

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 AgRh₂- und ionische AgRh₄-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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**1**) unter Bildung der kovalenten AgRh₂-Derivate $(\mu\text{-AgX})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**3a**, X = Cl; **3b**, X = ONO₂; **3c**, X = OC(=O)CH₃; **3d**, X = OC(=O)CF₃) oder der salzartigen AgRh₄-Clusterverbindungen $[(\mu_4\text{-Ag})\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}\text{Rh}(\mu\text{-CO})_4]^{+}\text{X}^{-}$ (**4e**, X = BF₄; **4f**, X = PF₆). 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 Tetrafluorborat 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 AgRh₄-Derivate ermöglichen. Für die kovalenten AgRh₂-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 AgRh₂- and Ionic AgRh₄ Cluster Compounds via Addition of Silver(I) Halides to a Rhodium-Rhodium Double Bond

Silver(I) compounds **2** react quantitatively with the organorhodium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**1**) to yield either the covalent AgRh₂ derivatives of general composition $(\mu\text{-AgX})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**3a**, X = Cl; **3b**, X = ONO₂; **3c**, X = OC(=O)CH₃; **3d**, X = OC(=O)CF₃) or the ionic AgRh₄ cluster compounds $[(\mu_4\text{-Ag})\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}\text{Rh}(\mu\text{-CO})_4]^{+}\text{X}^{-}$ (**4e**, X = BF₄; **4f**,

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

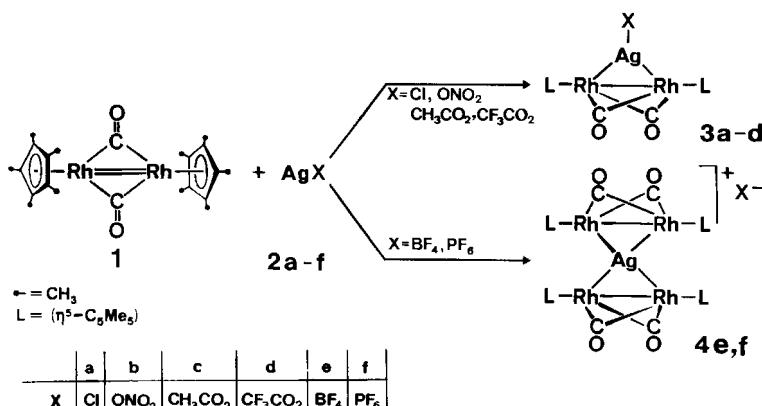
$X = \text{PF}_6^-$). The nature of the anion turns out to play a product-determining role. Thus, with anions that are capable of coordination, the reactions terminate at the stage of the neutral 1:1-adducts (chloride, nitrate, acetate, trifluoroacetate), while noncoordinating anions such as tetrafluoroborate and hexafluorophosphate first yield the reactive intermediates $[(\mu\text{-Ag})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]^+ \text{X}^-$, the sterically exposed bridging silver ligand of the latter being accessible to further addition to the Rh-Rh 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 $(\mu\text{-AgCH}_2\text{X})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$.

In zahlreichen Publikationen haben wir gezeigt, daß sich der Rhodium-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ (**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 Silberdiazoalkan $\text{AgC}(=\text{N}_2)[\text{P}(\text{=O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 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 $d^{10}\text{-ML}_3$ -ähnliche Systeme als isolobal mit dem CH_2 -Fragment aufzufassen sind^{6,7)}. Nachfolgend berichten wir über die Synthesen 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** (CDCl_3 , $+26^\circ\text{C}$) 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. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der kovalenten Clusterverbindungen **3a – d** (CDCl_3 , +26 °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): $[\mu\text{-AgC(=N}_2\text{)}\text{P(=O)(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{]}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: δCH_3 1.68 [d, $^3J_{\text{Rh,H}} = 0.5 \text{ Hz}$]⁹⁾; $(\mu\text{-AuCl})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: δCH_3 1.48 [s]⁹⁾. – ^{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,		KBr
	1735 Sch		
	1760 sst		CH_2Cl_2
	1761 sst		THF
3b	1840 s, 1754 sst	1384 sst, 1357 m (vNO)	KBr
	1760 sst		CH_2Cl_2
	1763 sst, 1740 m		THF
3c	1808 m, 1760 sst	1657 st (vCO, CO_2Me)	KBr
	1758 sst		CH_2Cl_2
	1760 sst		THF
3d	1810 s, 1759 sst,	1665 m, br (vCO, CO_2CF_3)	KBr
	1736 Sch		
	1760 sst		CH_2Cl_2
	1764 sst, 1742 st		THF

^{a)} Vergleichsverbindung: $[\mu\text{-AgC(=N}_2\text{)}\text{P(=O)(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{]}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: 1810 st, 1765 sst (vCO); 1922 sst (vN₂) [KBr]⁵⁾.

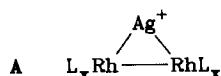
Silbernitrat (**2b**), Silberacetat (**2c**) sowie Silbertrifluoracetat (**2d**) ergeben mit dem Rhodium-Komplex **1** die entsprechenden Additionsprodukte **3b – d**, doch sind die Reaktionsgeschwindigkeiten hier deutlich höher. Während **2b** und **c** bei Raumtemperatur in ca. 30 min vollständig reagieren, 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 $^1\text{H-NMR}$ - 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 ($M = Cu, Ag, Au; X = Cl, I, ClO_4$) an Osmium-Kohlenstoff-Doppel- und -Dreifachbindungen beobachtet^{8,9}. Wie Stone et al. zeigten, addiert sich auch das mit dem CH_2 -Liganden isolobale $(\eta^5-C_5Me_5)Cu$ -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 $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(\mu-CO)]_2$ 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 $(\eta^5-C_5Me_5)_2RhIr(\mu-CO)_2$ Silberchlorid addiert und der dabei entstehende Komplex $(\mu-AgCl)-[(\eta^5-C_5Me_5)_2RhIr(\mu-CO)_2]$ in Substanz faßbar ist¹¹.

B. Kationische $AgRh_4$ -Clusterverbindungen

Der von Faraone et al.¹² synthetisierte Rhodium-Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)_2Rh_2(\mu-CO)(\mu-R_2PCH_2PR_2)]$ ($R = C_6H_5$) 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 $[(\eta^5-C_5H_5)_2Rh_2(\mu-CO)(\mu-R_2PCH_2PR_2)(\mu-Ag)]^+PF_6^-$ – 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 $(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)[P(C_6H_5)_3]$ mit $AgPF_6$: Zwei Moleküle des Rhodium-Komplexes werden über ein Silber-Ion verknüpft; das Produkt $Ag[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)[P(C_6H_5)_3]]_2^+PF_6^-$ 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 $[ML_y]^-$ 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 1H -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 $C_{44}H_{60}AgO_4Rh_4X$ ($X = BF_4$ 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 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)W($\equiv\text{CR}$)(CO)₂ (R = *p*-CH₃C₆H₄) mit [Ag(N≡CMe)₄]⁺[BF₄]⁻ bzw. AuCl(tht)/TlPF₆ (tht = Tetrahydrothiophen); die hierbei aus zwei W=C-Einheiten gebildeten Tetraeder, die das Zentralatom (Ag bzw. Au) einschließen, sind jedoch aufgrund sterischer Wechselwirkungen stark verzerrt^{7,15)}. Die Cluster-Kationen (AgRh₄⁺) 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 AgRh₄-Clusterverbindungen **4e** und **f**

IR	4e	1809 s, 1755 sst, 1739 Sch (vCO); 1085 st, 1055 st-sst, 1024 st (vBF) [KBr] 1760 sst (vCO) [CH ₂ Cl ₂]
	4f	1804 s, 1752 sst (vCO); 839 sst (vPF) [KBr] 1759 sst (vCO) [CH ₂ Cl ₂]
¹ H-NMR ^{a)}	4e, f	1.64 [s]

a) Lösungsmittel CDCl₃, 100 MHz, +26 °C.

C. Zur Bildungsweise der AgRh₂- und AgRh₄-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.

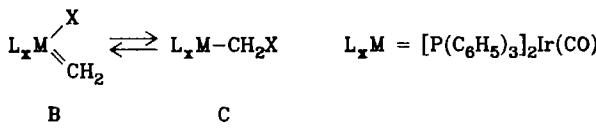
Als experimenteller Beleg für die vorgeschlagene Bildungsweise der Komplexe **4e, f** wurden zunächst äquimolare Mengen von **1** und **3a**, gelöst in Methylenchlorid, mit Thallium(I)-hexafluorophosphat versetzt. Die ausgeprägte Halogenid-Affinität des schlechter koordinierenden Tl¹⁺-Ions sollte zur Bildung von TlCl führen und somit die Reaktion **1** + **A** → **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 intermedial 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**.

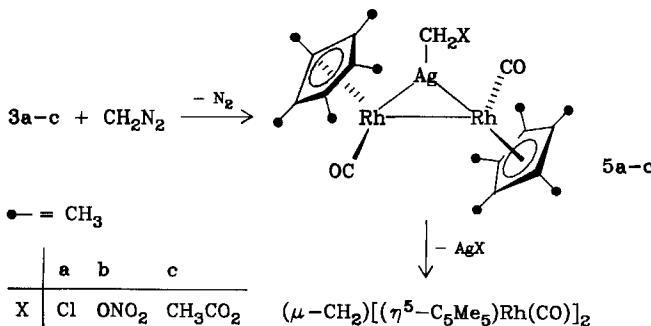
Ein Überschuß von Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Ionen zerstört die Cluster **3a** und **4f** unter Rückbildung von **1**, während Fluorid-Ionen keine Reaktion bewirken. Triebkraft für diese Reaktion dürfte nicht die Bildung der freien Silberhalogenide sein (auch AgBr addiert sich an die Rh = Rh-Bindung 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 wohl dokumentiert 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-bipyramidalen Methylen-Komplex [P(C₆H₅)₃]₂Ir(CO)(=CH₂)I (Typ **B**), bei der Chlоро-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 boten 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)₂(η^5 -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 Nichteileiter ($\Lambda = 3.6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$, CH₂Cl₂). Das ¹H-NMR-Spektrum enthält zwei scharfe Singulets bei $\delta = 6.45$ und 1.98, deren Integration ein Protonenverhältnis von 1:15 ergibt. Während das Signal bei $\delta = 1.98$ 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. ^1H -NMR-Daten der CH_2 -Insertionsprodukte **5a – c** (270 MHz; CDCl_3 , +26 °C)

Verb.	$\delta \text{C}_5\text{Me}_3$	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.	$\nu(\text{M} -)\text{C=O}$	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 -Einschreibungen 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 ^1H -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 ($\mu\text{-CH}_2$) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (**6**).

Schlußfolgerung

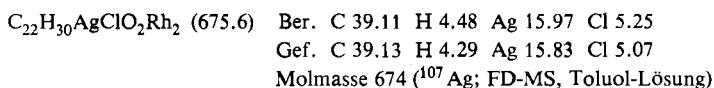
Ebenso wie analoge Kupfer(I)- und Gold(I)-Verbindungen reagieren auch Silber(I)-Salze mit dem Rhodium-Komplex **1** unter elektrophiler Addition an die RhRh -Doppelbindung. Dieses übersichtliche Syntheseverfahren für mehrkernige AgRh_x -Cluster verspricht Verallgemeinerungsfähigkeit bei der künftigen 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*.

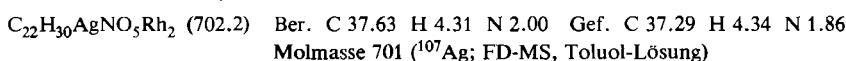
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Die Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoffgesättigt. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder in Trockeneis/Aceton-Kältebäder oder in thermostatisierbaren Schlenkgefäßen durchgeführt (externe Kühlsysteme Lauda UK-75 DL oder Haake KT-33). – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): abgeschmolzene Kapillarröhrchen, Schmelzpunktsapparatur 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 °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 röhren, 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 $\Lambda = 0.9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).



2. μ -*[Nitrito(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 Röhren 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 eingeengt. 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 $\Lambda = 17.8 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).



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. eingeengt wurde, kristallisiert man den dann verbleibenden Rückstand aus Methylenechlorid/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 Methylenechlorid sehr gut lösliche Produkt zersetzt sich bei 130–140 °C unter Schwarzfärbung (kein Schmp. bis 250 °C). Lösungen von **3c** sind luftempfindlich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 0 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$C_{24}H_{33}AgO_4Rh_2$ (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 Methylenechlorid/Diethylether (1:2) um. Nach Trocknen der rotvioletten 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 $\Lambda = 2.0 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$C_{24}H_{30}AgF_3O_4Rh_2$ (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 Methylenechlorid 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 Methylenechlorid/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 Methylenechlorid sehr gut, in Aceton mäßig und in *n*-Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran nicht löslich. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 87.4 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). $C_{44}H_{60}AgBF_4O_4Rh_4$ (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, Methylenechlorid-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 Methylenechlorid 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. eingeengt und der Rückstand anschließend durch Tieftemperatur-Kristallisierung aus Methylenechlorid/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 Methylenechlorid und Chloroform sehr gut löslich; die Lösungen sind an Luft nur kurzzeitig handhabbar. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 75.5 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1}$ ($c = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$C_{44}H_{60}AgF_6O_4PRh_4$ (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, Methylenechlorid-Lösung)

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

a) **Thalliumhexafluorophosphat:** Man versetzt eine Methylenchlorid-Lösung von **3a** bei -78°C mit einem Überschuß an TiPF_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(triphenylphosphoranylid)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 orangefarben 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 $\Lambda = 11.2 \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\Omega^{-1}$ ($c = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{AgNO}_5\text{Rh}_2$ (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 $\mu\text{-}[(\text{Methoxycarbonyl})\text{methyl}]\text{silber}\text{-bis}[\text{carbonyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-rhodium}]\text{Rh-Rh}$ (**5c**). Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Diethylether (1:1) erhält man **5c** analysenrein als braunrote, nadelförmige Kristalle. Ausb. 205–225 mg (72–79%). **5c** zerfällt sich bei $90\text{--}97^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung (kein Schmp. bis 260°C) und ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut bis sehr gut löslich. Während die Festsubstanz 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. Cochrane, 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. Carriero, J. A. K. Howard* und *F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 1555.
- ¹¹⁾ *W. A. Herrmann* und *R. Hörllein*, 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. Carriero, 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. Seydel*, 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.
- ^{23a)} *L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, 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).