

## Clustersynthese

### Aufbau von Ir-Rh- und Ir-Mo-Bindungen über einen *ortho*-Carboran-1,2-diselenolat-Hilfsliganden\*\*

Guo-Xin Jin,\* Jian-Qiang Wang, Chen Zhang,  
Lin-Hong Weng und Max Herberhold

Seit der Entdeckung von 1,2-Dicarba-*clos*o-dodecaboran(12) hat die Chemie dieses außergewöhnlich stabilen Carborans und der entsprechenden 1,7- und 1,12-Isomere beträchtliches Interesse hervorgerufen.<sup>[1]</sup> 1,2-Dicarba-*clos*o-dodecaboran-1,2-dichalkogenolate (*ortho*-Carborandichalkogenolate) können als großvolumige und chemisch robuste Chelatliganden zur Bildung von Halbsandwichkomplexen des Typs  $[\text{Cp}^*\text{M}\{\text{E}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$ ;  $\text{E} = \text{S, Se}$ ) verwendet werden.<sup>[2]</sup> Diese räumlich beengten, einkernigen Koordinationsverbindungen lassen sich gut lagern und in kontrollierter Weise unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu weiteren Umsetzungen heranziehen. Insbesondere sind Additionsreaktionen am Metallatom durchgeführt worden,<sup>[3]</sup> und es ist gelungen, eine Bindung vom Metall zum Bor aufzubauen und/oder den Carborankäfig in den Positionen B(3)/B(6) zu substituieren.<sup>[4]</sup> Eine weitere attraktive Möglichkeit, der Aufbau heteronuclearer Metall-Metall-Bindungen über die stützende Brückenbildung eines *ortho*-Carborandichalkogenolato-Hilfsliganden, ist unseres Wissens bisher nicht untersucht worden.

Wir haben früher den pseudo-aromatischen 16-Elektronen-Iridiumkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]]$  (**1**) beschrie-

[\*] Prof. Dr. G.-X. Jin, Dr. J.-Q. Wang, C. Zhang, Prof. Dr. L.-H. Weng  
Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Material  
Department of Chemistry  
Fudan University  
Shanghai 200433 (Volksrepublik China)  
Fax: (+86) 21-6564-3776  
E-mail: gxjin@fudan.edu.cn  
Prof. Dr. M. Herberhold  
Anorganische Chemie II  
Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth (Deutschland)

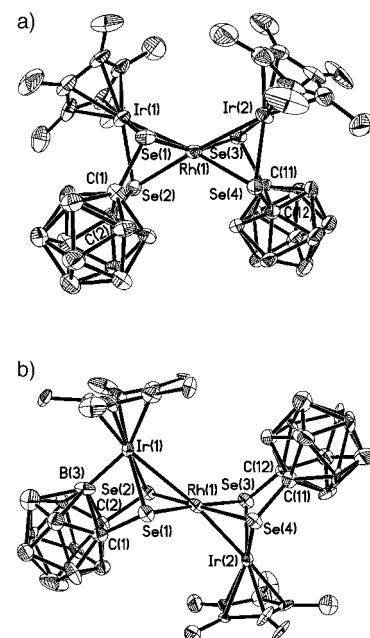
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Chinesischen National Science Foundation (Stipendien für herausragende junge Dozenten 29925101 und 20274008) und über das Key Project of Science and Technology des Chinesischen Erziehungsministeriums gefördert.

ben<sup>[5]</sup> und angenommen, dass er wegen des Elektronenmangels am Iridiumatom weiteren Umsetzungen zugänglich sein sollte. Bei Untersuchungen zu seiner Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen haben wir nun die Bildung von Heterometallclustern beobachtet, in denen Carboran-1,2-diselenolate als verbrückende Chelatliganden wirken. Wir berichten hier über die ersten dreikernigen Clusterkomplexe, die ausgehend vom Halbsandwichkomplex **1** bei Umsetzungen mit  $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  erhalten wurden. Die Produkte, *cis*- $[(\text{Cp}^*\text{Ir}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})])_2\text{Rh}]$  (**2**), *trans*- $[(\text{Cp}^*\text{Ir}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_9)])\text{Rh}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{IrCp}^*]$  (**3**) und  $[(\text{Cp}^*\text{Ir}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})])_2\text{Mo}(\text{CO})_2]$  (**4**), wurden röntgenographisch charakterisiert.

Der 16-Elektronen-Komplex **1**, der aus  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$  und Dilithiumcarboran-1,2-diselenolat synthetisiert wurde,<sup>[5]</sup> reagiert mit  $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$  ( $\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$ ) in THF zu einem Gemisch aus dem dunkelroten, dreikernigen Komplex **2** und einem violetten, dreikernigen Derivat **3** (Schema 1). Bei längeren Reaktionszeiten lässt sich **3** in höherer Ausbeute erhalten. In siedendem Toluol wird der *cisoid*-Komplex **2** mit über 90 % Ausbeute in das *transoid*-Derivat **3** umgewandelt, das eine Bor-Iridium-Bindung enthält. Sowohl **2** als auch **3** sind diamagnetisch. Die Reduktion der Iridiumatome ( $\text{Ir}^{\text{III}}$  in **1**,  $\text{Ir}^{\text{II}}$  in **2**) erfolgt offensichtlich durch  $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{cod})_2]$ .

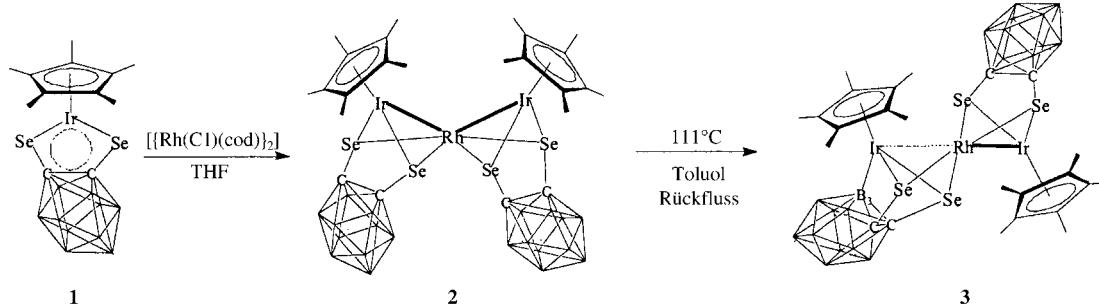
Die Bildung von **3** lässt sich damit erklären, dass eine der beiden *ortho*-Carboran-Gruppen dem Iridiumatom so nahe kommt, dass B-H-Aktivierung eintritt und so die cyclometallierte Verbindung entsteht. Diese Art der metallinduzierten B-H-Aktivierung ist auch in anderen Fällen beobachtet worden.<sup>[4,6]</sup> Der erste Hinweis auf die cyclometallierte Struktur von **3** war das Auftreten eines Singulett im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $-19$  ppm, das für metallgebundene Boratome charakteristisch ist.<sup>[7]</sup> Durch die Bildung einer Ir-B-Bindung wird das Molekül unsymmetrisch, was durch zwei Singulette bei  $\delta = 2.17$  und  $2.21$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** bestätigt wird. Die NMR-Daten sind in Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von **3**, die das Vorliegen der Ir-B- und der beiden nichtäquivalenten Ir-Rh-Bindungen zweifelsfrei belegt.

Die Molekülstrukturen von **2** und **3** sind in Abbildung 1 dargestellt.<sup>[8]</sup> Im Molekül **2** sind die vier Selenatome der beiden *ortho*-Carboran-1,2-diselenolat-Liganden verzerrt tetraedrisch um das zentrale Rhodiumatom angeordnet; die zwei Se-Rh-Se-Ebenen sind um  $63.1^\circ$  gegeneinander geneigt. Die beiden  $\text{Cp}^*$ -Ringe und die beiden Carboran-1,2-diselenolat-Liganden sind jeweils *cis*-ständig angeordnet. Die Diseleno-iridacyclen in **2** sind wegen der Koordination der Selenatome



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **2** und **3**. Ausgewählte Bindungs-längen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: a) **2**: Ir(1)-Rh(1) 2.7097(11), Ir(2)-Rh(1) 2.6630(11), Ir(1)-Se(1) 2.4637(13), Ir(1)-Se(2) 2.4556(13), Rh(1)-Se(1) 2.4605(16), Rh(1)-Se(2) 2.5616(15), Rh(1)-Se(3) 2.4505(16), Rh(1)-Se(4) 2.4821(15), Se(1)-C(1) 1.987(10), C(1)-C(2) 1.613(14); Ir(1)-Rh(1)-Ir(2) 128.83(4), Se(1)-Ir(1)-Se(2) 82.43(4), Se(1)-Ir(1)-Rh(1) 56.56(4), Se(1)-Rh(1)-Se(2) 80.37(5), Se(1)-Rh(1)-Se(3) 157.40(5), Se(1)-Rh(1)-Se(4) 108.13(5), Se(1)-Rh(1)-Ir(1) 56.67(3); b) **3**: Ir(1)-Rh(1) 3.074(3), Ir(2)-Rh(1) 2.663(3), Ir(1)-Se(1) 2.539(3), Ir(1)-Se(2) 2.562(3), Ir(1)-B(3) 2.02(4), Ir(2)-Se(3) 2.415(3), Ir(2)-Se(4) 2.395(3), Rh(1)-Se(1) 2.335(4), Rh(1)-Se(2) 2.355(4), Rh(1)-Se(3) 2.477(4), Rh(1)-Se(4) 2.481(4), C(1)-C(2) 1.66(4), C(11)-C(12) 1.68(4); Ir(1)-Rh(1)-Ir(2) 172.95(10), B(3)-Ir(1)-Se(1) 71.4(11), B(3)-Ir(1)-Se(2) 72.6(9), B(3)-Ir(1)-Rh(1) 97.4(11), Se(1)-Ir(1)-Se(2) 78.10(10), Se(1)-Rh(1)-Se(2) 86.52(13), Se(1)-Rh(1)-Se(4) 96.03(13), Se(1)-Rh(1)-Se(3) 176.85(15), Se(3)-Rh(1)-Se(4) 81.39(13), Se(3)-Ir(2)-Se(4) 84.46(11).

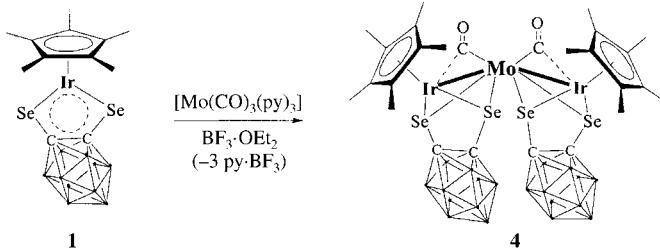
an Rhodium nicht eben. Die Ir-Rh-Abstände in **2** betragen 2.7097(11) und 2.6630(11)  $\text{\AA}$ ; die entsprechenden Abstände in analogen Komplexen sind: im *trans*-Dreikernkomplex **3** 2.663(3), in  $[\text{RhIr}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2]$  2.7722(7),<sup>[9]</sup> in  $[\text{RhIr}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_3(\text{dppm})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  2.743(1)<sup>[10]</sup> und in  $[(\text{Cp}^*\text{IrS}_2\text{Rh}(\text{cod}))_2\text{RhCl}_2(\text{cod})]$  2.906(1) und 2.913(9)  $\text{\AA}$ .<sup>[11]</sup> Die Ir-Se-Abstände in **2** liegen mit 2.4280(12)–2.4637(13)  $\text{\AA}$  im normalen Bereich von Ir-Se-Einfachbindungen, sind aber signifikant größer als die Ir-Se-Abstände in den pseudo-aromatischen  $\text{IrSe}_2\text{C}_2$ -Ringen in **1** (2.3753(9) und 2.3656(9)  $\text{\AA}$ ).<sup>[5]</sup>



**Schema 1.** Synthese von **2** und **3**.

Im Komplex **3** stehen die  $\text{Cp}^*$ -Ringe an den Iridiumatomen in *trans*-Position zueinander (Abbildung 1b). Das Rh-Atom hat die Koordinationszahl 6 mit verzerrt trigonal-prismatischer Geometrie. Das zentrale Rh- und die vier Se-Atome bilden eine Ebene (Abweichungen 0.015 Å). Das Ir(1)-Zentrum bildet mit zwei Se- und einem B-Atom einen dreibeinigen Klavierhocker und ist wegen der Cyclometallierung des Diselenolat-Liganden an Ir(1) an zwei viergliedrigen Metallacyclen beteiligt, die einen Diederwinkel von 100° (zwischen den Ebenen Ir(1)-B(3)-C(2)-Se(2) und Ir(1)-B(3)-C(1)-Se(1)) einschließen. Wegen der Ir(1)-B(3)-Bindung (2.02(4) Å) ist der Diederwinkel am Vektor Se(1)…Se(2) im Ir(1)Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring (78.4°) viel kleiner als der Diederwinkel am Vektor Se(3)…Se(4) im Ir(2)Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ring (123.8°). Die Ir(1)-Rh(1)-Bindung (3.074(3) Å) ist länger als die Ir(2)-Rh(1)-Bindung (2.663(3) Å); das lässt sich mit den unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen („Valenzen“) von Ir(1) (+3) und Ir(2) (+2) erklären.

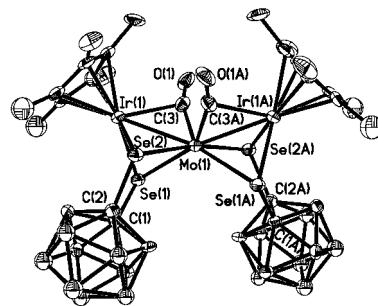
Komplex **1** reagiert mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  (py = Pyridin) in Gegenwart von mehr als drei Äquivalenten  $\text{BF}_3$  in Diethylether zum roten Heterometallkomplex **4**. Dabei wird die



Kombination von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  mit  $\text{BF}_3$  zur Erzeugung eines reaktiven Fragments  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$  genutzt.<sup>[12]</sup> In **4** liegen zwei Diselenairidacylen mit einer verbrückenden Dicarbonylmolybdän-Einheit vor; in Einklang damit enthält das IR-Spektrum von **4** zwei starke Brückencarbonyl-Absorptionen bei 1859 und 1794 cm<sup>-1</sup>.

Die Iridiumatome des  $\text{Ir}_2\text{Mo}$ -Gerüsts in **4** haben ihre  $\text{Cp}^*$ -Ringe behalten (Abbildung 2). Das Mo-Zentrum hat die Koordinationszahl 8 mit dodekaedrischer Geometrie; die beiden Se-Mo-Se-Ebenen schließen einen Winkel von 36.8° ein. Die Ir-Mo-Einfachbindungen (2.7820(19) und 2.8189(17) Å) werden jeweils durch einen symmetrisch verbrückenden *ortho*-Carboran-1,2-diselenolat-Liganden gestützt. Die Ir-Se-Abstände (2.4827(16) und 2.4458(18) Å) liegen nahe bei denen der Komplexe **2** und **3**, der Ir(1)-Mo(1)-Ir(2)-Winkel beträgt 144.46(4)°. Das planare, pseudo-aromatische System des Iridadiselenolen-Heterocyclus **1** jedoch ist in **4** nicht mehr vorhanden; die Diederwinkel an den Se…Se-Vektoren in den IrSe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ringen wurden zu 134.8 und 135.9° bestimmt.

Die Bildung heteronuklearer Metall-Metall-Bindungen in **2**, **3** und **4** bei den Reaktionen des 16-Elektronen-Komplexes **1** verläuft über Redoxprozesse, bei denen Iridium durch niedervalente Übergangsmetallkomplexe wie die Fragmente  $[\text{RhCl}(\text{cod})]$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$  teilweise reduziert wird. Die Synthese der  $\text{Ir}_2\text{M}$ -Cluster **2–4** ( $\text{M} = \text{Rh, Mo}$ ) zeigt, dass der Komplex **1** als wertvoller Baustein bei der Synthese von Heteromehrkernkomplexen dienen kann.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir(1)-Mo(1) 2.7820(19), Ir(2)-Mo(1) 2.8189(17), Ir(1)-Se(1) 2.4827(16), Ir(1)-Se(2) 2.4458(18), Ir(1)-C(3) 2.557(12), Mo(1)-Se(1) 2.687(2), Mo(1)-Se(2) 2.5972(18), Mo(1)-Se(3) 2.6520(19), Mo(1)-Se(4) 2.6519(18), Mo(1)-C(3) 1.978(11), C(1)-C(2) 1.611(15); Ir(1)-Mo(1)-Ir(2) 144.46(4), Se(1)-Ir(1)-Se(2) 82.63(5), Se(1)-Ir(1)-Mo(1) 61.06(5), Se(2)-Ir(1)-Mo(1) 59.16(4), Se(1)-Mo(1)-Se(2) 76.00(5), Se(1)-Mo(1)-Se(1 A) 105.39(5), Se(1)-Mo(1)-C(3) 79.2(3), Ir(1)-Se(1)-Mo(1) 64.98(5), Ir(1)-Se(2)-Mo(1) 66.88(6), Mo(1)-C(3)-Ir(1) 74.5(4).

## Experimentelles

Alle Operationen wurden in Argonatmosphäre mit der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt; alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

Synthese von **2** und **3**:  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  (49 mg, 0.1 mmol) wurde zu der grünen Lösung von **1** (251 mg, 0.4 mmol) in THF (30 mL) gegeben. Das Gemisch wurde drei Tage gerührt; dabei änderte sich die Farbe zunächst nach Schwarz und anschließend allmählich nach Tiefrot. Nach Entfernen des Solvens wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Elution mit Toluol/Hexan (2:1) lieferte **3** als violette Zone, Ausbeute 32% (86 mg). Umkristallisation aus Toluol/Hexan ergab luftbeständige, dunkelrote Kristalle. C,H-Analyse: ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{B}_{20}\text{Se}_4\text{Ir}_2\text{Rh}$  (%): C 21.24, H 3.64; gef.: C 21.11, H 3.62; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS):  $\delta = 2.17$  (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.21 ppm (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); <sup>11</sup>B-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = -2.23$ , -5.05, -6.27, -8.32, -10.43, -11.72, -13.50, -14.68, -19.15 ppm (Ir-B); IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} = 2583$  cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{B-H}}$ ). Die zweite, rote Zone wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:4) ausgewaschen, Ausbeute 38% (103 mg). Bei der Umkristallisation aus Benzol/Hexan entstanden luftbeständige, rote Kristalle von **2**. C,H-Analyse: ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{Se}_4\text{Ir}_2\text{Rh}$  (%): C 21.23, H 3.71; gef.: C 21.08, H 3.68; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS):  $\delta = 2.06$  ppm (s, 30H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); <sup>11</sup>B-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = -4.42$ , -6.51, -8.32, -10.95 ppm; IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} = 2569$  cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{B-H}}$ ).

Synthese von **4**: Zu einer Mischung von **1** (125 mg, 0.20 mmol) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  (42 mg, 0.10 mmol) in Diethylether (50 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (0.26 mL, 47%, 1.0 mmol) gegeben. Die tiefblaue Suspension wurde 8 h gerührt, danach wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die erste Bande wurde mit Toluol/Hexan eluiert und das Produkt bei -18°C aus Toluol/Hexan kristallisiert, wobei rote Kristalle von **4** erhalten wurden, Ausbeute 56% (78 mg). C,H-Analyse: ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{B}_{20}\text{Se}_4\text{O}_2\text{Ir}_2\text{Mo}$  (%): C 22.19, H 3.58; gef.: C 21.80, H 3.52; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.91$  ppm (s, 30H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); <sup>11</sup>B-NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ):  $\delta = -4.28$ , -7.13, -8.90, -10.91 ppm; IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} = 2580$  ( $\nu_{\text{B-H}}$ ), 1859, 1794 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CO}}$ ).

Eingegangen am 18. Juli 2004

**Stichwörter:** Carborane · Diselenolat-Liganden · Iridium · Molybdän · Rhodium

- [1] a) M. F. Hawthorne, Z. P. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 267–276; b) G.-X. Jin, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 587–602.
- [2] a) D. H. Kim, J. Ko, K. Park, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics* **1999**, *18*, 2738–2740; b) J. Y. Bae, Y. I. Park, J. Ko, K. I. Park, S. I. Cho, S. O. Kang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *289*, 141–148; c) Q. Kong, G.-X. Jin, S.-Y. Cai, L.-H. Weng, *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1733–1736; d) X.-F. Hou, X. Wang, J. Q. Wang, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2228–2235.
- [3] a) M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 252–257; b) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1782–1789.
- [4] a) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3888–3890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3689–3691; b) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3026–3032; c) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 388–395.
- [5] M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 873–875.
- [6] a) J.-Y. Bae, Y.-J. Lee, S.-J. Kim, J. Ko, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics* **2000**, *19*, 1514–1521; b) Y.-J. Lee, J.-D. Lee, S.-J. Kim, J. Ko, I.-H. Suh, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics* **2004**, *23*, 135–143.
- [7] E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6770–6771.
- [8] Kristallstrukturdaten für **2**:  $C_{27}H_{53}B_{20}Ir_2RhSe_4$  ( $M_r = 1397.04$ ), monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 25.264(7)$ ,  $b = 19.004(5)$ ,  $c = 20.884(6)$  Å,  $\beta = 103.077(4)$ °,  $V = 9766(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.900$  Mg m<sup>-3</sup>, 20255 gemessene Reflexe, davon 8591 unabhängig, 502 Parameter verfeinert, GOF = 1.028,  $R1 = 0.0471$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1129$  (für alle verfeinerten Reflexe); Kristallstrukturdaten für **3**:  $C_{24}H_{49}B_{20}Ir_2RhSe_4$  ( $M_r = 1356.98$ ), monoklin, Raumgruppe  $P2(1)$ ,  $a = 9.955(3)$ ,  $b = 13.223(4)$ ,  $c = 16.864(5)$  Å,  $\beta = 104.205(5)$ °,  $V = 2151.9(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.094$  Mg m<sup>-3</sup>, 9074 gemessene Reflexe, davon 6793 unabhängig, 479 Parameter verfeinert, GOF = 1.029,  $R1 = 0.0760$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1710$  (für alle verfeinerten Reflexe); Kristallstrukturdaten für **4**:  $C_{26}H_{50}B_{20}Ir_2MoO_2Se_4$  ( $M_r = 1407.04$ ), monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/c$ ,  $a = 14.247(9)$ ,  $b = 21.447(14)$ ,  $c = 15.495(10)$  Å,  $\beta = 109.281(9)$ °,  $V = 4469(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.091$  Mg m<sup>-3</sup>, 18386 gemessene Reflexe, davon 7853 unabhängig, 516 Parameter verfeinert, GOF = 1.029,  $R1 = 0.0487$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1057$  (für alle verfeinerten Reflexe). Die Beugungsdaten für **2**, **3** und **4** wurden bei 293 K an einem Bruker-Smart-APEX-CCD-Diffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anschließend mit dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren (SHELXL-97) gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome in berechneten Positionen festgelegt. CCDC-241962(**2**), CCDC-241963(**3**) und CCDC-241964(**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] R. McDonald, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1564–1571.
- [10] F. H. Antwi-Nsiah, O. Oke, M. Cowie, *Organometallics* **1996**, *15*, 1042–1054.
- [11] Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **1997**, *16*, 151–154.
- [12] a) A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivikh, V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 185–193; b) M. Nihei, T. Nankawa, M. Kurihara, H. Nishihara, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1174–1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1098–1100.