

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE 3861 – 4296

Dieses Heft wurde am 4. Oktober 1985 ausgegeben.



Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, LVIII¹⁾

Kovalente AgRh_2 - und ionische AgRh_4 -Clusterverbindungen durch Addition von Silber(I)-Salzen an eine Rhodium-Rhodium-Doppelbindung

Wolfgang A. Herrmann* und Willibald Kalcher

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50*

Eingegangen am 30. November 1984

Silber(I)-Verbindungen **2** reagieren mit dem Organorhodium-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]_2$ (**1**) unter Bildung der kovalenten AgRh_2 -Derivate $(\mu\text{-AgX})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**3a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**, $\text{X} = \text{ONO}_2$; **3c**, $\text{X} = \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$; **3d**, $\text{X} = \text{OC}(=\text{O})\text{CF}_3$) oder der salzartigen AgRh_4 -Clusterverbindungen $[(\mu_4\text{-Ag})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})\}_4]^+ \text{X}^-$ (**4e**, $\text{X} = \text{BF}_4$; **4f**, $\text{X} = \text{PF}_6$). Produktbestimmend ist die Natur des Anions: Bei koordinationsfähigen Anionen endet die Reaktion auf der Stufe der neutralen 1:1-Addukte (Chlorid, Nitrat, Acetat, Trifluoracetat), während schlecht koordinierende Anionen wie Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat die nicht faßbaren reaktionsfähigen Zwischenstufen $[(\mu\text{-Ag})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})\}_2]^+ \text{X}^-$ ergeben, deren sterisch exponierte Ag-Brückenliganden einer nochmaligen Addition an die RhRh-Doppelbindung von **1** zugänglich sind und so die Bildung der kationischen AgRh_4 -Derivate ermöglichen. Für die kovalenten AgRh_2 -Komplexe **3a–c** sind mit Diazomethan übersichtlich verlaufende Methylen-Insertionsreaktionen charakteristisch; auf diese Weise sind die Komplexe $(\mu\text{-AgCH}_2\text{X})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (**5a–c**) erreichbar.

Transition Metal Methylene Complexes, LVIII¹⁾

Covalent AgRh_2 - and Ionic AgRh_4 Cluster Compounds via Addition of Silver(I) Halides to a Rhodium-Rhodium Double Bond

Silver(I) compounds **2** react quantitatively with the organorhodium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]_2$ (**1**) to yield either the covalent AgRh_2 derivatives of general composition $(\mu\text{-AgX})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**3a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**, $\text{X} = \text{ONO}_2$; **3c**, $\text{X} = \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$; **3d**, $\text{X} = \text{OC}(=\text{O})\text{CF}_3$) or the ionic AgRh_4 cluster compounds $[(\mu_4\text{-Ag})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})\}_4]^+ \text{X}^-$ (**4e**, $\text{X} = \text{BF}_4$; **4f**,

* Neue Anschrift: Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8046 Garching.

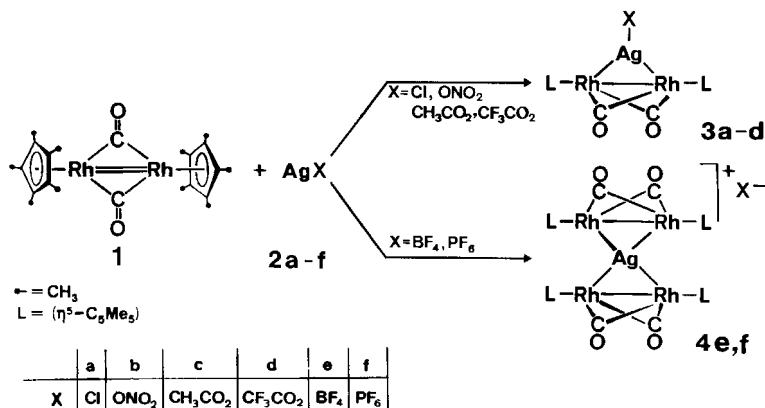
$X = PF_6$). The nature of the anion turns out to play a product-determining role. Thus, with anions that are capable of coordination, the reactions terminate at the stage of the neutral 1:1-adducts (chloride, nitrate, acetate, trifluoroacetate), while noncoordinating anions such as tetrafluoroborate and hexafluorophosphate first yield the reactive intermediates $[(\mu-Ag)(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]^+ X^-$, the sterically exposed bridging silver ligand of the latter being accessible to further addition to the RhRh double bond of **1** with formation of the cationic $AgRh_4$ derivatives. — Characteristic of the covalent $AgRh_2$ complexes **3a–c** are clean methylene insertion reactions with diazomethane that lead to compounds **5a–c** of composition $(\mu-AgCH_2X)[(\eta^5-C_5Me_5)-Rh(CO)]_2$.

In zahlreichen Publikationen haben wir gezeigt, daß sich der Rhodium-Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]_2$ (**1**) mit Diazoalkanen an der Metall-Metall-Doppelbindung übersichtlich cyclopropanieren läßt^{2–4}). Als eine der wenigen Ausnahmen dieses präparativ ausgereiften Reaktionstyps addiert sich das Silberdiazookalkan $AgC(=N_2)[P(=O)(C_6H_5)_2]$ ohne Fragmentierung über das Schwermetallatom an die Rh = Rh-Bindung und ergibt so eine neutrale $AgRh_2$ -Clusterverbindung⁵). Dieser Einzelbefund veranlaßte uns zum genaueren Studium der Reaktivität von Metall-Metall-Mehrfachbindungen gegenüber Silber(I)-Verbindungen, zumal letztere als d^{10} -ML₃-analoge Systeme als isolobal mit dem CH₂-Fragment aufzufassen sind^{6,7}). Nachfolgend berichten wir über die Synthese von neuartigen $AgRh_2$ - und $AgRh_4$ -Verbindungen.

Präparative Ergebnisse

A. Kovalente $AgRh_2$ -Clusterverbindungen

Versetzt man eine Tetrahydrofuran-Lösung des Zweikern-Komplexes **1** mit einem Überschuß an festem Silberchlorid (**2a**), so fällt nach einigen Stunden unter Farbaufhellung von tiefblau nach rotviolett die Komplexverbindung **3a** als mikrokristalliner Feststoff aus. Die Elementaranalysen der luftstabilen, violetten, metallisch glänzenden Kristalle sowie das FD-Massenspektrum belegen ein 1:1-Additionsprodukt von AgCl an **1**.



Das ¹H-NMR-Spektrum von **3a** (CDCl₃, +26 °C) zeigt für die zehn Methylgruppen der beiden Ringliganden ein scharfes Singulett bei $\delta = 1.76$ (Tab. 1). Die Infrarotspektren belegen sowohl für den festen Zustand (KBr) als auch für Lösungen eine zwei-

fach carbonylverbrückte Struktur (Tab. 2). Da die elektrische Leitfähigkeit von **3a** vernachlässigbar klein ist ($\Lambda = 0.9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$, CH_2Cl_2 -Lösung), liegt eine kovalente Verbindung vor. Ein Datenvergleich zeigt, daß Silberchlorid mit **1** analog reagiert wie Carbonylchlorogold; letzteres zeichnet sich durch extreme Substitutionslabilität des Kohlenmonoxid-Liganden aus und hatte den mit **3a** elementhomologen Komplex $(\mu\text{-AuCl})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ ergeben⁵⁾.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der kovalenten Clusterverbindungen **3a–d** (CDCl_3 , $+26^\circ\text{C}$)^{a)}

Verb.	$\delta\text{C}_5\text{Me}_5$	übrige Signale
3a ^{b)}	1.76 [s]	—
3b ^{c)}	1.76 [s]	—
3c ^{b)}	1.70 [s; 30H]	δCH_3 1.87 [s; 3H]
3d ^{c)}	1.77 [s]	—

a) Vergleichsverbindungen (CDCl_3): $[\mu\text{-AgC}(=\text{N}_2)\{\text{P}(=\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}][\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: δCH_3 1.68 [d, $J_{\text{Rh,H}} = 0.5 \text{ Hz}$]⁵⁾; $(\mu\text{-AuCl})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: δCH_3 1.48 [s]⁵⁾. — b) Meßfrequenz 100 MHz. — c) Meßfrequenz 270 MHz.

Tab. 2. Auszug aus den Infrarot-Spektren der kovalenten Clusterverbindungen **3a–d**^{a)}

Verb.	$\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$	weitere typische Banden	Medium
3a	1809 m, 1760 sst, 1735 Sch 1760 sst 1761 sst		KBr CH_2Cl_2 THF
3b	1840 s, 1754 sst 1760 sst 1763 sst, 1740 m	1384 sst, 1357 m (νNO)	KBr CH_2Cl_2 THF
3c	1808 m, 1760 sst 1758 sst 1760 sst	1657 st (νCO , CO_2Me)	KBr CH_2Cl_2 THF
3d	1810 s, 1759 sst, 1736 Sch 1760 sst 1764 sst, 1742 st	1665 m, br (νCO , CO_2CF_3)	KBr CH_2Cl_2 THF

a) Vergleichsverbindung: $[\mu\text{-AgC}(=\text{N}_2)\{\text{P}(=\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}][\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: 1810 st, 1765 sst (νCO); 1922 sst (νN_2) [KBr]⁵⁾.

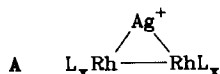
Silbernitrat (**2b**), Silberacetat (**2c**) sowie Silbertrifluoracetat (**2d**) ergeben mit dem Rhodium-Komplex **1** die entsprechenden Additionsprodukte **3b–d**, doch sind die Reaktionsgeschwindigkeiten hier deutlich höher. Während **2b** und **c** bei Raumtemperatur in ca. 30 min vollständig reagieren, bildet das elektrophilere Trifluoracetat **2d** schon bei -55°C schlagartig den entsprechenden Komplex **3d**. Die Clusterverbindungen **3b–d** sind anhand der Elementaranalysen, FD-Massenspektren sowie ^1H -NMR- und Infrarot-Spektren (Tab. 1 bzw. 2) charakterisiert. Die Wahl des Silbersalzes hat praktisch keinen Einfluß auf die Lage der Signale in den Infrarot- und Kernresonanz-Spektren. Dagegen fällt die Äquivalentleitfähigkeit für den Nitrat-Komplex **3b** aus der Reihe: Für einen echten Elektrolyten noch viel zu niedrig, könnte der zu $\Lambda = 17.8 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ (CH_2Cl_2 -Lösung) ermittelte Wert auf das Vorliegen von Ionenpaaren hindeuten.

Formal vergleichbare Reaktionen haben *Roper* et al. bei der Addition von MX-Bausteinen ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; $X = \text{Cl, I, ClO}_4$) an Osmium-Kohlenstoff-Doppel- und -Dreifachbindungen beobachtet^{8,9)}. Wie *Stone* et al. zeigten, addiert sich auch das mit dem CH_2 -Liganden isolobale $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cu}$ -Fragment an Metall-Carben- und Metall-Carbin-Einheiten sowie an die Rhodium-Rhodium-Doppelbindung von **1**¹⁰⁾.

Erfolglos blieben Versuche, Silbersalze an den Cobalt-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ zu fixieren. Sowohl mit Silberchlorid (**2a**) als auch mit Silberacetat (**2c**) tritt allmählich Zersetzung unter Bildung carbonylfreier, nicht charakterisierbarer Produkte ein. Es ist anzunehmen, daß auch hier primär die Addukte analoger Zusammensetzung entstehen, jedoch instabil sind, zumal auch der Hetero-Zweikernkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{-RhIr}(\mu\text{-CO})_2$ Silberchlorid addiert und der dabei entstehende Komplex $(\mu\text{-AgCl})\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{RhIr}(\mu\text{-CO})_2]$ in Substanz faßbar ist¹¹⁾.

B. Kationische AgRh_4 -Clusterverbindungen

Der von *Faraone* et al.¹²⁾ synthetisierte Rhodium-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)]$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) weist eine elektronenreiche Metall-Metall-Einfachbindung auf, die sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auszeichnet. Während die übrigen Strukturmerkmale dieses Komplexedukts bei solchen Additionsreaktionen erhalten bleiben, erfolgt ein Bruch der Rhodium – Rhodium-Bindung¹²⁾. Eine Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Silber(I)-Salzen – AgPF_6 ergibt die erwartete kovalente Verbindung mit AgOPOF_2 -Brücke, Silberhexafluorophosphat den ionischen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)(\mu\text{-Ag})]^+\text{PF}_6^-$ – bietet die Tatsache, daß das Hexafluorophosphat-Anion zur Gruppe der Ionen gehört, die selten freie Koordinationsstellen an Übergangsmetallen besetzen. In dieses Schema paßt auch die von *Connelly* et al.^{13,14)} durchgeführte Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ mit AgPF_6 : Zwei Moleküle des Rhodium-Komplexes werden über ein Silber-Ion verknüpft; das Produkt $\text{Ag}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]]_2^+\text{PF}_6^-$ weist ein nahezu lineares RhAgRh -Skelett auf; eine Kristallstruktur bestätigt das Vorliegen diskreter Kationen und Anionen^{13,14)}.



Nach diesen Befunden sollte die Reaktion des Rhodium-Komplexes **1** mit Silbertetrafluoroborat (**2e**) oder -hexafluorophosphat (**2f**) kationische Cluster-Spezies des Strukturtyps **A** ergeben (AgRh_2 -Dreiecksgerüst); das sterisch exponierte Silber-Ion würde ein ideales Angriffsziel für Elektrophile darstellen. Aus der Fülle möglicher Reagenzien seien nur anionische Komplexe $[\text{ML}_y]^-$ genannt, die zum Aufbau höherer Cluster-Verbindungen mit MAgRh_2 -Strukturen dienen könnten.

Versetzt man Tetrahydrofuran-Lösungen von **1** mit AgBF_4 (**2e**) oder AgPF_6 (**2f**), so läßt bereits die unterschiedliche Farbe des Reaktionsgemisches (türkis statt rotviolett) auf andersartige Produkte schließen. Die in Form schwarzgrüner, metallisch glänzender Kristalle isolierbaren Produkte **4e** bzw. **f** weisen in den Infrarot- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach Zahl und Lage der Signale kaum Unterschiede gegenüber den kovalenten Komplexen **3a – d** auf. Aus diesem Grund überraschten die Elementaranalysen und FD-Massenspektren: Die Summenformeln der Komplexe **4e, f** ergeben sich zu $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{AgO}_4\text{Rh}_4\text{X}$ ($X = \text{BF}_4$ bzw. PF_6) und belegen fünfkernige AgRh_4 -Systeme. In den FD-Massenspektren treten die Massenlinien der Kationen auf. Berücksichtigt man

noch die Äquivalentleitfähigkeitsdaten, die mit $\Lambda = 87.4$ (**4e**) bzw. $75.5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ (**4f**) 1:1-Elektrolyten entsprechen, so können die Salze nur die dargestellten Strukturen **4e, f** besitzen, in denen die substituentenfreien Silberatome wohl annähernd tetraedrisch von vier Rhodiumatomen umgeben sind (Tab. 3).

Ähnliche Strukturgerüste erreichten Stone et al.^{7,15} bei Umsetzung des Carbin-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2$ ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) mit $[\text{Ag}(\text{N}\equiv\text{CMe})_4]^+[\text{BF}_4]^-$ bzw. $\text{AuCl}(\text{tht})/\text{TlPF}_6$ ($\text{tht} = \text{Tetrahydrothiophen}$); die hierbei aus zwei $\text{W} = \text{C}$ -Einheiten gebildeten Tetraeder, die das Zentralatom (Ag bzw. Au) einschließen, sind jedoch aufgrund sterischer Wechselwirkungen stark verzerrt^{7,15}. Die Cluster-Kationen (AgRh_4^+) der Komplexe **4e** und **f** sind im übrigen isovalenzelektronisch mit dem Neutralkomplex $(\mu_4\text{-Pt})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_4]^{16}$.

Tab. 3. IR- und ^1H -NMR-Daten der ionischen AgRh_4 -Clusterverbindungen **4e** und **f**

IR	4e	1809 s, 1755 sst, 1739 Sch (νCO); 1085 st, 1055 st-sst, 1024 st (νBF) [KBr] 1760 sst (νCO) [CH_2Cl_2]
	4f	1804 s, 1752 sst (νCO); 839 sst (νPF) [KBr] 1759 sst (νCO) [CH_2Cl_2]
^1H -NMR a)	4e, f	1.64 [s]

a) Lösungsmittel CDCl_3 , 100 MHz, $+26^\circ\text{C}$.

C. Zur Bildungsweise der AgRh_2 - und AgRh_4 -Clusterverbindungen

Nach den beschriebenen Ergebnissen ergibt sich für die Umsetzung des Rhodium-Komplexes **1** mit Silber(I)-Verbindungen folgendes Bild: In Gegenwart koordinationsfähiger Anionen wie Chlorid, Nitrat oder Acetat ist das Silberatom nach der Addition an eine Rhodium – Rhodium-Doppelbindung abgesättigt; in diesen Fällen enden diese Reaktionen auf der Stufe der kovalenten Dreikernkomplexe **3a – d**. Bei Anionen mit mangelnder Koordinationsfähigkeit hingegen führen die Additionsreaktionen zunächst zum nicht isolierbaren Strukturtyp **A**, dessen brückenständiges Silberatom weiteres **1** an der Metall – Metall-Doppelbindung elektrophil angreift.

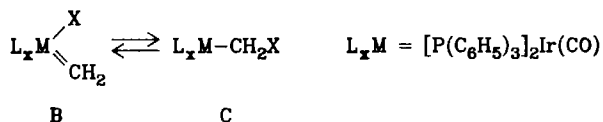
Als experimenteller Beleg für die vorgeschlagene Bildungsweise der Komplexe **4e, f** wurden zunächst äquimolare Mengen von **1** und **3a**, gelöst in Methylenchlorid, mit Thallium(I)-hexafluorophosphat versetzt. Die ausgeprägte Halogenid-Affinität des schlechter koordinierenden Tl^+ -Ions sollte zur Bildung von TlCl führen und somit die Reaktion $\mathbf{1} + \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{4f}$ ermöglichen. Tatsächlich zeigt die bei Raumtemperatur bereits in Sekundenfrist auftretende Türkisfärbung des Reaktionsgemisches die Bildung der erwarteten Cluster-Verbindung **4f** an (IR-Nachweis). In einem Kontrollexperiment wurde diese Reaktion in Abwesenheit von **1** durchgeführt: Überraschenderweise führt auch diese Umsetzung bei Raumtemperatur in Minutenfrist zur Verbindung **4f**, bei der vier $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]$ -Einheiten ein zentrales Silberatom umschließen. Das kurzzeitige Auftreten der charakteristischen, sehr intensiven blauen Farbe von **1** läßt darauf schließen, daß die Reaktion über die Addition von freiem Silber-hexafluorophosphat (**2f**) an intermediär gebildetes **1** verläuft.

Bei Einwirkung von Ammonium-hexafluorophosphat auf **3a** bildet sich ebenfalls **4f**; hier konnte das Zwischenprodukt **1** IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Einsatz von Kalium-hexafluorophosphat führt jedoch nur bis zur Stufe von **1**.

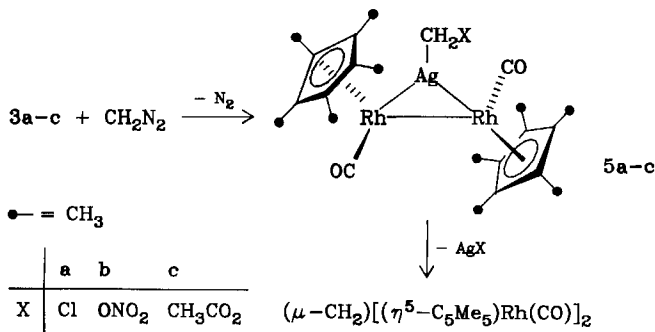
Ein Überschuß von Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Ionen zerstört die Cluster **3a** und **4f** unter Rückbildung von **1**, während Fluorid-Ionen keine Reaktion bewirken. Triebkraft für diese Reaktion dürfte nicht die Bildung der freien Silberhalogenide sein (auch AgBr addiert sich an die Rh = Rh-Bindung von **1**, Reaktionszeit 10 h, IR-Nachweis), sondern die Bildung von Halogeno-Komplexen des Silbers.

D. Methylen-Insertion in Silber – Halogen- sowie Silber – Sauerstoff-Bindungen

Während Methylen-Insertionsreaktionen bei den Halogeniden der Hauptgruppenelemente seit geraumer Zeit wohldokumentiert sind¹⁷⁾, hat man die Einschiebung einer CH₂-Gruppe in eine Übergangsmetall – Halogen-Bindung bisher nur an einem System beobachtet: Bei Einwirkung von Diazomethan auf *Vaska*-Komplexe, [P(C₆H₅)₃]₂Ir(CO)X (X = Cl, I), bildet sich beim Iodo-Derivat ausschließlich der trigonal-bipyramidale Methylen-Komplex [P(C₆H₅)₃]₂Ir(CO)(=CH₂)I (Typ **B**), bei der Chloro-Verbindung hingegen das quadratisch-planare Carben-Insertionsprodukt [P(C₆H₅)₃]₂Ir(CO)(CH₂Cl) (Typ **C**); *Roper* nimmt ein Gleichgewicht zwischen den beiden Konstitutionsisomeren **B** und **C** an, dessen Lage im wesentlichen durch die Stärke der Kohlenstoff – Halogen-Bindung beeinflusst wird (C – Cl-Bindung stärker als C – I-Bindung)^{18,19)}. Für CH₂-Insertionsreaktionen bieten die AgX-Komplexe **3a** – **d** eine gute Chance.



Der dreikernige Silberchlorid-Komplex **3a** reagiert in Tetrahydrofuran/Ether bei –20 °C schlagartig mit Diazomethan unter Gasentwicklung. Die infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß die ursprünglich vorhandenen Carbonyl-Brücken geöffnet werden und zwei Produkte entstehen. Die in *n*-Hexan gut lösliche Komponente ist als der bekannte²⁰⁾ Methylen-Komplex (μ-CH₂)[(η⁵-C₅Me₅)Rh(CO)]₂ (**6**) identifiziert. Dem nach Umkristallisieren analysenrein anfallenden Hauptprodukt **5a** kommt nach Elementaranalyse und FD-Massenspektrum eine gegenüber dem Edukt **3a** um 14 Masseneinheiten erhöhte Molekülmasse zu; wie dieses ist auch **5a** ein Nichtleiter (Λ = 3.6 cm²mol⁻¹Ω⁻¹, CH₂Cl₂). Das ¹H-NMR-Spektrum enthält zwei scharfe Singuletts bei δ = 6.45 und 1.98, deren Integration ein Protonenverhältnis von 1:15 ergibt. Während das Signal bei δ = 1.98 den C₅Me₅-Liganden zuzuordnen ist, entspricht das bei tieferem Feld auftretende einer metallständigen CH₂X-Einheit – Ergebnis einer Methylen-Einschiebung in die Silber – Chlor-Bindung von **3a** (Tab. 4 und 5).



Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der CH_2 -Insertionsprodukte **5a–c** (270 MHz; CDCl_3 , +26 °C)

Verb.	$\delta\text{C}_5\text{Me}_5$	δCH_2	δCH_3
5a	1.98 [s; 30 H]	6.45 [s; 2 H]	–
5b	2.03 [s; 30 H]	6.53 [s; 2 H]	–
5c	1.97 [s; 30 H]	6.39 [s; 2 H]	2.05 [s; 3 H]

Tab. 5. Auszug aus den Infrarot-Spektren der Verbindungen **5a–c**

Verb.	$\nu(\text{M} - \text{C} = \text{O})$	weitere typische Banden	Medium
5a	1967 sst 1973 sst, 1938 Sch 1970 sst, 1941 Sch	–	KBr CH_2Cl_2 THF
5b	1968 sst 1973 sst, 1942 Sch 1969 sst, 1942 Sch	1387 sst (νNO)	KBr CH_2Cl_2 THF
5c	1965 sst 1977 sst 1972 sst 1971 sst, 1944 Sch	1561 st (νCO , CO_2Me)	KBr PE CH_2Cl_2 THF

CH_2 -Einschiebungen in die Silber–Sauerstoff-Bindungen erfolgen bei der Einwirkung von Diazomethan auf die Komplexe **3b, c**. Die Charakterisierung der Produkte **5b, c** erfolgte wie beim Chlormethyl-Derivat **5a**. Obwohl für das schlecht kristallisierende Derivat **5b** keine zufriedenstellenden Elementaranalysen vorliegen und das FD-Massenspektrum nicht reproduzierbare Peaks aufweist ($m/z = 742, 760, 779, 800$), reiht sich auch dieser Komplex aufgrund der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten in diese Serie ein. Interessanterweise zerfallen die Methylen-Insertionsprodukte **5** bei Raumtemperatur in Lösung langsam unter Abscheidung von AgX in den Methylen-Komplex $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (**6**).

Schlußfolgerung

Ebenso wie analoge Kupfer(I)- und Gold(I)-Verbindungen reagieren auch Silber(I)-Salze mit dem Rhodium-Komplex **1** unter elektrophiler Addition an die RhRh -Doppelbindung. Dieses übersichtliche Syntheseverfahren für mehrkernige AgRh_x -Cluster verspricht Verallgemeinerungsfähigkeit bei der künftigen Erweiterung der bisher schmalen Palette^{5,7,20–24} metallorganischer Clusterverbindungen der Ib-Elemente. Besonders attraktiv erscheint dabei die Möglichkeit der Produktsteuerung über die Nucleophilie der beteiligten Anionen, die sowohl zu AgX - als auch zu Ag -Komplexen führen kann.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die *Herbert-Quandt-Stiftung der VARTA AG*, die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *Degussa AG*, das *Bundesministerium für Forschung und Technologie* sowie die *Hoechst Aktiengesellschaft*.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Die Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoffgesättigt. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder in Trockeneis/Aceton-Kältebädern oder in thermostatisierbaren Schlenkgefäßen durchgeführt (externe Kühlsysteme Lauda UK-75 DL oder Haake KT-33). – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): abgeschmolzene Kapillarröhrchen, Schmelzpunktsapparat Büchi SMP-20. – Leitfähigkeitsmessungen: Verdünnte Methylenchlorid-Lösungen, Leitfähigkeitsbrücke LBR-40 mit Meßzelle Typ LTA-100 (Zellkonstante $f = 1.00 \text{ cm}^{-1}$; Meßfrequenz 40 Hz) der Wissenschaftlich-technischen Werkstätten Weilheim; Meßtemp. $+26^\circ\text{C}$. – Spektren: IR: Perkin Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer 283 B; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH-270 (standardisiert auf das jeweilige Lösungsmittel); Varian XL-100 (int.-TMS); FD-Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium der Universität Regensburg, Mikroanalytische Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, Gummersbach/Elbach, und Analytische Laboratorien der Fa. Hoechst AG, Frankfurt. – Die Komplexverbindung **1** wurde nach Lit.²⁵⁾ dargestellt. Die Silbersalze **2a–f** waren handelsübliche Präparate (p. A.-Qualität).

1. μ -(Chlorosilber)-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3a**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. mit überschüssigem Silberchlorid (**2a**) versetzt. Man läßt 10 h unter Lichtausschluß rühren, wobei eine langsame Farbänderung von tiefblau nach violett eintritt und gleichzeitig ein Feststoff ausfällt. Man dekantiert die überstehende Lösung, wäscht den Rückstand ein- bis zweimal mit THF und löst ihn dann in Methylenchlorid. Nach Abfiltrieren vom überschüssigen Silberchlorid gibt man zum Filtrat etwas Diethylether (Diethylether/Methylenchlorid 1 : 4) und stellt die Lösung zur Kristallisation in die Gefriertruhe (-30°C). 310 mg (92%) **3a** fallen als violette, metallisch glänzende Kristalle an, die in *n*-Hexan und Diethylether unlöslich, in Toluol schwach, in THF gut und in Methylenchlorid hervorragend löslich sind. **3a** zersetzt sich ab 170°C langsam unter Schwarzfärbung, bei 227°C sintert die Verbindung, die im festen Zustand längere Zeit, in Lösung nur kurzzeitig luftstabil ist. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 0.9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{AgClO}_2\text{Rh}_2$ (675.6) Ber. C 39.11 H 4.48 Ag 15.97 Cl 5.25
Gef. C 39.13 H 4.29 Ag 15.83 Cl 5.07
Molmasse 674 (^{107}Ag ; FD-MS, Toluol-Lösung)

2. μ -[Nitrato(O)silber]-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3b**): Ein Überschuß an festem Silbernitrat (**2b**) wird bei Raumtemp. zu einer THF-Lösung (30 ml) von 266 mg (0.50 mmol) **1** gegeben. Nach ca. 30 min Rühren ist die Reaktion, die von einem Farbumschlag von tiefblau nach violett begleitet ist, beendet, und man filtriert vom überschüssigen **2b** ab. Daraufhin wird das Filtrat im Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt. Anschließendes Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Diethylether (3 : 1) liefert 340 mg (97%) rote, metallisch glänzende Kristalle, die im Hochvak. getrocknet werden. Der im festen Zustand luftstabile, in Lösung aber merklich sauerstoffempfindliche Komplex **3b** zersetzt sich ab ca. 100°C unter Schwarzfärbung (kein Schmp. bis 270°C) und ist in Toluol und Aceton mäßig, in Methylenchlorid und Tetrahydrofuran sehr gut löslich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 17.8 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{AgNO}_3\text{Rh}_2$ (702.2) Ber. C 37.63 H 4.31 N 2.00 Gef. C 37.29 H 4.34 N 1.86
Molmasse 701 (^{107}Ag ; FD-MS, Toluol-Lösung)

3. μ -[Acetato(O)silber]-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**3c**): Man löst 266 mg (0.50 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran und gibt bei Raumtemp. überschüssiges festes Silberacetat (**2c**) zu. Nach ca. 30 min ist die an einem Farbumschlag von tiefblau nach rotviolett erkennbare Reaktion beendet. Nachdem vom ungelösten überschüssigen Silber-

acetat abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlvak. eingeeengt wurde, kristallisiert man den dann verbleibenden Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (2:1) um und erhält dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle. Ausb. 335 mg (96%). Das in *n*-Hexan und Diethylether kaum, in Toluol und THF gut und in Methylenchlorid sehr gut lösliche Produkt zersetzt sich bei 130–140 °C unter Schwarzfärbung (kein Schmp. bis 250 °C). Lösungen von **3c** sind luftempfindlich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 0 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{AgO}_4\text{Rh}_2$ (699.2) Ber. C 41.23 H 4.76 O 9.15 Gef. C 41.3 H 4.9 O 9.0
Molmasse 698 (^{107}Ag ; FD-MS, Toluol-Lösung)

4. μ -[Trifluoracetato(*O*)silber]-bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(*Rh*–*Rh*) (**3d**): Eine auf –55 °C gekühlte Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit der exakt stöchiometrischen Menge (110 mg, 0.50 mmol) Silbertrifluoracetat (**2d**) versetzt; dabei tritt sofortige Farbänderung nach violett auf. Man zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. ab und kristallisiert den Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (1:2) um. Nach Trocknen der rotvioioletten Kristalle im Hochvak. erhält man 290 mg (77%) **3d**. Die Verbindung beginnt sich ab 120 °C unter Schwarzfärbung zu zersetzen, sintert ab 155 °C und schmilzt schließlich bei 203–208 °C. Die Löslichkeit in Aliphaten ist mäßig, in polaren organischen Solventien gut bis sehr gut. Im festen Zustand luftstabil, zersetzt sich gelöstes **3d** relativ rasch an der Luft. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 2.0 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{AgF}_3\text{O}_4\text{Rh}_2$ (753.2) Ber. C 38.27 H 4.02 Gef. C 38.04 H 4.07
Molmasse 752 (^{107}Ag ; FD-MS, Toluol-Lösung)

5. Bis[bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh*–*Rh*)]silber-tetrafluoroborat (**4e**): Eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 30 ml Methylenchlorid wird bei –78 °C mit 49 mg (0.25 mmol) Silbertetrafluoroborat (**2e**) versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf –25 °C verändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches von tiefblau nach türkisgrün. Man filtriert bei dieser Temp. vom Ungelösten ab und dampft dann das Filtrat bei 0 °C im Wasserstrahlvak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird aus Methylenchlorid/Diethylether (4:1) umkristallisiert. Die grünschwarzen, metallisch glänzenden Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 283 mg (90%). Zers. ab 210 °C unter Schwarzfärbung, Schmp. 252–255 °C. **4e** ist in Methylenchlorid sehr gut, in Aceton mäßig und in *n*-Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran nicht löslich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 87.4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{AgBF}_4\text{O}_4\text{Rh}_4$ (1259.25) Ber. C 41.97 H 4.80 Ag 8.57 Rh 32.69
Gef. C 42.12 H 4.81 Ag 8.76 Rh 32.90

Molmasse 1171 (Kation, bez. auf ^{107}Ag ; FD-MS, Methylenchlorid-Lösung)

6. Bis[bis[μ -carbonyl-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](*Rh*–*Rh*)]silber-hexafluorophosphat (**4f**): Man kühlt eine Lösung von 266 mg (0.50 mmol) **1** in 30 ml Methylenchlorid auf –78 °C ab, gibt 63 mg (0.25 mmol) festes Silberhexafluorophosphat (**2f**) zu und läßt dann langsam auf –25 °C erwärmen; dabei schlägt die Farbe nach türkis um. Die Lösung wird bei 0 °C im Wasserstrahlvak. eingeeengt und der Rückstand anschließend durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (4:1) gereinigt. **4f** bildet grünschwarze, metallisch glänzende Kristalle, die mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 305 mg (93%). **4f** zersetzt sich ab 235 °C langsam unter Sintern. Die im festen Zustand kaum luftempfindliche Substanz ist in *n*-Hexan, Toluol, Diethylether oder Tetrahydrofuran nicht, in Methylenchlorid und Chloroform sehr gut löslich; die Lösungen sind an Luft nur kurzzeitig handhabbar. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 75.5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{AgF}_6\text{O}_4\text{PRh}_4$ (1317.4) Ber. C 40.12 H 4.59 Ag 8.19 Rh 31.25
Gef. C 39.74 H 4.56 Ag 8.39 Rh 31.70

Molmasse 1171 (Kation, bez. auf ^{107}Ag ; FD-MS, Methylenchlorid-Lösung)

7. Reaktionen der Clusterverbindung **3a** mit Hexafluorophosphaten

a) *Thalliumhexafluorophosphat*: Man versetzt eine Methylenchlorid-Lösung von **3a** bei -78°C mit einem Überschuß an TlPF_6 und läßt dann langsam auf Raumtemp. kommen. Ab ca. 0°C ist ein Farbumschlag von rotviolett über blau nach türkis zu erkennen. Infrarotspektroskopisch ist als alleiniges Produkt **4f** identifizierbar.

b) *Ammoniumhexafluorophosphat*: Bei Raumtemp. gibt man zu einer Methylenchlorid-Lösung von **3a** überschüssiges NH_4PF_6 ; nach ca. 30 min hat die Lösung eine blaue Farbe angenommen. Der dabei entstandene Komplex **1** (IR-Nachweis) reagiert innerhalb weiterer 30 min vollständig zu **4f** weiter (IR-Nachweis).

c) *Kaliumhexafluorophosphat*: Durchführung wie unter 7b) beschrieben. Hier führt die Reaktion in ca. 10 h zu **1**, das im Gegensatz zur Reaktion mit NH_4PF_6 (vgl. 7b) nicht mehr mit KPF_6 reagiert.

8. Reaktionen von **3a** und **4f** mit Halogeniden

a) **3a**: Versetzt man Lösungen von **3a** in Methylenchlorid mit überschüssigem Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (PPN^+Cl^-) oder Tetraethylammoniumbromid, so schlägt die Farbe bei Raumtemp. von rotviolett nach tiefblau um; es bildet sich augenblicklich **1** (IR-Nachweis).

b) **4f**: Durchführung und Reaktionsverlauf bei Verwendung von PPN^+Cl^- , $\text{NEt}_4^+\text{Br}^-$ und NEt_4^+I^- wie bei 8a). LiF zeigt auch nach 48 h bei Raumtemp. keine Reaktion.

9. *Umsetzung von 3a mit Diazomethan*: 270 mg (0.40 mmol) **3a** in 30 ml Methylenchlorid werden bei -20°C mit überschüssiger etherischer Diazomethan-Lösung versetzt, wobei sofort einsetzende Gasentwicklung und Farbänderung von violett nach orangerot zu beobachten sind; gleichzeitig flockt ein Niederschlag aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wird durch Waschen des festen Rückstandes mit Petrolether das leicht lösliche μ -Methylen-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**6**) abgetrennt. Der verbleibende Feststoff wird aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Man erhält braunrote, metallisch glänzende Kristalle von μ -[(Chlormethyl)silber]-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**5a**) (Ausb. 233 mg; 84%), die sich ab 100°C unter Braun-, ab 178°C unter Schwarzfärbung zersetzen. Die Löslichkeit von **5a** in Methylenchlorid und THF ist gut, in *n*-Hexan und Diethylether schlecht. Im festen Zustand ist es kaum, in gelöster Form dagegen merklich luftempfindlich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 3.6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

5a: $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{AgClO}_2\text{Rh}_2$ (689.6) Ber. C 40.06 H 4.68 Ag 15.64 Cl 5.14 Rh 29.84

Gef. C 40.37 H 4.35 Ag 15.54 Cl 5.29 Rh 30.01

Molmasse 688 (^{107}Ag ; FD-MS, Toluol/Aceton-Lösung)

10. *Umsetzung von 3b mit Diazomethan*: Eine Lösung von 280 mg (0.40 mmol) **3b** in 30 ml Methylenchlorid wird bei -78°C mit überschüssigem Diazomethan (Lösung in Diethylether, ca. 1 M) versetzt. Unter magnetischem Rühren läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich die Farbe von violett nach rotbraun verändert, und engt dann die Lösung im Wasserstrahlvak. ein. Der μ -Methylen-Komplex **6** wird durch mehrmalige Extraktion mit *n*-Hexan isoliert. Das zurückbleibende, rotbraune μ -[(Nitrooxymethyl)silber]-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**5b**) löst sich in Methylenchlorid und THF sehr gut, in Aliphaten und Diethylether nur mäßig. Feststoff und Lösungen sind luftempfindlich. Alle Versuche, **5b** durch Kristallisation zu reinigen, scheiterten bisher; aus diesem Grund wurden die Analysen und Spektren vom Rohprodukt angefertigt. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 11.2 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{AgNO}_3\text{Rh}_2$ (716.2) Ber. C 38.57 H 4.50 N 1.96 Gef. C 40.70 H 5.22 N 2.52

11. *Umsetzung von 3c mit Diazomethan*: Eine Lösung von 280 mg (0.40 mmol) **3c** in 30 ml Methylenchlorid wird auf -50°C abgekühlt und mit 5 ml einer ca. 1 M Lösung von Diazomethan in Diethylether versetzt. Sofortiger Farbumschlag von rotviolett nach braunrot wird begleitet von heftiger Gasentwicklung. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. verbleibt ein in *n*-Hexan lösliches Produktgemisch aus **6** sowie dem Methylen-Insertionsprodukt $\mu\text{-}\{(\text{Methoxycarbonyl)methyl}\}\text{silber}\text{-bis[carbonyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-rhodium}]/(\text{Rh}-\text{Rh})$ (**5c**). Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Diethylether (1:1) erhält man **5c** analysenrein als braunrote, nadelförmige Kristalle. Ausb. 205–225 mg (72–79%). **5c** zersetzt sich bei $90-97^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung (kein Schmp. bis 260°C) und ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut bis sehr gut löslich. Während die Festschmelze nahezu luftstabil ist, sind die Lösungen oxidationsempfindlich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 0 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

- ¹⁾ Auszug aus der Dissertation *W. Kalcher*, Universität Frankfurt 1984. – LVII. Mitteil.: *W. A. Herrmann, C. E. Barnes, Th. Zahn und M. L. Ziegler*, *Organometallics* **4**, 172 (1985).
- ²⁾ *W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **93**, 212 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 193 (1981).
- ³⁾ Zusammenfassungen: ^{3a)} *W. A. Herrmann*, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159 (1982). – ^{3b)} *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **250**, 319 (1983). – ^{3c)} *W. A. Herrmann*, *Pure Appl. Chem.* **54**, 65 (1982). – ^{3d)} *J. E. Hahn*, *Progr. Inorg. Chem.* **31**, 205 (1984).
- ⁴⁾ Neuere Arbeiten: ^{4a)} *W. A. Herrmann, M. Flöel, C. Weber, J. Hubbard und A. Schäfer*, *J. Organomet. Chem.* **286**, 369 (1985). – ^{4b)} *W. A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, Ch. K. Narula, I. Bernal und M. Draux*, *J. Organomet. Chem.* **284**, 189 (1985).
- ⁵⁾ *W. A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann*, *Chem. Ber.* **117**, 1271 (1984).
- ⁶⁾ *R. Hoffmann* (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982).
- ⁷⁾ *F. G. A. Stone*, *Angew. Chem.* **96**, 85 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 89 (1984).
- ⁸⁾ *G. R. Clark, C. M. Cochran, W. R. Roper und L. J. Wright*, *J. Organomet. Chem.* **199**, C 35 (1980).
- ⁹⁾ *A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters und A. H. Wright*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5939 (1983).
- ¹⁰⁾ *G. A. Carriedo, J. A. K. Howard und F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1555.
- ¹¹⁾ *W. A. Herrmann und R. Hörlein*, unveröffentlichte Ergebnisse 1984.
- ¹²⁾ *F. Faraone, S. LoSchiavo, G. Bruno, P. Piraino und G. Bombieri*, II. International Conference on the Chemistry of the Platinum Group Metals, Edinburgh 1984.
- ¹³⁾ *N. G. Connelly, A. R. Lucy und A. R. Galas*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 43.
- ¹⁴⁾ *N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. R. Galas und W. E. Geiger*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1879.
- ¹⁵⁾ *G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, K. Marsden, F. G. A. Stone und P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1589.
- ¹⁶⁾ *M. Green, J. A. K. Howard, R. N. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone und P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 896.
- ¹⁷⁾ Übersicht: *D. Seyferth*, *Chem. Rev.* **55**, 1155 (1955).
- ¹⁸⁾ *F. D. Mango und I. Dvoretzky*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1654 (1966).
- ¹⁹⁾ *G. R. Clark, W. R. Roper und A. H. Wright*, *J. Organomet. Chem.* **273**, C 17 (1984).
- ²⁰⁾ *P. Hackett und A. R. Manning*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1606.
- ²¹⁾ *G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski und J. G. Noltes*, *Inorg. Chem.* **16**, 1782 (1977).
- ²²⁾ *D. M. P. Mingos*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1163.
- ²³⁾ ^{23a)} *L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone und P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 260. – ^{23b)} *M. J. Freeman, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Slater und F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1332.
- ²⁴⁾ *A. J. Carty, G. N. Mott und N. J. Taylor*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3131 (1979).
- ²⁵⁾ *W. A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 85 (1982).