

Ligandgesteuerte P₂-Verknüpfung zu einem acyclischen P₄-Liganden[☆]

Otto J. Scherer*, Gerald Berg und Gotthelf Wolmershäuser^[+]

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern, Germany

Eingegangen am 20. Dezember 1994

Key Words: P₂ and P₄ ligands / Ligand-induced P₂ coupling / Cobalt complexes

Ligand-Induced P₂ Coupling to an Acyclic P₄ Ligand

The further terminal coordination of M(CO)₅ (M = Cr, Mo, W) to [(Cp"Co)₂(μ - $\eta^{2:2}$ -P₂)₂] (**1**), Cp" = 1,2,4-tBu₃C₅H₂, affords the polynuclear cobalt complexes [(Cp"Co)₂(μ ₃₍₄₎- $\eta^{4:4:1:1}$){M(CO)₅}_n], n = 1; M = Cr (**2a**), Mo (**2b**), W (**2c**) and n =

2, M = W (**3**). The X-ray crystal structure analyses as well as low-temperature ³¹P-NMR studies show that in **1** the two P₂ ligands are rectangularly oriented while in **2b**, **2c**, and **3** they are coupled to an acyclic, trapezoidally arranged P₄ chain.

Für Komplexe mit substituentenfreien P_n- und As_n-Liganden kennt man inzwischen zahlreiche Syntheseverfahren und einige bemerkenswerte Reaktionen^[1]. Die mechanistischen Aspekte sind dagegen kaum erforscht. Wichtige Hinweise liefert die Umsetzung des Zweikernkomplexes [Cp"Co(μ-CO)]₂ mit gelbem Arsen, As₄, die zu einer sukzessiven Spaltung von zwei, drei und vier (Bildung von zwei As₂-Einheiten) As–As-Bindungen im As₄-Tetrahedron führt^[2]. In der Koordinationssphäre von zwei Cp"Co-Komplexfragmenten (Cp" = 1,2,4-tBu₃C₅H₂) konnte jetzt erstmals durch zusätzliche terminale Koordination der 16e-Fragmente M(CO)₅, M = Cr, Mo, W, die Verknüpfung von zwei P₂-Bausteinen zu einer P₄-Kette realisiert werden.

Synthese und NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **1**, **2a–c** und **3**

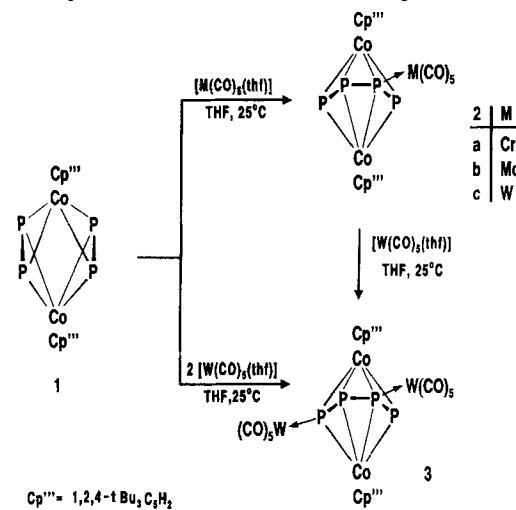
Ausgehend vom Cobalt-Einkernkomplex [Cp"Co(CO)₂] erhält man bei dessen Thermolyse mit weißem Phosphor [(Cp"Co)₂(μ - $\eta^{2:2}$ -P₂)₂] (**1**) (30% Ausb.) sowie [(Cp"Co)₃P_n], n = 8 (23% Ausb.) und 12 (2% Ausb.)^[3,4]. Die Umsetzung von **1** zu **2** und **3** veranschaulicht Schema 1.

Die mäßig luftempfindlichen, violetten bis grauschwarzen Komplexe sind gut (**1**), mäßig (**2**) bzw. schlecht (**3**) löslich in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Pentan, Hexan). In polaren Solventien (z. B. CH₂Cl₂) lösen sich alle Verbindungen gut bis sehr gut.

Dynamische NMR-Studien

Im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **1** sowie in den Hochtemperatur-Spektren der Mehrkernkomplexe **2** und **3** findet man für die beiden 1,2,4-tBu₃C₅H₂-Liganden (Cp") die bei freier Rotation um die Co–Cp"(zentr.)-Achse zu erwartenden drei Signale vom Integralverhältnis 2:18:9 (Tab. 1). Bei tiefer Temperatur (210 K) werden aufgrund der meßbar langsamen Cp"–Co-Rotation die Signale in fünf Singulettresonanzen vom Verhältnis 1:1:9:9:9 aufgespalten. $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ liegt für die Dreikernkomplexe **2a**, **b**, **c** im Bereich von 58.2–61.7 kJ/mol; eine deutlich niedrigere Cp"–Co-Rotationsbarriere von 45.5 kJ/mol findet man beim Vierkernkomplex **3**.

Schema 1. Synthese der Cobalt-Mehrkernkomplexe **2** und **3**



In den ³¹P-NMR-Spektren, veranschaulicht am Beispiel des Komplexes [(Cp"Co)₂(μ ₃- $\eta^{4:4:1}$ -P₄)₂Mo(CO)₅] (**2b**) (Abb. 1), findet man bei 210 K in allen Fällen die Aufspaltung des A₄-Spinsystems (370 K) in ein ABCD-Spinsystem (A tiefste, D höchste chem. Verschiebung).

Die intramolekulare ablaufende (Verdünnungsexperimente) Äquilibrierung der vier Phosphor-Atome bei erhöhter Temperatur lässt sich durch Bindungsfluktuation im P₄-Gerüst und damit einhergehender metallotroper Wanderung des M(CO)₅-Fragmentes deuten. Nur beim Vierkernkomplex **3** finden sich Hinweise (siehe Tab. 1) auf eine Separierung beider Prozesse. Für die P2–P3-Bindung (formal Einfachbindung) der Dreikernkomplexe **2a–c** unterscheiden sich die ¹J(PP)-Werte (256–260 Hz) kaum; ein deutlicher Anstieg auf 313 Hz ist beim Vierkernkomplex **3** zu beobachten. Die Kopplungskonstanten zwischen P2 und P3

[+] Röntgenstrukturanalysen.

und den „terminalen“ P1,P4-Atomen (formal Doppelbindungen) sind mit 407–485 Hz erwartungsgemäß größer.

Diskussion der Molekülstrukturen von 1, 2b, 2c und 3

Abb. 2–4 geben die Molekülstrukturen im Kristall, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel und Tab. 3 Angaben zu den Kristallstrukturanalysen wieder. Schema 2 listet die bindenden und nichtbindenden Abstände der (P₂)₂- und P₄M_n (M = W, n = 1, 2)-Teilgerüste auf.

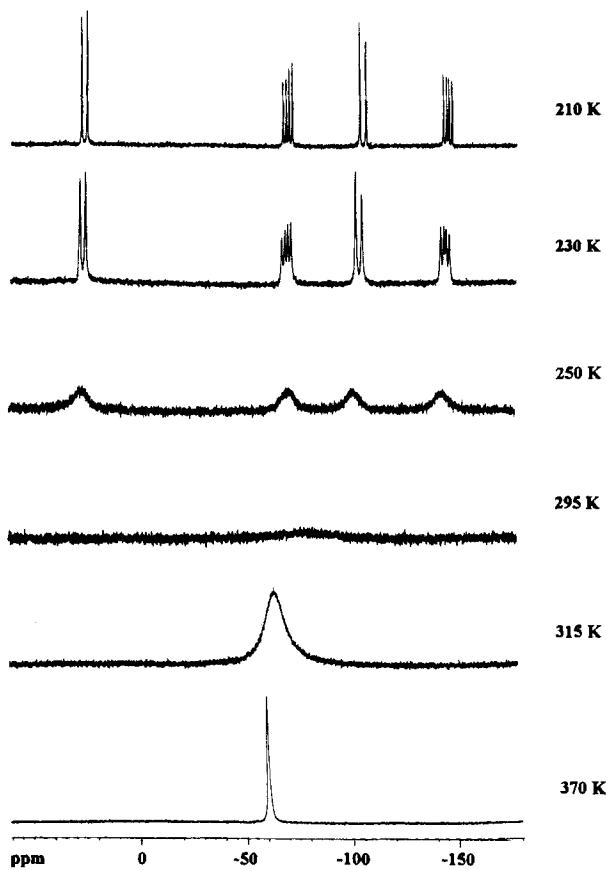
Komplexe mit zwei nahezu rechteckig angeordneten P₂-Liganden konnten röntgenographisch erstmals bei $[(C_5Me_4Et)_2Rh]_2(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2$ (4)^[5] und $[(Cp^*Co)_2(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2](5)$ ^[6] sowie bei $[(OC)_4Fe(\mu-P_2)_2(\mu-Fe_2(CO)_6)_2$ (6)^[7] nachgewiesen werden. Bei 1 (Tab. 2), 4 und 5 unterscheiden sich die bindenden, kurzen P–P-Abstände [2.052(2)–2.053(4) Å] der zu Acetylenen isolobalen und iso(valenz)elektronischen P₂-Liganden so gut wie nicht. P···P liegt mit 2.663(2)–2.845(2) Å im nichtbindenden Bereich (vgl. Schema 2). Bei 6 findet man 2.130(3) und 2.603(4) Å. Mit der Verknüpfung der beiden P₂-Bausteine zu einem trapezförmigen P₄-Liganden, der formal als ein *cis*-Tetraphosphabutadienyl-System angesehen werden kann, ergeben sich folgende strukturelle Änderungen: a) Die kurzen P–P-Abstände werden geringfügig länger

[2.061(4)–2.093(7) Å]. – b) Die neue „kurze“ Trapezseite weist P–P-Bindungslängen von 2.385(5)–2.275(8) Å auf, wobei beim Übergang von den Dreikernkomplexen 2b, c zum Vierkernkomplex 3 die stärkste Verkürzung eintritt (Schema 2). Vergleichbare und sogar längere bindende P–P-Abstände sind bekannt^[8]. Bemerkenswert ist, daß sich sowohl bei den Komplexen 1, 4, 5 und 6 mit rechteckiger als auch bei 2b, c und 3 mit trapezförmiger P₄-Anordnung die Mittelwerte aus den vier P–P-Abständen (2.35–2.39 Å) nur geringfügig unterscheiden. – c) Bei den Co–P-Abständen fällt auf, daß Co1,2–P4 deutlich [2.275(3)–2.284(5) Å] und Co1,2–P1 geringfügig kürzer [2.307(6)–2.325(3) Å] als alle übrigen Abstände sind, was zur Folge hat, daß die koordinierten Cp^{**}Co-Einheiten auf die offene P₄-Trapez-kante hin verschoben werden. Die Cobalt-Atome nähern sich somit der Position, die sie im Idealfall einer pentagonalen Bipyramide über einem P₅-Mitteldeck einnehmen würden. Dies spiegelt sich auch in den Co–P–Co-Winkel wider, die an P1 [86.8(1)–87.9(2)°] etwas, an P4 [88.7(1)–89.2(2)°] merklich größer sind. – d) Die Trapez-Innenwinkel an P2 und P3 werden beim Übergang vom Dreikernkomplex 2c zum Vierkernkomplex 3 um 3–4° aufgeweitet [94.9(2)–98.4(2) und 97.3(3)–101.8(3)°].

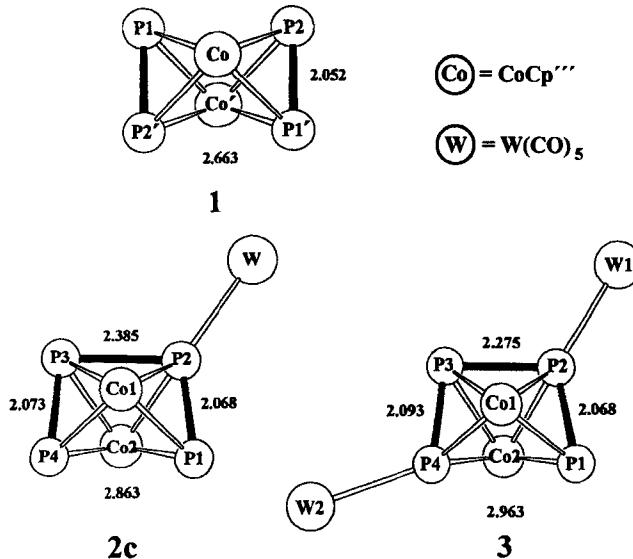
Tab. 1. Temperaturabhängige ¹H- und ³¹P-NMR- sowie IR (vCO)-Daten der Komplexe 1, 2a, b, c und 3

	$[(Cp^*Co)_2(P_2)_2]$ 1	$[(Cp^*Co)_2P_4(Cr(CO)_5)_2]$ 2a	$[(Cp^*Co)_2P_4(Mo(CO)_5)_2]$ 2b	$[(Cp^*Co)_2P_4(W(CO)_5)_2]$ 2c	$[(Cp^*Co)_2P_4(W(CO)_5)_2]$ 3
¹ H-NMR [a]					
δ	210 K 4.45 (s, 4 H) 1.54 (s, 36 H) 1.43 (s, 18 H)	210 K 5.04 (s, 2 H) 4.41 (s, 2 H) 1.55 (s, 18 H) 1.52 (s, 18 H) 1.33 (s, 18 H)	210 K 4.43 (s, 2 H) 4.11 (s, 2 H) 1.45 (s, 18 H) 1.35 (s, 18 H) 1.21 (s, 18 H)	210 K 4.49 (s, 2 H) 4.12 (s, 2 H) 1.44 (s, 18 H) 1.35 (s, 18 H) 1.20 (s, 18 H)	210 K 4.51 (s, br, 2 H) 4.17 (s, br, 2 H) 1.53 (s, br, 18 H) 1.45 (s, br, 18 H) 1.21 (s, br, 18 H)
T_c [K] \pm 5 K $\Delta G^\ddagger T_c$ [kJ/mol]	290 61.7 \pm 1	280 58.2 \pm 1	290 60.3 \pm 1	220 45.5 \pm 1	
		370 K 4.63 (s, 4 H) 1.54 (s, 36 H) 1.30 (s, 18 H)	370 K 4.54 (s, 4 H) 1.54 (s, 36 H) 1.33 (s, 18 H)	370 K 4.57 (s, 4 H) 1.53 (s, 36 H) 1.31 (s, 18 H)	320 K 4.44 (s, 4 H) 1.56 (s, 36 H) 1.28 (s, 18 H)
³¹ P-NMR [b]	298 K -46.9 (s, 4 P)	210 K P_A -46.8 (d, 1 P); 427 P_B -23.9 (dd, 1 P); 259, 473 P_C -106.6 (d, 1 P); 473 P_D -150.4 (dd, 1 P); 259, 427	210 K 25.7 (d, 1 P); 429 -70.7 (dd, 1 P); 256, 477 -106.7 (d, 1 P); 477 -147.2 (dd, 1 P); 256, 429	210 K 28.2 (d, 1 P); 430 -102.5 (dd, 1 P); 260, 483,* -121.4 (d, 1 P); 483 -152.6 (dd, 1 P); 260, 430 * ¹ J(PW)=246	210 K -31.3 (d, br, 1 P); 407 -86.8 (d, 1 P); 485 -119.8 (dd, 1 P); 313, 485,* -143.7 (dd, 1 P); 313, 407 * ¹ J(PW)=242
T_c [K] \pm 5 K	315	295	285	260	
	370 K -53.2 (s, br, 4 P)	370 K -60.9 (s, br, 4 P)	370 K -73.1 (s, br, 4 P)	300 K [d] ca. -56 (br) ca. -127 (br)	
IR [c]					
$\nu(CO)$ [cm ⁻¹]	2058 (m), 1955 (vs), 1939 (s), 1930 (vs)	2067 (m), 1961 (vs), 1936 (vs)	2066 (s), 1952 (vs), 1934 (s), 1926 (vs)	2069 (s), 2060 (s), 1949 (s, br), 1926 (s, br)	

[a] 1 (200.13 MHz, C₆D₆), 2a (400.14 MHz, C₇D₈), 2b, c, 3 (440.14 MHz, CDCl₃), TMS int. – [b] 1 (80.81 MHz, C₆D₆), 2a (C₇D₈), 2b (CD₂Cl₂/CDCl₃ = 2:1, t.T., C₇D₈, h.T.), 2c (CDCl₃, t.T., C₇D₈, h.T.), 3 (CDCl₃, t.T. sowie bis 340 K); t.T. = Tieftemp.-Spektrum, h.T. = Hochtemp.-Spektrum; 2 und 3 161.98 MHz, 85proz. H₃PO₄ extern. ¹J_{PP} besitzen negatives Vorzeichen. – [c] 2 in *n*-Hexan, 3 in CH₂Cl₂. – [d] Die breiten Signale können wegen der schlechten Löslichkeit von 3 in C₇D₈ nur noch zur Koaleszenz (T_c = 320 K), aber nicht mehr zu einem A₄-Spinsystem (h.T.-Grenzfall) gebracht werden.

Abb. 1. Temperaturabhängiges ³¹P-NMR-Spektrum des Komplexes [(Cp"Co)₂(μ₃-η^{4:4:1}-P₄)Mo(CO)₅] (2b)

Schema 2. Bindende und nichtbindende Gerüstabstände bei den Komplexen 1, 2c und 3



Bei 1, 2b, c und 3 liegen die vier P-Atome in einer Ebene. Die Cp"-Ringebenen weichen bei 1 um 1.7°, bei 2b um 7.0 bzw. 7.1°, bei 2c um 7.3 bzw. 5.8° und bei 3 um 5.5 bzw. 3.9° von der Parallelität zur P₄-Ebene ab. Für Co₁···Co₂ findet man Abstände im Bereich von 3.164–3.203 Å (Tab. 2).

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe 1, 2b, c und 3

Molekül A [a]	[Cp"Co ₂ (P ₂) ₂] (1)	[Cp"Co ₂ P ₄ ·Mo(CO) ₅] (2b)	[Cp"Co ₂ P ₄ ·W(CO) ₅] (2c)	[Cp"Co ₂ P ₄ ·{W(CO) ₅ } ₂] (3)
Co ₁ ···Co ₂	3.164 Co,Co'	3.193	3.185	3.203
Co ₁ -Cp" (Zentr.)	1.705 Co'	1.71	1.71	1.74
Co ₂ -Cp" (Zentr.)		1.72	1.71	1.71
Co ₁ -P ₁	2.301(1)Co,P ₁	2.325(3)	2.317(4)	2.308(6)
Co ₁ -P ₂	2.310(1)Co,P ₁ '	2.340(3)	2.328(3)	2.357(6)
Co ₁ -P ₃	2.310(2)Co,P ₂	2.347(3)	2.353(4)	2.392(5)
Co ₁ -P ₄	2.312(2)CoP ₂ '	2.275(3)	2.276(3)	2.284(5)
Co ₂ -P ₁		2.320(3)	2.317(4)	2.307(6)
Co ₂ -P ₂		2.339(3)	2.315(3)	2.358(6)
Co ₂ -P ₃		2.341(3)	2.346(4)	2.411(6)
Co ₂ -P ₄		2.284(3)	2.282(3)	2.277(6)
P ₁ -P ₂		2.061(4)	2.068(5)	2.068(7)
P ₂ -P ₃	2.052(2)P ₁ P ₂ '	2.379(4)	2.385(5)	2.275(8)
P ₃ -P ₄		2.071(4)	2.073(5)	2.093(7)
P ₁ ···P ₄	2.663(2)P ₁ 'P ₂ '	2.880	2.863	2.963
M-P ₂		2.548(3)(Mo)	2.548(3)(W)	2.557(5)(W)
M-P ₄				2.628(6)(W)
P ₁ -P ₂ -P ₃	90.3(1)P ₂ 'P ₁ P ₂	98.2(1)	98.4(2)	101.8(3)
P ₂ -P ₃ -P ₄	89.7(1)P ₁ 'P ₂ P ₁	95.7(1)	94.9(2)	97.3(3)
Co ₁ -P ₁ -Co ₂	86.7(1)CoP ₁ Co'	86.9(1)	86.8(1)	87.9(2)
Co ₁ -P ₂ -Co ₂	86.4(1)CoP ₂ 'Co'	86.1(1)	86.6(1)	85.6(2)
Co ₁ -P ₃ -Co ₂		85.9(1)	85.4(1)	83.7(2)
Co ₁ -P ₄ -Co ₂		88.9(1)	88.7(1)	89.2(2)

[a] Zwei rotationsfehlgeordnete Moleküle (Besetzungsgrad A:B = 86.1:13.9) in der Einheitszelle, die sich in ihren Bindungslängen und -winkeln nur geringfügig unterscheiden.

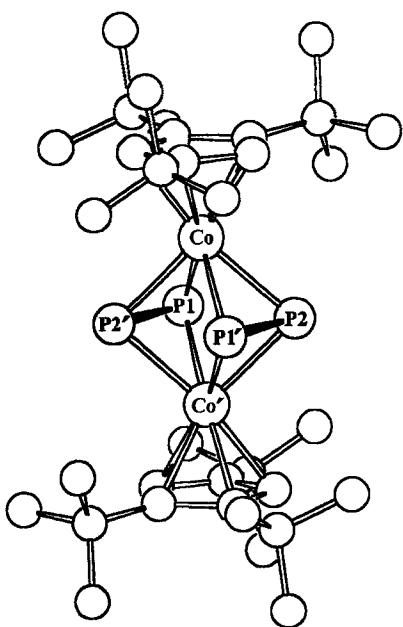
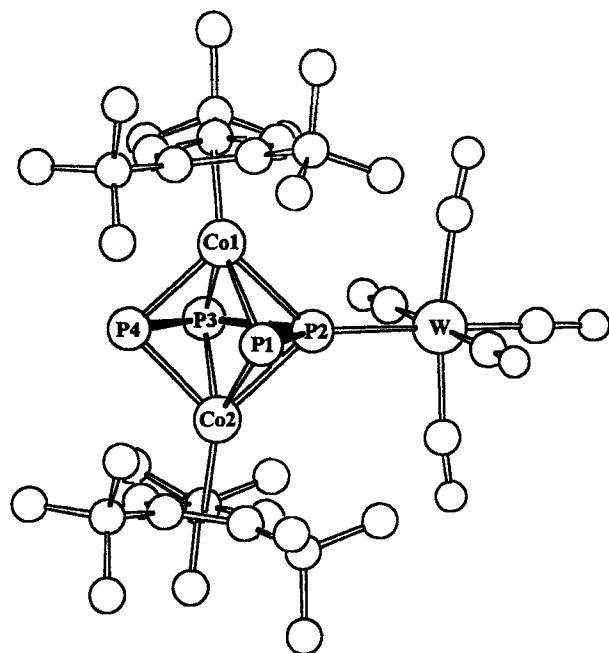
Tab. 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen der Komplexe 1, 2b, 2c und 3

	1	2b	2c	3
Summenformel	C ₃₄ H ₅₈ Co ₂ P ₄	C ₃₉ H ₅₈ Co ₂ MoO ₅ P ₄	C ₃₉ H ₅₈ Co ₂ O ₅ P ₄ W	C ₄₄ H ₆₈ Co ₂ O ₁₀ P ₄ W ₂
			·CH ₂ Cl ₂	
Molmasse	708.6	944.6	1117.4	1356.4
Kristalldimension [mm]	0.55x0.3x0.3	0.8x0.15x0.08	0.07x0.15x0.25	0.38x0.2x0.1
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P ₂ 1/n	P ₁	P ₁	P ₂ 1/n
Elementarzelle				
a [Å]	8.476(2)	11.133(6)	12.381(2)	12.685(3)
b [Å]	13.6340(10)	12.524(8)	13.828(3)	22.945(5)
c [Å]	16.204(3)	17.725(9)	14.634(3)	18.803(4)
α [°]	90	69.80(5)	103.98(3)	90
β [°]	100.596(9)	79.39(4)	96.28(3)	105.70(3)
γ [°]	90	70.92(5)	90.56(3)	90
V [Å ³]	1840.6(6)	2185(2)	2414.9(8)	5269(2)
Z	2	2	2	4
d _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.278	1.436	1.534	1.755
F(000)	752	976	1120	2724
2θ-Bereich [°]	5-55	4-55	4-55	4-46
gemessene	4829	10466	12563	8282
Reflexe				
unabhängige	4186	9887	11009	6794
Reflexe				
verfeinerte	212	487	513	581
Parameter				
R1	0.080	0.1622	0.1849	0.1564
w R2 [b]	0.115	0.2509	0.2169	0.1599
Restelektronen	0.672/	0.679/	1.250/	1.399/
dichte [e · Å ⁻³]	-0.348	-0.761	-1.083	-0.879
Transmission				
min.	0.96	0.93	0.48	0.47
max.	1.00	1.00	1.00	0.90

[a] Eingebautes CH₂Cl₂ wurde nicht in die Verfeinerung einbezogen.

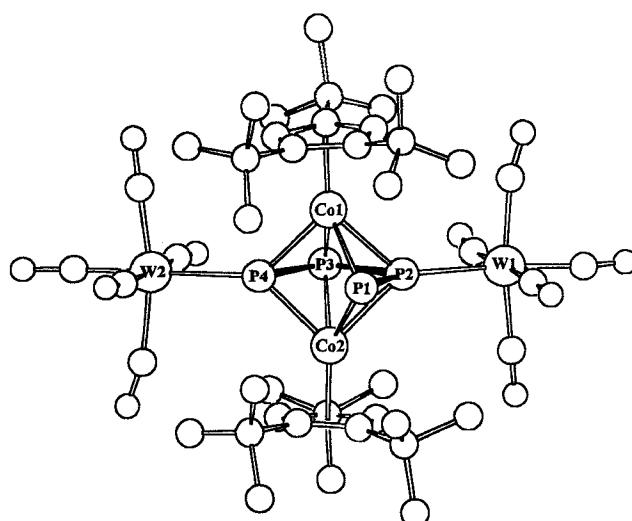
— [b] Berücksichtigt alle Daten.

Die Wade-Mingos-Elektronenzählregeln^[9] weisen das Co₂P₄-Gerüst von 2 und 3 als *nido*-pentagonale Bipyramide

Abb. 2. Molekülstruktur von $[(Cp'')Co_2(\mu-\eta^{2:2}P_2)_2]$ (1) im KristallAbb. 3. Molekülstruktur von $[(Cp''Co_2(\mu_3-\eta^{4:4:1}P_4)\{W(CO)_5\})]$ (2c) im Kristall

mit $(n+2)$ GEP (Gerüstelektronenpaare) aus. Diesen Strukturtyp mit fehlender Basisecke findet man auch bei $(tBu)_2N_2B_4R_2R_2^{[10a]}$ und $\{[(C_5Me_4Et)Fe]_2(\mu-\eta^{2:2}AsS)_2\}^{[10b]}$ mit jeweils $(n+2)$ GEP; er wird u. a. auch bei $[(Cp^*Cr)_2B_4H_8]^{[10c]}$ mit extremem Elektronenmangel, $(n-1)$ GEP, diskutiert.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. G. B. wurde durch ein Stipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ und durch ein Landesgraduierten-Stipendium unterstützt.

Abb. 4. Molekülstruktur von $[(Cp''Co_2(\mu_4-\eta^{4:4:1}P_4)\{W(CO)_5\})_2]$ (3) im Kristall

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – 1H , ^{31}P -NMR: Bruker AC 200 und AMX 400. – Ausgangsmaterialien: $[Cp''Co(CO)_2]$, $Cp'' = 1,2,4-tBu_3C_5H_2$ und $1^{[3,4]}$, $[M(CO)_5(\text{thf})]$, $M = Cr, Mo, W^{[11]}$.

Allgemeine Versuchsvorschrift für die Dreikernkomplexe 2a–c: Man gibt die ca. drei- bis vierfache Menge an frisch hergestelltem $[M(CO)_5(\text{thf})]$, gelöst in THF, zu in Substanz vorgelegtem 1 und röhrt bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit ca. 10 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit bas. Al_2O_3 -II versetzt und bis zur Rieselfähigkeit i. Vak. getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an basischem Aluminiumoxid-II (Säule: 20×1 cm) liefert mit Petrolether 2 in guten Ausbeuten als anthrazitfarbene Fraktion. Bei 2c erhält man mit Petrolether/Ether ($\approx 30:1$) noch zusätzlich geringe Mengen des Vierkernkomplexes 3 als blaugraue Fraktion.

Tab. 4. Experimentelle Daten und Elementaranalysen der Komplexe 2a–c und 3

	2a ($M = Cr$)	2b ($M = Mo$)	2c ($M = W$)	3
$M(CO)_6, \text{mg}(\text{mmol})$	296.5(1.35)	241.6(0.92)	847.6(2.41)	
1, mg(mmol)	316(0.45)	201.5(0.28)	409.2(0.52)	
THF, ml	50	100	90	
Reaktionsdauer, h	7	52	50	
Ausb., mg(%)	348.2(87)	186(71)	352.9(59)	16.3(2) [a]
Summenformel	$C_{39}H_{58}Co_2CrO_5P_4$	$C_{39}H_{58}Co_2MoO_5P_4$	$C_{39}H_{58}Co_2O_5$	$C_{44}H_{56}Co_2O_{10}$
(Molmasse)	(900.6)	(944.6)	$P_4W \cdot CH_2Cl_2$	$P_4W_2 \cdot CH_2Cl_2$ (1117.4) (1441.3)
C ber. (gef) %	52.01(51.22)	49.59(49.18)	43.00(42.78)	37.50(37.31)
H ber. (gef) %	6.49(6.71)	6.19(6.42)	5.41(5.46)	4.20(4.33)

[a] Gezielte Synthese aus 2c, siehe exp. Teil.

Gezielte Synthese von 3: Versuchsdurchführung und -aufarbeitung wie voranstehend. 169.1 mg (0.48 mmol) $W(CO)_6$, 188.6 mg (0.13 mmol) 2c, 50 ml THF, Reaktionsdauer 28 h. Ausb. 35.5 mg (19.5%).

Kristallstrukturanalysen von 1, 2b, c und 3^[12]. Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD-4 bei 1. Siemens-P4 bei 2b, c und 3; Mo-K_α; $\lambda = 0.71073$; T [K] 293, Strukturlösung: SHELXS-86, Strukturverfeinerung: SHELXL-93.

* Herrn Prof. Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] Neueste Übersichten: ^[1a] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122. – ^[1b] M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55. – ^[1c] A. J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 169–190, sowie M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110–1112.
- [2] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2367–2372.
- [3] Teil der Dissertation G. Berg, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [4] O. J. Scherer, G. Berg, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [5] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 405–406.
- [6] M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3991–3996.
- [7] M. Scheer, M. Dargatz, K. Schenzel, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 123–132.

[8] Z. B.: P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 7–18; M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087–1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038–1039; O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852–854; J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1821–1831; A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.

[9] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding* **1987**, *68*, 29–87.

[10] ^[10a] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915. – ^[10b] H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 117–122. – ^[10c] K. J. Deck, Y. Nishihara, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8408–8409.

[11] W. Strohmeier, K. Gerlach, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 398–406.

[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401597 (1), -401598 (2b), -401599 (2c), -491547 (3), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[442/94]