

wie erwartet weg. Würde das Verhältnis der beiden Cyclodimere COD und VCH allein durch das $\pi, \sigma / \pi, \pi$ -Gleichgewicht der Komplexe (1) und (2) bestimmt (thermodynamische Selektivität^[5]), müßte sich für den Anteil der elektronischen Steuerung ein ähnliches Bild wie bei der Steuerung des Oligomerisationsgrades ergeben (siehe^[1]). Während zunehmender Donorcharakter der P-Liganden (abnehmender χ -Wert) einsinnig auch die Trimerenbildung begünstigt, durchläuft der COD-Anteil in der Dimerenverteilung dabei ein ausgeprägtes Minimum. Demnach kann die Einstellung des $\pi, \sigma / \pi, \pi$ -Gleichgewichtes nicht zur Erklärung des gefundenen Zusammenhangs ausreichen: Zusätzlich muß ein unabhängiger, gegensinniger Effekt berücksichtigt werden.

Als solcher bietet sich eine ligandinduzierte relative Aktivierung oder Hemmung des produktbildenden Reaktionsschrittes zu den Dimeren an (kinetische Selektivität^[5]). Dann sollte die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Dimerenbildung (\bar{v}_{\max})_{DIM} aufgrund der relativen Aktivierung oder Hemmung mit der entsprechenden Produktselektivität korrelieren. Wir haben daher bei $[L]_0/[Ni]_0 = 1$ für eine Reihe repräsentativer P-Liganden $\lg((\bar{v}_{\max})_{\text{DIM}}/[Ni]_0)$ ^[6] gegen die Produktselektivität ($\alpha = \lg(\text{COD}/\text{VCH})$) aufgetragen (Abb. 2). Es ergibt sich bemerkenswerterweise ein linearer Zusammenhang.

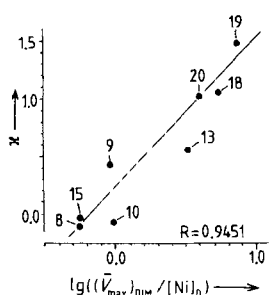


Abb. 2. Reaktivitäts-Selektivitäts-Diagramm für die Cyclodimerisierung von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren. (Versuchsnummern siehe Tabelle 1.) $\alpha = \lg(\text{COD}/\text{VCH})$.

Der hier diskutierte Umsteuerungsprozeß kann aufgrund der kinetischen Ergebnisse (positive Steigung der Korrelationsgeraden im Reaktivitäts-Selektivitäts-Diagramm^[7]) orbitalkontrolliert sein. Zusätzliche Hinweise auf eine FMO-Kontrolle sehen wir in der Nickel-katalysierten Cyclodimerisierung von Piperlylen zu Vierringderivaten (symmetriekontrollierte Metallaringschlüsse)^[8] und in der Nickel-katalysierten 2:1-Cooligomerisierung von Butadien mit gestörten Monoenen^[9], bei der über den Elektronenbedarf im LUMO des Cosubstrates (koeffizientenkontrolliert) die Regiospezifität festgelegt wird.

Eingegangen am 13. September 1979,
ergänzt am 4. Februar 1980 [Z 511b]

- [1] P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, Angew. Chem. 92, 567 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 7, (1980).
- [2] H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann, M. Zahres, Angew. Chem. 91, 429 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 401 (1979).
- [3] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [4] a) B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, J. Tkatchenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457; b) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [5] F. Brille, J. Kluth, H. Schenkluhn, J. Mol. Catal. 5, 27 (1979).
- [6] Der Bestimmung der maximalen Gesamtreaktionsgeschwindigkeit $(\bar{v}_{\max})_{\text{DIM}}$ der katalytischen Reaktion wird in Anlehnung an enzymatische Formalismen die Gleichung $-dS/dt = \bar{v}_{\max} S^n / (K_m + S^n)$ zugrunde gelegt (S = Substrat), wobei n über eine Regressionsanalyse ermittelt wurde. Für die hier verwendeten P-Liganden ist $n = 2$; siehe P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn in B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry: Theory and Experiment. Vol. 12, D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 227.

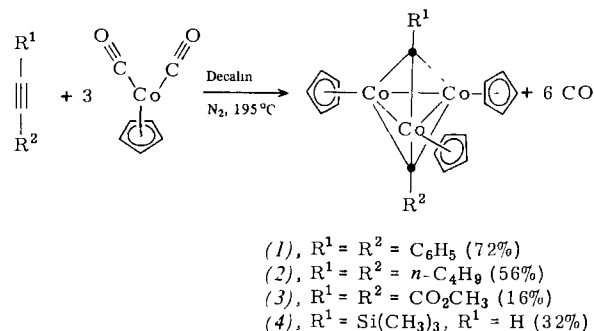
- [7] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [8] P. Heimbach, H. J. Hey, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 528 (1970).
- [9] P. Heimbach, A. Roloff, H. Schenkluhn, Angew. Chem. 89, 260 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 252 (1977).

Biscarbin-Cluster durch Alkinspaltung: Eine allgemeine Reaktion^[**]

Von John R. Fritch und K. Peter C. Vollhardt^[*]

Carbinspezies an Oberflächen sind kürzlich für den durch Cobaltfilme vermittelten H/D-Austausch bei Polymethylcycloalkanen^[1a], die Isomerisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe an Iridiumkatalysatoren^[1b], die Wechselwirkung von Acetylen und Ethylen mit Platin-, Nickel- und Rhodium-Einkristallen^[1c] sowie die Fischer-Tropsch-Synthese in heterogenen Systemen^[1d] diskutiert worden. Wir beschreiben hier eine allgemeine Synthese und vorläufige physikalische und chemische Eigenschaften von Biscarbin-Clustern, die wir auf dem einfachsten denkbaren Weg – durch direkte Spaltung von Alkinen – erhielten. Biscarbin-Cluster, besonders solche, die durch mehrfache Spaltung von Oligo-inen hergestellt werden, sind möglicherweise u. a. auch ausgezeichnete Substrate für das Studium der Analogien zwischen Oberflächen und homogenen Clustern^[2].

Wir^[3] fanden, daß $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{CO})_2$, das normalerweise die Oligomerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten bewirkt oder mit Alkinen Cyclopentadienon- und -Cyclobutadien-Komplexe ergibt^[4], einen dreikernigen Cluster $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}]_3$ bildet, der sich bemerkenswert leicht in Alkinfunktionen einschleibt. Wenn z. B. eine Lösung von Diphenylacetylen und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{CO})_3$ im Molverhältnis 1:3 in



Decalin langsam mit einer Infusionspumpe in siedendes, mit N_2 durchspültes Decalin gegeben wird, entstehen in 24 h nur 9% des erwarteten Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)cobalts^[5], das sich durch Chromatographie an Al_2O_3 isolieren läßt. Hauptprodukt (72%) ist der Biscarbin-Cluster (1) (siehe Tabelle 1). Analog lassen sich die Cluster (2)–(4) isolieren (Tabelle 1). Diese Befunde deuten den breiten Anwendungsbereich der Methode an, der vielen Reaktionen von Übergangsmetallen mit organischen Substraten fehlt.

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, J. R. Fritch

Department of Chemistry, University of California, and the Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U. S. Department of Energy (Contract No. W-7405-Eng-48), der NSF, der Chevron Research Company, der Pressure Chemical Corporation und den Silar Laboratories unterstützt. K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille und Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–1983); J. R. F. erhielt eine Regents' Predoctoral Fellowship (1977) und eine Gulf Oil Fellowship (1978).

(1): purpurrote Prismen. Sublimation bei 200 °C/10⁻¹ Torr; Fp = 256–257 °C; *m/e* = 550 (*M*⁺, 100%), 370 (27), 247 (20), 189 (96), 124 (30); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 8.13 (dd, *J* = 1.7 Hz, 7H, 4H), 7.37 (m, 6H), 4.33 (s, 15H); ¹³C-NMR [CDCl₃, Cr(acac)₃]: δ = 334.6, 167.3, 127.4, 126.7, 125.3, 85.2

(2): purpurrote Nadeln, Fp = 115.5–116 °C; *m/e* = 510 (*M*⁺, 78%), 508 (40), 370 (100), 247 (38), 189 (87); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.97 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 4.33 (s, 15H), 2.61 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.89 (sex, *J* = 7.0 Hz, 4H), 1.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

(3): purpurrote Nadeln, Fp = 244–247 °C; *m/e* = 514 (*M*⁺, 41%), 189 (100); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.49 (s, 15H), 3.96 (s, 6H); IR (CHCl₃): ν_{CO} = 1664 cm⁻¹

(4): purpurrote Nadeln, Sublimation im geschlossenen Rohr (N₂) bei 250–310 °C, dann Zers.; *m/e* = 470 (*M*⁺, 100%), 370 (54), 247 (28), 189 (85); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 18.25 (s, 1H), 4.42 (s, 15H), 0.83 (s, 9H)

(6): [3] ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 373.4, 279.4, 127.5, 127.0, 83.9, 4.00, 0.76

(7): bronzerote Kristalle Zp = 400 °C; *m/e* = 938 (*M*⁺, 22%), 749 (*M* – C₂Co, 12), 189 (100); ¹H-NMR (CS₂): δ = 4.63 (s, 30H), 0.94 (s, 18H)

(8): purpurrote Nadeln, Zp = 399 °C; *m/e* = 512 (*M*⁺, 19%), 370 (1), 247 (12), 189 (100); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.43 (s, 15H), 3.09 (s, 3H), 0.78 (s, 9H); IR (CHCl₃): ν_{CO} = 1618 cm⁻¹

(9): rotbraune Kristalle, Zp = 392 °C; *m/e* = 962 (*M*⁺, 70%), 773 (*M* – C₂Co, 8), 189 (100); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.54 (s, 15H), 0.83 (s, 18H)

(10): purpurrote Schuppen, Fp = 213–217 °C; *m/e* = 494 (*M*⁺, 41%), 370 (14), 271 (25), 247 (49), 189 (100), 124 (22); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 18.60 (s, 1H), 4.44 (s, 15H), 0.52 (s, 9H); IR (CHCl₃): ν_{≡C} = 2062 cm⁻¹

(11): purpurrote Nadeln, Fp = 178–180 °C; *m/e* = 568 (*M*⁺, 69%), 370 (16), 247 (14), 189 (100); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 9.46 (d, *J* = 19.0 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 19.0 Hz, 1H), 4.35 (s, 15H), 0.78 (s, 9H), 0.44 (s, 9H)

(12): rotbraune Schuppen, Zp = 393 °C; *m/e* = 962 (*M*⁺, 44%), 773 (*M* – C₂Co, 21), 189 (100); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.68 (s, 15H), 4.62 (s, 15H), 0.92 (s, 9H), 0.53 (s, 9H); IR (KBr): ν_{≡C} = 2069 cm⁻¹

(13): purpurrote Kristalle, Fp = 161.5–165 °C; *m/e* = 590 (*M*⁺, 37%), 189 (100); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.38 (s, 15H), 0.48 (s, 18H); IR (CHCl₃): ν_{≡C} = 2061 cm⁻¹

(14): purpurrote Schuppen, Zp = 102–116 °C; *m/e* = 494 (*M*⁺, 32%), 189 (100); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.78 (s, 1H), 4.45 (s, 15H), 0.79 (s, 9H); IR (CHCl₃): ν_{CH} = 3300 cm⁻¹, ν_{≡C} = 2024 cm⁻¹

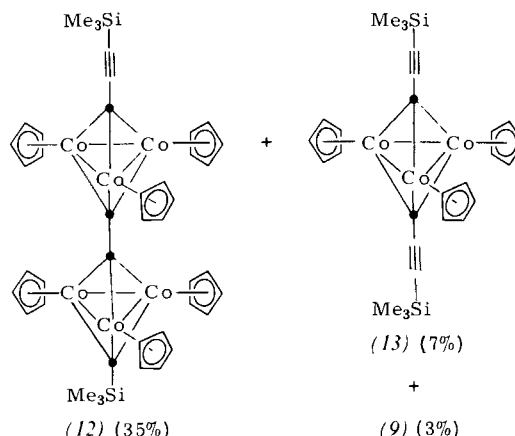
(15): purpurrote Prismen, Zp = 25 °C; *m/e* = 422 (*M*⁺, 45%), 271 (17), 189 (100); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 18.68 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 4.43 (s, 15H); IR (CHCl₃): ν_{CH} = 3295 cm⁻¹, ν_{≡C} = 2020 cm⁻¹

(16): purpurrote Kristalle, Sublimation bei 160 °C/10⁻³ Torr; Zp = 380–390 °C; *m/e* = 398 (*M*⁺, 64%), 370 (42), 247 (45), 189 (100), 124 (10); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 18.37 (s, 2H), 4.38 (s, 15H)

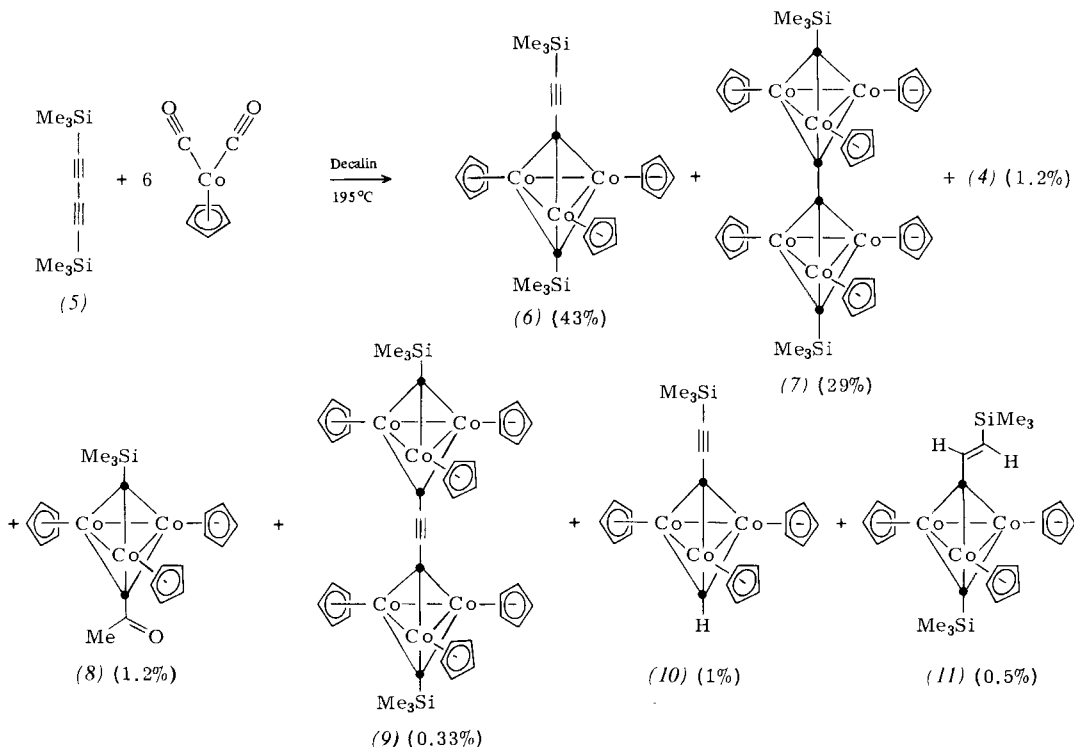
Bei der Spaltung von trimethylsilylierten Alkinen werden Spuren anderer Cluster beobachtet, die von Acetylid-Kuppelung und -Entkupplung, Hydrolyse und Dimerisationspro-

zessen herrühren. So ergab z. B. die vollständige Analyse aller chromatographierbaren Produkte der Umwandlung von Bis(trimethylsilyl)butadiin (5) mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ (Molverhältnis 1:6), daß sieben Cluster [(4) und (6)–(11)] entstanden waren! Es sei darauf hingewiesen, daß sich das „Vielfach-Sandwich“ (7) trotz der beträchtlichen Gruppenhäufung bildet. (4) und (9) entstehen höchstwahrscheinlich als Folge der Umsetzung von (5) zu Trimethylsilylacetylen und Bis(trimethylsilyl)hexatriin (oder deren Äquivalenten) in der Koordinationssphäre des Cobalts. Ein Kontrollexperiment zeigte, daß (4) wahrscheinlich nicht durch Spaltung der zentralen Bindung in (7) zustandekommt. (8) könnte ein Hydrolyseprodukt von (6) sein, und (10) entsteht aus (6) durch protonierende Desilylierung (s. u.). Die Bildung von (11) deutet auf die Anwesenheit von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butenin in der Reaktionsmischung; dieses Enin entsteht möglicherweise durch Dimerisierung von Trimethylsilylacetylen^[6].

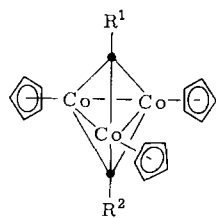
Eine ähnliche Produktpalette wird bei der analogen Reaktion von Bis(trimethylsilyl)hexatriin erhalten; auch hier sind die Hauptbestandteile das einfach insertierte (13) und die „Vielfach-Sandwichkomplexe“ (12) und (9) (Tabelle 1).



Behandlung von (6) mit 1% KOH/EtOH ergab unter quantitativer Monodesilylierung das instabile terminale Al-



kin (14) (Tabelle 1), während sich mit $n\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \text{F}^{\ominus}$ in heißem Tetrahydrofuran (THF) unter vollständiger Desilylierung Verbindung (15), das unsilylierte Analogon von (6), bildet (Tabelle 1).



- (14), $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$
 (15), $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R}^2 = \text{H}$
 (16), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

Die Stammverbindung, der Biscarbin-Cluster (16), ist aus (4) durch protonierende Desilylierung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus} \text{F}^{\ominus}$ in Dimethylsulfoxid (105°C , 6 h, 87% Ausbeute) zugänglich (Tabelle 1). Bemerkenswerterweise tritt sofort H/D-Austausch am Carbinatom auf, wenn (4) oder (16) mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1, 25°C , tiefgrüne Lösung) in einem NMR-Röhrchen unter Bedingungen umgesetzt werden, unter denen weder deuterierende Desilylierung noch Deuteriumeinbau in den Cyclopentadienylliganden stattfinden (1 h)^[7]. Im Gegensatz dazu ist der Cluster (1) inert gegenüber alkoholischem HCl, reagiert aber mit heißem $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu Benzol und Toluol. Andererseits läßt sich aus einem Ansatz aus (4) und $n\text{BuLi}$ /Tetramethylethylen-diamin (in THF, 25°C , 30 min) bei anschließender Aufarbeitung mit D_2O unverändertes (4) zurückgewinnen.

Um zu prüfen, ob Carbinaustausch stattfindet, wurde (1) in siedendem Decalin mit überschüssigem (Molverhältnis 1:4) Di-*p*-tolylacetylen^[8] 39 d erhitzt. Dabei wurden nur Spuren 1,2-Diphenyl-3,4-ditolyl- und Tetratolyl-cyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt gefunden, außerdem Diphenylacetylen (21%), der Ausgangscluster (1) (74%) und Ditolylacetylen (74%). Biscarbene können katalytisch aktiv sein oder katalytisch aktive Spezies bilden. Beim Erhitzen von (4) mit 1-Hepten in einer Edelstahlbombe (36 h , 200°C) in Gegenwart von CO (ca. 27 bar) und H_2 (ca. 55 bar) entstanden 1-Octanal, 1-Octanol, 2-Methylheptanal und 2-Methylheptanol; 1 mol (4) bildete dabei 30, 6,8, 15,4 bzw. 5,0 mol Produkt und wurde vollständig verbraucht.

In Tabelle 1 sind die ungewöhnlichen spektralen Daten der synthetisierten Biscarbene zusammengestellt. Diese Daten weisen auf den außerordentlich starken entschirmenden Effekt und die starke Elektronendonorkwirkung der Cluster-einheit hin^[9].

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 506]

- [1] a) F. G. Gault, J. J. Rooney, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 75, 1320 (1979); b) F. Weisang, F. G. Gault, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 519; c) L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 70, 2180 (1979); J. C. Hemminger, E. L. Muetterties, G. A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. 101, 62 (1979); J. E. Demuth, H. Ibach, Surface Sci. 78, L238 (1978); L. H. Dubois, D. G. Castner, G. A. Somorjai, noch unveröffentlicht; d) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979); P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachter, J. Catal. 58, 95 (1979); J. G. Ekerdt, A. T. Bell, ibid. 58, 170 (1979); G. A. Somorjai, persönliche Mitteilung.
 [2] E. L. Muetterties, Science 196, 839 (1977); Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 451 (1976).
 [3] Diese Zuskunft ist Folge und zugleich Ergänzung einer Veröffentlichung über die nichtstochiometrische, in niedrigen Ausbeuten verlaufende Umwandlung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Alkin})(\text{PPh}_3)$ in ähnliche Biscarbene: H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, Chem. Lett. 1979, 1041; ältere Arbeiten siehe J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, J. Am. Chem. Soc. 101, 2768 (1979), zit. Lit.
 [4] R. S. Dickson, P. J. Fraser, Adv. Organomet. Chem. 12, 323 (1974); K. P. C. Vollhardt, Acc. Chem. Res. 10, 1 (1977); Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 584 (1977); Ann. N. Y. Acad. Sci. 333, 241 (1980); Chem. Soc. Rev., im Druck.
 [5] M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1970).
 [6] Spuren von (11) wurden bei der Synthese von (4) isoliert. Die in homogener Phase verlaufende Übergangsmetallkatalysierte Dimerisation von Trimethylsilylacetylen hat Vorläufer: V. P. Yur'ev, G. A. Gailyumas, F. G. Yusupova, G.

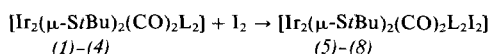
V. Nurtidnova, E. S. Monakhova, G. A. Tolstikov, J. Organomet. Chem. 169, 19 (1979).

- [7] Verbindung (16) reagiert mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu grünen Kristallen der Zusammensetzung $(\text{CpCo})_3(\text{HCCCH}_2)^{\oplus}\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$. Diese Verbindung könnte ein $(\mu_2\eta^1\text{-Carben})-(\mu_3\eta^1\text{-Carbin})$ -Kation enthalten. Eine Röntgen-Strukturanalyse ist in Arbeit.
 [8] A. Collet, J. Jacques, Synthesis 1972, 38.
 [9] Verwandte Komplexe vom Typ $\text{RC}[\text{Co}(\text{CO})_3]_3$ siehe K. M. Nicholas, M. O. Nestle, D. Seyferth in H. Alper: Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis. Vol. II. Academic Press, New York 1978, S. 1; D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976); B. R. Penfold, B. H. Robinson, Acc. Chem. Res. 6, 73 (1973); G. Pályi, F. Piacenti, L. Markó, Inorg. Chim. Acta Rev. 4, 109 (1970).

Neue zweikernige Iridium(II)-Komplexe durch oxidative Addition von I_2 an $[\text{Ir}_2(\mu\text{-}i\text{-Bu})_2(\text{CO})_2\text{L}_2]^{[*]}$

Von Jean-Jacques Bonnet, Philippe Kalck und René Poilblanc^[*]

Der Mechanismus der oxidativen Addition kleiner Moleküle an einkernige d^8 -Übergangsmetall-Komplexe findet derzeit starkes Interesse^[1]. In einigen Fällen sind Radikalreaktionen^[2] unter Beteiligung labiler d^7 -Zwischenstufen vorgeschlagen worden. In Fortführung unserer Untersuchungen über die Reaktivität überbrückter zweikerniger d^8 -Metall-Komplexe^[3,4] haben wir jetzt die oxidative Addition von Halogenen überprüft. Wir berichten hier über einen allgemeinen Zugang zu zweikernigen Iridium(II)-Komplexen durch Umsetzung von Iridium(I)-Verbindungen mit Iod. Bisher waren nur sehr wenige Iridium(II)-Verbindungen bekannt^[5].



- (1) und (5), $\text{L} = \text{CO}$; (2) und (6), $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$
 (3) und (7), $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$; (4) und (8), $\text{L} = \text{PMe}_3$

Die Komplexe (1)-(4)^[6] reagieren bei Raumtemperatur schnell mit I_2 im Molverhältnis 1:1 zu Verbindungen vom Typ (5)-(8), die in hoher Ausbeute aus Toluol/Hexan kristallisieren. Mikroanalytische Daten und Molekulargewichte sind mit der angegebenen Zusammensetzung in Einklang.

Das IR-Spektrum von (5) (Tabelle 1) enthält zwei Systeme mit je drei ν_{CO} -Banden, was die Anwesenheit zweier Isomere nahelegt. Jede Bandengruppe ist charakteristisch für C_{2v} -Symmetrie. Auch bei $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ mit apikalen Phosphanliganden^[7] wird ein Muster aus drei ν_{CO} -Banden beobachtet; daraus kann man schließen, daß in (5) die Iodatome apikal angeordnet sind und daß die Isomerie durch die Stellung der *tert*-Butylgruppen verursacht wird. Der Vergleich mit dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (1) zeigt, daß (5b) das *syn-endo*- und (5a) das *anti*-Isomer ist. Ungeachtet der Synthesebedingungen (z. B. tiefe oder hohe Temperatur, UV-Bestrahlung) entsteht immer die gleiche Mischung aus ca. 15% (5a) und ca. 85% (5b). (5a) und (5b) wurden nicht getrennt.

Aus den Komplexen (2) und (3) werden nur die *cis-anti*-Isomere (6a) bzw. (7a) erhalten, während aus (4), das sowohl in Lösung als auch in festem Zustand *cis*-konfiguriert ist^[6], zwei Isomere entstehen. Langsame Kristallisation bei tiefer Temperatur aus Toluol/Hexan ermöglichte die Abtrennung von reinem (8a) (rote Kristalle); (8b) wurde zusammen mit kleinen Mengen (8a) isoliert. Im IR-Spektrum von (8a) tre-

^[*] Prof. Dr. J.-J. Bonnet, Dr. Ph. Kalck, Prof. Dr. R. Poilblanc
 Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université Paul Sabatier
 B. P. 4142, F-31030 Toulouse Cedex (Frankreich)

^[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.