76%) klar erkennbar, während

der Basispeak bei m/z 312, formal $[M-dmb-H_2]^+$, erscheint.

Ähnlich den Cyclopropylspezies beanspruchen die Vinylkomplexe des Iridiums besonderes Interesse. Hier sind vor allem die Hydridovinylverbindungen zu nennen, die als mögliche Intermediate der C-H-Aktivierung von Alkenen untersucht wurden [13], so beispielsweise $Cp^*(Me_3P)(H)IrC_2H_3$ [14]. Uns hat nun die Frage interessiert, inwieweit es gelingt, 18-Elektronen-Vinylkomplexe ohne stabilisierende Coliganden wie CO oder PR_3 zu erzeugen. Bei diesen Untersuchungen trat erneut der Einfluß des Dienliganden deutlich zutage.

So konnte durch Umsetzung von **2** mit Vinylmagnesiumbromid bei $-70^\circ C$ in THF der Komplex **11** in recht guter Ausbeute synthetisiert und anhand seines NMR- (Tabelle 1) und Massenspektrums eindeutig charakterisiert werden. Allerdings erfolgt selbst in kristalliner Form bereits oberhalb $0^\circ C$ Zersetzung. Die Reaktion von **2** mit Vinylolithium liefert dagegen neben **11** je nach Versuchsbedingungen auch wechselnde Mengen von $(chd)_2IrH$ [2], von denen **11** aufgrund seiner Zersetzlichkeit nicht abgetrennt werden konnte. Ähnlich wie im Falle von **9** und **10** zeigt auch das Molekül-Ion von **11** (m/z 380, 13%) stark ausgeprägte H_2 -Eliminierungen; der Basispeak bei m/z 348 entspricht hier dem Fragment $[M-C_2H_4-2H_2]^+$.

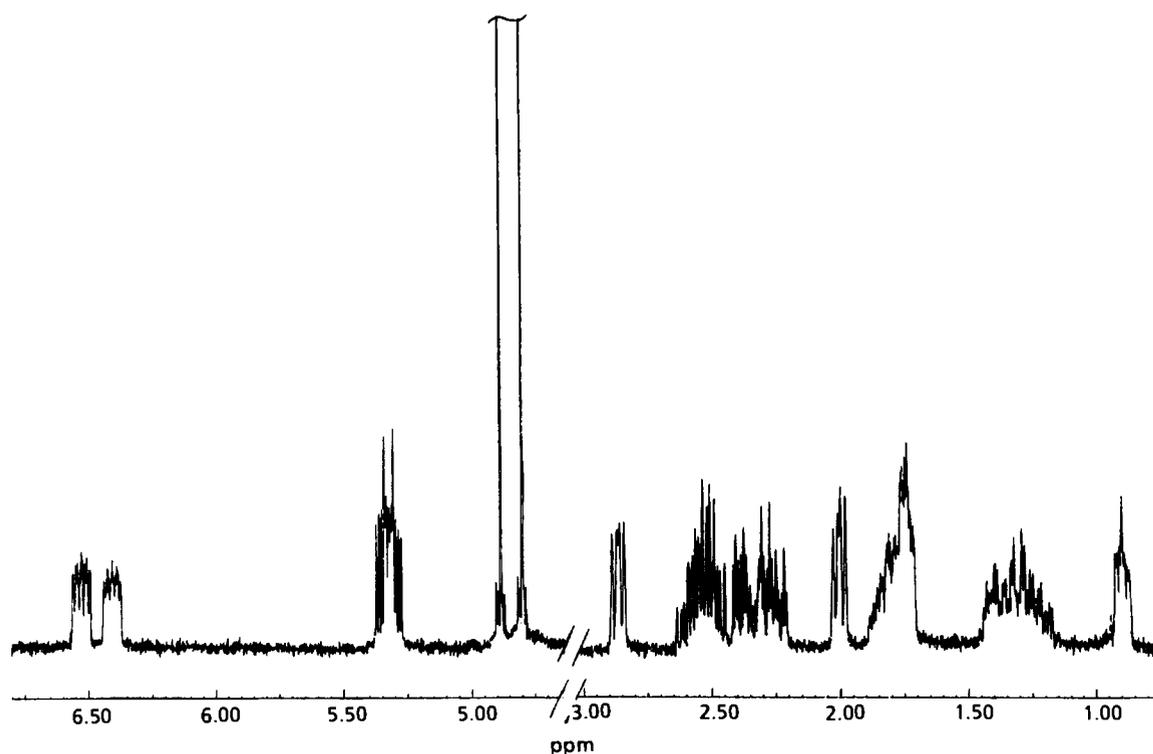
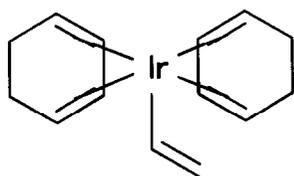


Abb. 1. 1H -NMR-spektrum von **12** (270 MHz; C_6D_6).



11

Die Umsetzungen von **1** sowohl mit C_2H_3Li als auch mit C_2H_3MgBr führten nicht zum gewünschten Erfolg. NMR- und massenspektroskopisch ließ sich zwar die Bildung von $(dmb)_2IrC_2H_3$ nachweisen, die Abtrennung des Komplexes von weiteren Produkten scheiterte jedoch an den geringen Ausbeuten und an der unzureichenden Stabilität.

In Analogie zu den bisher beschriebenen Fällen wurde schließlich versucht, ausgehend von **2** den Komplex $(\eta^4\text{-chd})_2Ir(\eta^1\text{-Cp})$ zu synthetisieren. Angesichts der bekannten Reaktion von **2** mit Cyclopentadienylthallium, bei der in 32% Ausbeute $(\eta^4\text{-chd})Ir(\eta^5\text{-Cp})$ entsteht [15], erschienen diese Untersuchungen als wenig erfolgversprechend. Überraschenderweise resultierte jedoch bei der Umsetzung von **2** mit $NaCp$ in Benzol neben $(\eta^4\text{-chd})Ir(\eta^5\text{-Cp})$ (20%) und einer nicht näher charakterisierten Verbindung " $(chd)_3Ir_2Cp_2$ "

(5%) ein Komplex **12** der formalen Zusammensetzung $(chd)_2IrCp$ als Hauptkomponente (60%). Die Trennung des Produktgemisches gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan.

Massenspektrometrisch sind die beiden einkernigen Komplexe $(chd)IrCp$ und **12** kaum zu unterscheiden, da der Molekülpeak von **12** (m/z 418) mit 1.7% sehr intensitätsschwach und das restliche Spektrum mit dem von $(chd)IrCp$ identisch ist (Basispeak m/z 336, $[CpIrC_6H_6]^+$). Ein ähnliches Verhalten weist auch $(chd)_3Ir_2Cp_2$ auf, in dessen Spektrum erst das Fragment-Ion $[(chd)Ir_2Cp_2]^+$ deutlich im höheren Massenbereich erkennbar ist. Sowohl das 1H - (Abb. 1) als auch das ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum (Tabelle 2) von **12** widerlegen die zunächst erwartete $(\eta^4\text{-chd})_2Ir(\eta^1\text{-$

TABELLE 2. ^{13}C -NMR-Daten **12**^a

C6	31.2; 35.4
C7	43.2; 39.7
C8	135.2; 134.7
C9	120.3; 119.3
C10, C11	29.4; 28.1; 22.7; 22.6
Cp	88.1; 87.9

^a 67.89 MHz; δ -Werte in ppm; C_6D_6 ; Bezifferung gemäß Abb. 3.

TABELLE 3. Zellparameter und Meßbedingungen für **12**

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No. 14)
Gitterparameter a (Å)	11.805(2)
b (Å)	10.219(3)
c (Å)	12.724(4)
β (°)	115.88(2)
Zellvolumen (Å ³)	1381.0(7)
Dichte (ber.) (g cm ⁻³)	2.009
Anzahl der Formeleinheiten	4
$F(000)$	800
Diffraktometer: Syntex $P2_1$	
Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) λ (Å)	0.71069
Methode	ω -Scan
2θ -Bereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 55$
Temperatur (K)	298(5)
Auswertungsprogramme	SHELXS-86 SHELX-76
Absorptionskorrektur (DIFABS), min., max. Absorptionskorrektur	0.878, 1.234
Linearer Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	96.1
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	3539
davon symmetrieunabhängig	2993
für die Verfeinerung verwendet: $F_o > 4\sigma(F_o)$	2469
Parameterzahl	235
max. Shift/Error im letzten Verfeinerungszyklus	0.001
max. Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1.11
R	0.0372
R_w	0.0296
Gewichtung	$w = 1/\sigma^2(F_o)$

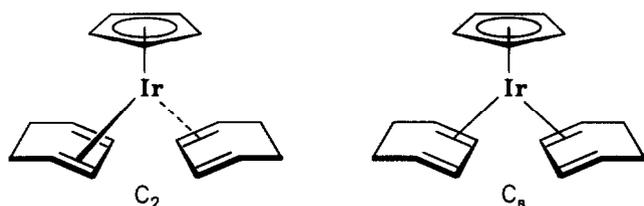


Abb. 2. Isomere von 12.

Cp)-Struktur, denn es treten zwei scharfe Cp-Singulets und überdies bei tiefem Feld Signale für unkoordinierte Doppelbindungen auf. Somit ist η^5 -Bindung für den Cyclopentadienyl- und η^2 -Koordination für die Cyclohexadienliganden anzunehmen. Zudem spricht die insbesondere im ^{13}C -Spektrum erkennbare Verdopplung der Signale für das Vorliegen eines 1:1-Isomerengemisches, von denen eines C_2 -, das andere C_8 -Symmetrie aufweist (Abb. 2). Beide Folgerungen werden durch das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse vollumfänglich bestätigt.

Damit liegt in 12 das erste Beispiel für einen Komplex mit η^2 -gebundenen Cyclohexadienringen vor. Wider Erwarten ist die Verbindung sowohl gegen Luft als auch thermisch relativ inert; erst bei UV-Bestrahlung in Lösung wandelt sie sich unter Abspaltung eines chd-Liganden langsam in $(\eta^4\text{-chd})\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp})$ um.

3. Röntgenbeugungsanalyse von 12

Die beiden Isomere von 12 können nicht getrennt werden und kristallisieren gemeinsam aus. Ihre statistische Verteilung im Kristall führt zu einer Fehlordnung, die gelöst werden konnte. Die Meßbedingungen und Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 3–6 sowie in Abb. 3 zusammengefaßt [16*].

Während die Atome des Sechsrings 1 (C6–C11), der in der für Cyclohexadien zu erwartenden Halbsesselkonfiguration vorliegt, lokalisiert werden konnten, betrifft die Fehlordnung den C_6H_8 -Ring 2 (C12–C17). In letzterem konnte die Position der freien Doppelbindung nicht ermittelt werden, da sie für das C_8 -Isomer zwischen C14 und C15, für das C_2 -Isomer zwischen C16 und C17 liegt. Somit resultiert für Ring 2 durch Überlagerung zweier unterschiedlicher Halbsessel im arithmetischen Mittel eine Wannenkongformation mit einer Faltung entlang des C14–C17-Vektors. Die C–C-Abstände in Ring 1 zeigen die typischen Werte für freie bzw. koordinierte Doppel- und für Einfachbindungen in einem derartigen System. Deutlich geringer ist dagegen die scheinbare Bindungs-

TABELLE 4. Atomparameter von 12^a

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ir	0.73527(2)	-0.05704(3)	0.99821(2)	2.25
C1	0.6684(9)	0.0080(13)	1.1304(8)	4.91
C2	0.7432(12)	-0.1029(12)	1.1724(8)	4.94
C3	0.8675(11)	-0.0693(13)	1.1910(8)	4.41
C4	0.8631(9)	0.0582(16)	1.1549(9)	5.25
C5	0.7393(12)	0.1051(10)	1.1181(8)	5.06
C6	0.7414(8)	-0.2348(9)	0.9155(8)	3.78
C7	0.6199(8)	-0.2204(9)	0.9090(7)	3.23
C8	0.5781(9)	-0.3133(10)	0.9752(8)	4.17
C9	0.6546(9)	-0.3996(10)	1.0501(9)	4.53
C10	0.7882(11)	-0.4071(10)	1.0746(10)	4.60
C11	0.8162(12)	-0.3504(11)	0.9726(12)	5.15
C12	0.7970(8)	0.0276(9)	0.8776(8)	3.60
C13	0.6595(8)	0.0338(9)	0.8293(7)	3.60
C14	0.6043(9)	0.1665(10)	0.8116(9)	4.30
C15	0.6758(9)	0.2778(11)	0.8679(9)	4.68
C16	0.8141(9)	0.2686(10)	0.9187(10)	4.43
C17	0.8719(8)	0.1504(10)	0.9074(9)	4.43

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

TABELLE 5. Wichtige Bindungsabstände (pm) in 12^a

Ir–C1	224.8(11)	Ir–C2	222.7(10)
Ir–C3	226.4(9)	Ir–C4	223.9(13)
Ir–C5	223.9(10)		
Ir–C6	211.6(9)	Ir–C7	214.0(9)
Ir–C12	214.7(10)	Ir–C13	214.6(8)
C6–C7	140.8(11)	C12–C13	146.5(12)
C7–C8	148.9(12)	C13–C14	147.8(12)
C8–C9	132.3(13)	C14–C15	141.1(14)
C9–C10	147.0(15)	C15–C16	147.3(13)
C10–C11	158.1(16)	C16–C17	142.5(13)
C11–C6	146.4(14)	C17–C12	148.6(12)

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

TABELLE 6. Wichtige Bindungswinkel (°) in 12^a

C1–C2–C3	107.6(10)	C2–C3–C4	106.7(10)
C3–C4–C5	108.4(10)	C4–C5–C1	108.5(11)
C5–C1–C2	108.8(9)		
C6–C7–C8	118.7(9)	C12–C13–C14	116.0(8)
C7–C8–C9	122.8(9)	O13–C14–C15	122.4(8)
C8–C9–C10	121.3(9)	C14–C15–C16	118.3(9)
C9–C10–C11	113.3(9)	C15–C16–C17	119.8(10)
C10–C11–C6	114.0(9)	C16–C17–C12	119.0(8)
C11–C6–C7	119.5(9)	C17–C12–C13	119.8(8)
C6–Ir–C7	38.6(4)	C6–Ir–C12	83.9(4)
C12–Ir–C13	39.9(4)	C7–Ir–C13	85.2(4)
Z ^b –Ir–C6	136.7(5)	Z ^b –Ir–C12	127.2(5)
Z ^b –Ir–C7	127.0(5)	Z ^b –Ir–C13	135.4(5)

^a Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). ^b Zentrum des Cyclopentadienylrings.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

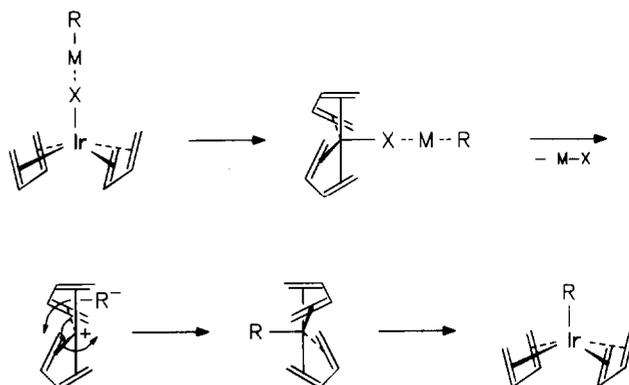
längenalternanz in Ring 2, wobei die Abstände C14–C15 und C16–C17 dem Mittelwert einer Einfach- und Doppelbindung entsprechen.

Die η^2 -koordinierten C=C-Bindungen von Ring 1 und 2 liegen nicht coplanar, sondern sind je um *ca.* 9° aus einer zum Cp-Liganden parallelen mittleren Ebene entgegengesetzt herausgedreht, so daß sie einen Winkel von 19.3° einschließen. Der Winkel zwischen den beiden jeweils durch das Ir-Atom und die beiden η^2 -C=C-Fragmente aufgespannten Ebenen beträgt 87.3°; er ist kleiner als der in CpRh(C₂H₄)(C₂F₄) (97.7° [17]), was sich aus der räumlichen Wechselwirkung der sterisch anspruchsvolleren chd-Liganden mit dem η^5 -gebundenen Cp-Ring erklärt. Der Cyclopentadienylring ist planar mit einer maximalen Abweichung von 1 pm; die Abstände und Winkel der IrCp-Einheit liegen bei erwarteten Verhältnissen.

4. Mechanistische Aspekte

Verschiedene Beobachtungen im Zusammenhang mit der Synthese von Bis(η^4 -dien)iridium-R-Komplexen liefern Hinweise auf den Mechanismus ihrer Bildungsreaktion. Hier ist zunächst der Erhalt der Orientierung der Dienliganden zu nennen, die nach einem Vorschlag von Yasuda *et al.* [18] als supin-supin bezeichnet werden kann. Damit scheidet ein dissoziativer Mechanismus mit einem quasi quadratisch-planaren Übergangszustand, der ein Gemisch von supin-supin- und pron-pron-Produkt liefern würde, ebenso aus wie ein S_N2-ähnlicher Mechanismus mit oktaedrischem Übergangszustand, der eine Inversion der quadratischen Pyramide bewirken und zur pron-pron-Konfiguration führen würde.

Ein weiterer Aspekt ist die evidente Abhängigkeit der Reaktivität der Edukte von der Art des Dienliganden,



Schema 1.

den, wie sie sich etwa am Beispiel der Cyclopropylkomplexe offenbart. Die Annahme, daß Dimethylbutadien gegenüber Cyclohexadien eine stärkere Bindung zum Ir-Zentrum aufweist, wird durch die Austauschexperimente der Benzylverbindungen 3 und 4 mit PMe₃ unterstützt. Der Mechanismus beinhaltet demzufolge mindestens einen dissoziativen Schritt, der zum Übergang eines Dienliganden von der η^4 - in die η^2 -gebundene Form führt. Hinzu kommt als struktureller Gesichtspunkt die Ausbildung sowohl quadratisch-pyramidaler als auch trigonal-bipyramidaler Molekülgeometrien bei pentakoordinierten Iridiumverbindungen (Beispiele hierzu finden sich in [8] und [19]), sowie die geringe Energiebarriere für die gegenseitige Umwandlung beider Koordinationspolyeder.

Unter Berücksichtigung aller hier diskutierten Aspekte schlagen wir daher den in Schema 1 dargestellten Mechanismus vor.

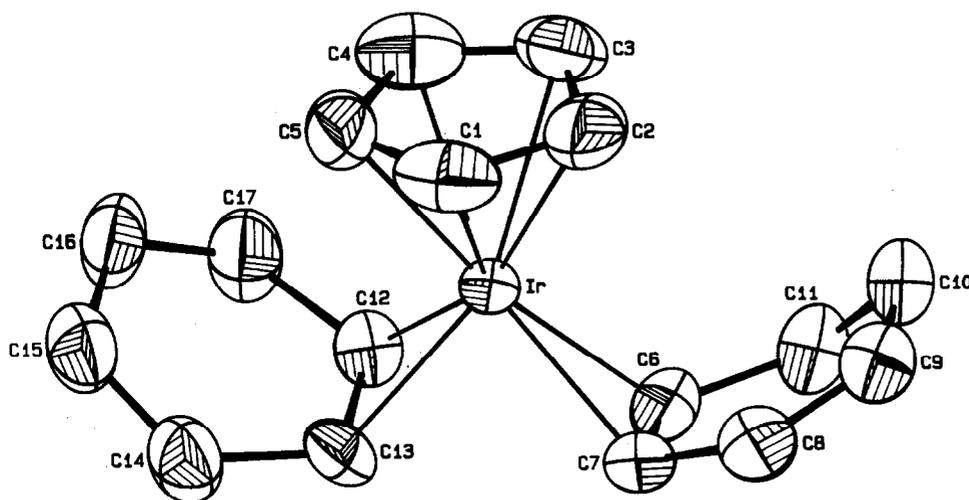


Abb. 3. ORTEP-Ansicht des Moleküls 12 ohne H-Atome.

Im ersten Schritt führt die Annäherung von RM zur Lockerung der Ir–Cl-Bindung und zur Torsion des Moleküls in die trigonale Bipyramide. Geht man davon aus, daß sich durch die Annäherung von M der Akzeptorcharakter des Chloroliganden verstärkt, so wird diese Vorstellung sowohl durch MO-Rechnungen [8] als auch durch die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{cod})_2\text{IrSnCl}_3$ [20] gestützt, in dem der Akzeptorligand im trigonal-bipyramidalen Molekül ebenfalls eine äquatoriale Position besetzt. Das aus der Lösung der Ir–Cl-Bindung resultierende Auftreten einer freien äquatorialen Koordinationsstelle bewirkt eine cyclische Vertauschung der anderen Liganden. Dabei erfolgt sukzessiv die Lösung der äquatorialen C=C-Bindungen beider Diene und anschließende Bindungsknüpfung in der jeweils freigewordenen Position. Die zuletzt freigesetzte Koordinationsstelle wird schließlich von der eintretenden Gruppe R eingenommen.

Der ebenfalls denkbare Platzwechsel nur eines Di-enliganden führt zwangsläufig zur pron–pron-Anordnung im Produkt, die jedoch in keinem Falle beobachtet wurde. Der Wechsel einer axialen Doppelbindung in eine äquatoriale Position ist nicht möglich, denn er würde zu einer extrem gespannten Anordnung des Liganden führen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß dieser Mechanismus offensichtlich auf solche Fälle beschränkt ist, in denen der Ligand R nicht zur π -Bindung befähigt ist. So steht die Bildung des C_3 -Isomeren bei der Synthese von **12** im Widerspruch zur vorgeschlagenen Reaktionsfolge, die lediglich das C_2 -Produkt erwarten ließe.

5. Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas und mit absolutierten Solventien ausgeführt werden. Die Edukte **1** und **2** wurden nach Literaturvorschrift dargestellt [21]. Die angegebenen Mol.-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt und beziehen sich jeweils auf das ^{193}Ir -Isotop.

5.1. *Benzylbis*(η^4 -2,3-dimethylbuta-1,3-dien)iridium(I) (**3**)

Zu einer Suspension von 439 mg (1.12 mmol) **1** in 15 ml Benzol tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min eine aus 0.25 ml (2.2 mmol) Benzylchlorid und 54 mg (2.2 mmol) Magnesium in 15 ml Ether bereitete Grignard-Lösung und rührt noch 2.5 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über eine 4 cm hohe Schicht Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Aus dem mit 40 ml Benzol gewonnenen gelblichbraunen Filtrat erhält man nach Entfernen des Solvens und anschließender

Kristallisation aus Ether bei -78°C 292 mg (0.65 mmol; 58%) nahezu farblose Nadeln, Fp. 129°C (Zers.). Gef.: C, 51.65; H, 6.07; Mol.-Masse, 448. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Ir}$ ber.: C, 50.98; H, 6.08%; Mol.-Masse, 447.64.

5.2. *Benzylbis*(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)iridium(I) (**4**)

Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 5.1. unter Verwendung von 223 mg (0.57 mmol) **2** in 15 ml Benzol und einer Grignard-Lösung aus 0.13 ml (1.1 mmol) Benzylchlorid und 27 mg (1.1 mmol) Mg in 10 ml Ether. Ausbeute 135 mg (0.30 mmol; 53%) beigefarbene Kristalle, Zers. ab 120°C . Gef.: C, 51.33; H, 4.94; Mol.-Masse massenspektrometr. nicht bestimmbar. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Ir}$ ber.: C, 51.44; H, 5.23%; Mol.-Masse, 443.61.

5.3. *Benzyl*(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)bis(trimethylphosphan)iridium(I) (**5**)

Eine Lösung von 53 mg (0.12 mmol) **4** in 15 ml Ether wird mit 1 ml (9.6 mmol) Trimethylphosphan versetzt und 3 h auf 60°C erwärmt. Man dekantiert von wenig dunkelbraunem Zersetzungsprodukt ab und entfernt das Solvens und überschüssiges PMe_3 im Vakuum. Tieftemperaturkristallisation aus Hexan liefert 51 mg (0.1 mmol, 82%) hellbeige Kristalle, Fp. 77°C . Gef.: C, 44.82; H, 6.50; Mol.-Masse, 516. $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{IrP}_2$ ber.: C, 44.26; H, 6.45%; Mol.-Masse, 515.64.

5.4. *Tricarbonyl*- η^6 -[bis(η^4 -2,3-dimethylbuta-1,3-dien)phenyl]iridium(I)-chrom(0) (**7**)

Eine Lösung von 80 mg (0.18 mmol) $(\text{dmb})_2\text{IrC}_6\text{H}_5$ [**3**] und 90 mg (0.35 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [**22**] in 30 ml THF wird 10 h auf 45°C erwärmt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der grüngelbe Rückstand an Silicagel über eine 30 cm lange und 1.5 cm weite Säule chromatographiert. Mit Hexan eluiert man zunächst überschüssiges $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, mit Toluol sodann das Produkt **7**. Nach Abziehen des Solvens verbleiben 90 mg (0.16 mmol; 88%) gelbe Kristalle, Zers. ab 90°C . Gef.: C, 44.34; H, 4.30; Mol.-Masse, 570. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{CrIrO}_3$ ber.: C, 44.28; H, 4.42%; Mol.-Masse, 569.64.

5.5. *Tricarbonyl*- η^6 -[bis(η^4 -2,3-dimethylbuta-1,3-dien)phenyl]iridium(I)-molybdän(0) (**8**)

Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 5.4. unter Verwendung von 120 mg (0.28 mmol) $(\text{chd})_2\text{IrC}_6\text{H}_5$ und 110 mg (0.36 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ [**22**] in 30 ml THF; die Reaktionszeit beträgt hier 72 h. Man erhält 80 mg (0.13 mmol; 46%) hellgrüne Kristalle, Zers. ab 90°C . Gef.: C, 41.57; H, 4.09; Mol.-Masse (bezogen auf ^{96}Mo), 614. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{IrMoO}_3$ ber.: C, 41.11; H, 4.11%; Mol.-Masse, 613.59.

5.6. Bis(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)cyclopropyliridium(I) (9)

Zu einer Suspension von 801 mg (2.06 mmol) **2** in 20 ml Ether tropft man bei -20°C innerhalb von 10 min 4.12 mmol Cyclopropyllithium [23] in Ether. Man läßt die Temperatur innerhalb 1 h auf 5°C ansteigen und rührt noch 100 min. Die schwach gelbliche Suspension wird über eine 2 cm hohe Schicht Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert, wobei deutliche Dunkelfärbung zu beobachten ist. Mit insgesamt 90 ml Ether wird ein dunkelbraunes Filtrat eluiert, aus dem durch wiederholte Tieftemperaturkristallisation 41 mg (0.1 mmol; 5%) bräunliche Kristalle erhalten werden, Zers. ab 103°C . Gef.: C, 46.00; H, 5.68; Mol.-Masse, 394. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Ir}$ ber.: C, 45.78; H, 5.38%; Mol.-Masse, 393.55.

5.7. Cyclopropylbis(η^4 -2,3-dimethylbuta-1,3-dien)iridium(I) (10)

Eine aus 70 mg (2.88 mmol) Mg und 0.22 ml (2.66 mmol) Cyclopropylbromid in 15 ml Ether bereitete Grignard-Lösung wird zu einer Suspension von 522 mg (1.33 mmol) **1** in 20 ml Ether gegeben und 26 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine 5 cm hohe Schicht Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Mit insgesamt 100 ml Hexan eluiert man ein hellgelbes Filtrat. Mehrfache Tieftemperaturkristallisation aus Hexan liefert 15 mg (0.04 mmol; 3%) schwach gelb gefärbte Kristalle, Fp. 119°C (Zers.). Gef.: C, 45.15; H, 6.34; Mol.-Masse, 398. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Ir}$ ber.: C, 45.32; H, 6.34%; Mol.-Masse, 397.58.

5.8. Bis(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)vinyliridium(I) (11)

Zu einer Suspension von 430 mg (1.1 mmol) **2** in 50 ml THF gibt man bei -70°C 1.1 mmol einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF (1.0 mol l^{-1}). Man läßt die Mischung innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 h. Anschließend wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit insgesamt 100 ml Pentan bei -40°C über eine 1.5 cm hohe Schicht Al_2O_3 (10% H_2O) filtriert. Das Filtrat wird bei dieser Temperatur im Vakuum zur Trockne eingengt. Man erhält 210 mg (0.55 mmol; 50%) eines bräunlichen Pulvers, das bei weiteren Reinigungsversuchen der Zersetzung unterliegt. Gef.: MS Hochauflösung m/z 380, 380.1124. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}^{193}\text{Ir}$ ber.: 380.1120.

5.9. Bis(η^2 -cyclohexa-1,3-dien)(η^5 -cyclopentadienyl)iridium(I) (12)

380 mg (0.98 mmol) **2** werden in 20 ml Benzol mit 200 mg (2.27 mmol) Cyclopentadienylnatrium bei 0°C unter Lichtausschluß 2 h gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird durch Filtration über eine geringe Menge Al_2O_3 (5% H_2O) von den festen Bestandteilen (NaCl und NaCp) getrennt, das Solvens abgezogen und

der Rückstand in Hexan aufgenommen. Zurück bleiben geringe Mengen einer Verbindung der vermutlichen Zusammensetzung $(\text{chd})_3\text{Ir}_2\text{Cp}_2$. Bei -25°C fallen aus der konzentrierten Hexanlösung gelbe Nadeln von **12** aus; das Nebenprodukt $(\text{chd})\text{IrCp}$ verbleibt in Lösung. Mehrfaches Umkristallisieren liefert 66 mg (0.19 mmol; 20%) $(\text{chd})\text{IrCp}$ und 250 mg (0.60 mmol; 61%) **12**, Fp. 123°C . Gef.: C, 48.96; H, 5.20; Mol.-Masse, 418. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Ir}$ ber.: C, 48.90; H, 5.07%; Mol.-Masse, 417.57.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, der Firma Degussa AG für wertvolle Sachspenden.

Literatur

- 1 J. Müller, K. Qiao, R. Schubert und M. Tschampel, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 1558.
- 2 J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.*, **191** (1980) 303.
- 3 J. Müller, W. Hähnlein und B. Passon, *Z. Naturforsch.*, **37b** (1982) 1573.
- 4 J. Müller und C. Friedrich, *J. Organomet. Chem.*, **377** (1989) C27.
- 5 G.F. Schmidt, E.L. Muettterties, M.A. Beno und J.M. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78** (1981) 1318.
- 6 J. Müller, B. Passon und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, **228** (1982) C51.
- 7 M.R. Churchill und S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 2243.
- 8 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 365.
- 9 J.R. Shapley und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 6976.
- 10 N.L. Jones und J.A. Ibers, *Organometallics*, **2** (1983) 490.
- 11 W.D. McGhee und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 4246.
- 12 R.A. Periana und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 7272.
- 13 J. Silvestre, M.J. Calhorda, R. Hoffmann, P.O. Stoutland und R.G. Bergman, *Organometallics*, **5** (1986) 1841.
- 14 P.O. Stoutland und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4581.
- 15 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2084.
- 16 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57720, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 17 L.J. Guggenberger und R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 3779.
- 18 H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa und N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 2410.
- 19 J.R. Shapley und J.A. Osborn, *Acc. Chem. Res.*, **6** (1973) 305.
- 20 P. Porta, H.M. Powell, R.J. Mawby und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **A** (1967) 455.
- 21 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3610.
- 22 D.P. Tate, J.M. Augland und W.R. Knippel, *Inorg. Chem.*, **1** (1961) 433.
- 23 D. Seyferth und H.M. Cohen, *J. Organomet. Chem.*, **1** (1963) 15.