

Journal of Organometallic Chemistry, 335 (1987) 339–352
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Neuartige Phosphor / Schwefel-Liganden in aus $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}^{\star} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) und P_4S_3 erzeugten $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2\text{P}_x\text{S}_y$ -Komplexen ($x = 2, 4$; $y = 5 - x$)

Henri Brunner, Ulrich Klement, Walter Meier, Joachim Wachter*,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,
 D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

Omar Serhadle und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Mai 1987)

Abstract

The reaction of $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Mo} \equiv \text{Mo}$) ($\text{Cp}^{\star} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with P_4S_3 in boiling toluene gives the complexes $\text{Cp}^{\star}(\text{CO})_2\text{MoP}_3$ (I), $\text{Cp}^{\star}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2\text{P}_2$ (II), $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (III), and $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (IV). The structures of III and IV follow from their ^{31}P NMR spectra as well as from an X-ray diffraction analysis of their corresponding $\text{Cr}(\text{CO})_5$ monoadducts (VII and VIII). Characteristic features of the structure of VII are an $\eta^2\text{-PS}$ and an $\eta^3\text{-P}_3$ ligand in a plane perpendicular to the Mo–Mo axis, which is bisecting. A similar geometry is found for VIII, which, however, contains an $\eta^2\text{-S}_2$ and an $\eta^3\text{-P}_2\text{S}$ ligand. Coordination of the $\text{Cr}(\text{CO})_5$ fragment to the P_2S ligand in III may either occur at an S atom, which then acts as a μ_5 -bridge (VIII) or at a P atom as manifested by the presence of a P–W coupling in the $\text{W}(\text{CO})_5$ adduct (VI).

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Mo} \equiv \text{Mo}$) ($\text{Cp}^{\star} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit P_4S_3 in siedendem Toluol ergibt die Komplexe $\text{Cp}^{\star}(\text{CO})_2\text{MoP}_3$ (I), $\text{Cp}^{\star}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2\text{P}_2$ (II), $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (III) und $\text{Cp}^{\star}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (IV). Die Strukturen von III und IV folgen aus ihren ^{31}P -NMR-Spektren sowie Röntgenstrukturanalysen ihrer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Monoaddukte (VII bzw. VIII). Charakteristisch für die Struktur von VII sind ein $\eta^2\text{-PS}$ - und ein $\eta^3\text{-P}_3$ -Ligand in einer Ebene, die die Mo–Mo-Achse halbiert und auf ihr senkrecht steht. Ähnliche Geometrie weist VIII auf, das jedoch einen $\eta^2\text{-S}_2$ - und einen $\eta^3\text{-P}_2\text{S}$ -Liganden enthält. Die Koordination des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments an den P_2S -Liganden in III kann alternativ an einem S-Atom erfolgen, der Schwefel liegt

dann als μ_5 -Brücke vor (VIII), oder an einem P-Atom, was durch eine P-W-Kopplung im $\text{W}(\text{CO})_5$ -Addukt(VI) belegt wird.

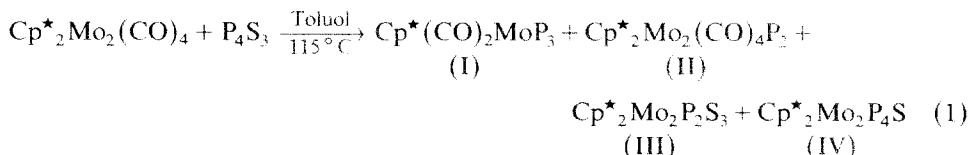
Einleitung

Das Käfigmolekül P_4S_3 zeichnet sich durch unterschiedliche Sätze an nichtbindenden Elektronenpaaren sowohl an den P- als auch an den S-Atomen aus, die es zu vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten an Übergangsmetallkomplexfragmente befähigen sollte [1]. Es fällt daher auf, dass das intakte Molekül lediglich über den apicalen Phosphor koordiniert [2], während für eine Apex-plus Basis-Koordination eine strukturelle Absicherung noch aussteht [1]. Ein weiterer Reaktionstyp beinhaltet die oxidative Addition von Komplexsubstraten an P_4S_3 mit nachfolgender Spaltung einer P-P-Bindung [3] oder Ersatz eines Basis-P-Atoms durch eine Metall-Ligand-Einheit [4]. Die in diesen Reaktionen angedeuteten "Auflösungserscheinungen" des P_4S_3 -Käfigs finden eine Fortsetzung in der Eliminierung von P_2S - [5] oder P_3 -Bruchstücken [6], die η^3 -koordiniert in Übergangsmetallkomplexen stabilisiert werden können.

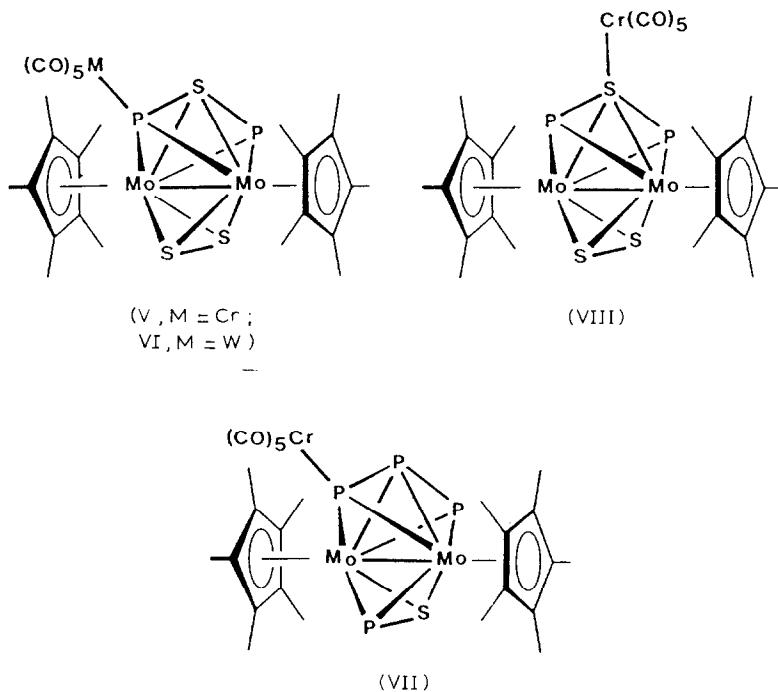
Diese Fragmentierungsreaktionen sollten in Gegenwart geeigneter Metallsubstrate (z.B. $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{M} \equiv \text{M}$) ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$)) zur Bildung neuartiger P/S-Ligandsysteme führen. Die Variationsbreite der zu erwartenden Verbindungen wird durch die Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^5\text{-P}_3)$ [7] und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)$ [8] einerseits sowie $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\mu, \eta^1\text{-S}_2)(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$ [9] und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)(\mu\text{-S})_2$ [10] andererseits abgesteckt, in denen Phosphor und Schwefel planare, sandwichartige Struktureinheiten bilden.

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen P_4S_3 und $\text{Cp}^\star_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}^\star = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) in siedendem Toluol liefert nur im Fall von $\text{M} = \text{Mo}$ näher charakterisierbare Produkte. Die Reaktion setzt erst ab ca. 100°C ein und ergibt dann die Komplexe I-IV (Gl. 1). Weitere isolierbare, noch CO-haltige Komplexe entzogen sich ihrer Charakterisierung durch zu grosse Zersetzung. Die Bildung von II ist nicht streng reproduzierbar. I und II sind auch durch Reaktion von weissem Phosphor mit $\text{Cp}^\star_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ in ähnlichen Ausbeuten erhältlich [8].



III und IV lassen sich mit $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ zu den Monoaddukten V und VII umsetzen. $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ bildet mit III das Monoaddukt VI. Die Komplexe V-VII enthalten geringe Mengen an anderen Verbindungen, die sich wohl NMR-spektroskopisch nachweisen, aber mit den gängigen chromatographischen Methoden nicht abtrennen lassen. Da diese Verbindungen die Elementaranalysen von V-VII nicht verfälschen, lassen sie sich als Isomere von V-VII interpretieren. Diese Auffassung ist vereinbar mit der Präsenz mehrerer verschiedenartiger Donorzentren



in III und IV und wird weiter gestützt durch die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung von VIII.

Spektroskopische Daten der Komplexe III–VII

Die IR-Spektren der Komplexe III und IV enthalten mehrere Absorptionen im Bereich unter 600 cm^{-1} , die für die einzelnen Verbindungen charakteristisch sind. Als Verursacher kommen Schwingungen im P–P-, P–S-, S–S- sowie Mo–S–Mo- und Mo–P–Mo-Bindungsbereich in Frage. Eine exakte Zuordnung kann nicht getroffen werden. Weniger eindeutig sind diese Absorptionen in den Spektren von V–VII.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) von III–VII sind charakteristisch für äquivalente Cp^* -Ringe. Die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Protonen in III und IV werden erwartungsgemäß nur wenig durch die Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - bzw. $\text{W}(\text{CO})_5$ -Reste beeinflusst. Die Spektren von V und VI enthalten noch zusätzlich jeweils einen Signalsatz bei 2.36 und 2.30 bzw. 2.31 und 2.28 ppm, was auf die Präsenz nicht symmetrisch aufgebauter Verbindungen hindeutet.

An III und IV gemessene $^{95}\text{Mo-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) bestätigen deren symmetrischen Aufbau. Aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen von III und IV untereinander und gegenüber Komplexen des Typs $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ [11] lässt sich ein erhöhter Abschirmeffekt der Phosphorliganden im Vergleich zu Chalkogenliganden ableiten. Die P–Mo-Kopplungen liegen unter dem für die Halbwertsbreiten von 30–40 Hz gefundenen Wert. Im Vergleich dazu beträgt die dem

Tabelle 1

NMR-spektroskopische Daten der Komplexe I-VII (δ-Werte in ppm, J in Hz)

Komplex	¹ H ^a	³¹ P ^b	⁹⁵ Mo ^c
I	2.04	– 331.7(s)	
II	1.96		
III	2.12	– 37.0(s)	
IV	1.86	343.3(A), 320.8(B), – 132.0(M), – 366.5(X) J(AX) 375, J(BX) 392, J(AM) 64, J(MX) 19, J(AB) 15, J(BM) < 10	– 826(40) – 1205(30)
V	2.12	68.7, – 59.1 ² J(PP) 28.5	
VI	2.08	9.5 (¹ J(PW) 223.7), – 53.4 ² J(PP) 29.5	
VIIa	1.97	424.0(A), 243.4(B), – 135.7(M), – 358.8(X) J(AX) 370, J(BX) 397, J(BM) 73, J(MX) 29	

^a CDCl₃-Lösung (i-TMS); alle Signale Singulett; Gerät Varian EM 360-L. ^b CHCl₃-Lösung (85% H₃PO₄ ext.); Gerät Bruker WM 250. ^c ABMX-Spinsystem; J(PP) durch Spektrensimulation. ^d CD₃Cl₂-Lösung; in Klammern: Linienbreite in Hz; Gerät Bruker WM 250, Na₂[MoO₄] extern.

³¹P-NMR-Spektrum von VI entnommene P–W-Kopplung 224 Hz. Die Kopplungskonstanten von NMR-aktiven Kernen mit unsubstituierten Phosphorliganden sind im allgemeinen wesentlich kleiner als diejenigen in Metall-Phosphorkomplexen [12].

Von hohem diagnostischen Wert sind die ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 1), wenn auch die entscheidenden strukturellen Aussagen den Röntgenstrukturanalysen der Cr(CO)₅-Addukte VII und VIII zukommen. So besitzt III zunächst zwei äquivalente P-Atome, die durch Koordination eines Cr(CO)₅- (V) bzw. W(CO)₆-Fragments (VI) in jeweils zwei P-Resonanzen aufgespalten werden. Die Koordination des Wolframcarbonylliganden an ein P-Atom wird durch die Existenz einer P–W-Kopplung des bei tieferem Feld auftretenden Signals belegt. Auf komplizierte Strukturverhältnisse deutet das Spektrum von IV: vier Signalgruppen verteilen sich über den aussergewöhnlich weitgespannten Bereich von + 343.3 bis – 366.5 ppm (Fig. 1). Das Kopplungsmuster entspricht demjenigen eines ABMX-Spinsystems; zur genauen Ermittlung der Kopplungskonstanten war eine Spektrensimulation erforderlich. Unter Annahme eines η^3 -P₃- und eines η^2 -PS-Liganden in einer das Molekül halbierenden Ebene lässt sich das Spektrum folgendermassen interpretieren: Das Hochfeld-P-Atom X (366.5 ppm) ist mit den beiden Tieffeld-P-Atomen A und B (343.3, 320.8 ppm) direkt zu einem P₃-Liganden verknüpft. Der hohe Abschirmefekt röhrt somit wie auch in Komplexen mit cyclo-P₃-Baugruppen (s. Komplex I und Ref. 8, 13) von der Nachbarschaft zweier P-Atome her. Die Lage der beiden Tieffeldresonanzen lässt sich dagegen nur mit Doppelbindungsanteilen an A und B erklären. Ungewöhnlich grosse Tieffeldverschiebungen (bis 977 ppm) treten in Komplexen mit *sp*²-hybridisiertem Phosphor auf [14]. Im vorliegenden Fall sind beide P-Atome noch zur Stabilisierung eines Cr(CO)₅-Fragments fähig. Diese erfolgt in *cis*- oder *trans*-Stellung in bezug auf den PS-Liganden (VII). Als Folge hiervon finden sich im Spektrum von VII zwei Isomere a und b im Verhältnis 87/13, deren tiefste Resonanzen bedingt durch die zusätzliche Koordination nunmehr bei 424.0 ppm (VIIa) bzw. 433.8 ppm (VIIb) liegen (Hinweise auf weitere Isomere sind dem Spektrum nicht zu entnehmen). Die P-Resonanzen des strukturell scheinbar nahe

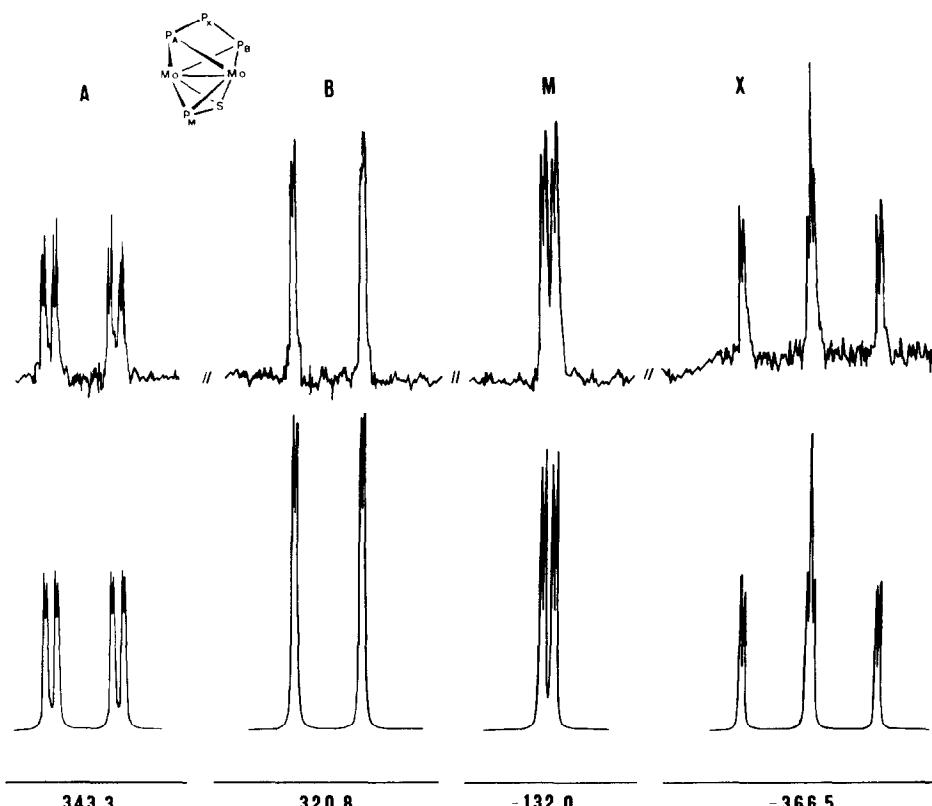


Fig. 1. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von IV (oben) im Vergleich zum simulierten Spektrum (unten). Angegeben sind die Schwerpunkte der chemischen Verschiebungen jeder Signalgruppe in ppm.

verwandten $\mu_4\text{-P}_2$ -Liganden treten dagegen in einem wesentlich höheren Bereich (197 bis -36.7 ppm) [15] auf. Die Schwerpunkte weiterer Signalgruppen von VIIb liegen bei 216.9, -141.2 und -354.0 ppm. Auffallend innerhalb dieser Gruppen ist das Fehlen der für IV und VIIa charakteristischen P-P-Kopplung von ca. 70 Hz.

Röntgenstrukturanalyse von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ (VIII)

Einkristalle des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukts von III wurden aus Ether erhalten und einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Auf Grund dieser Untersuchungen ist der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest nicht an einem Phosphor- (vgl. ^{31}P -NMR), sondern am Schwefelatom eines P_2S -Liganden koordiniert (Fig. 2). Damit handelt es sich bei dem untersuchten Kristall zweifellos um ein in geringen Mengen auftretendes, nicht abtrennbares Isomer von V, das als Komplex VIII bezeichnet wird. Charakteristisch für die Struktur von VIII ist eine Ebene, die auf der Mo-Mo-Achse senkrecht steht und diese halbiert. In dieser liegen ein P_2S - und ein S_2 -Ligand, deren Enden nur 2.701(5) Å voneinander entfernt sind. Das ist beträchtlich weniger als die Summe der Van der Waals Radien von S und P, sodass die Annahme eines Pseudofünfrings für die Anordnung der Heteroatome als gerechtfertigt erscheint. Als weitere Besonderheit

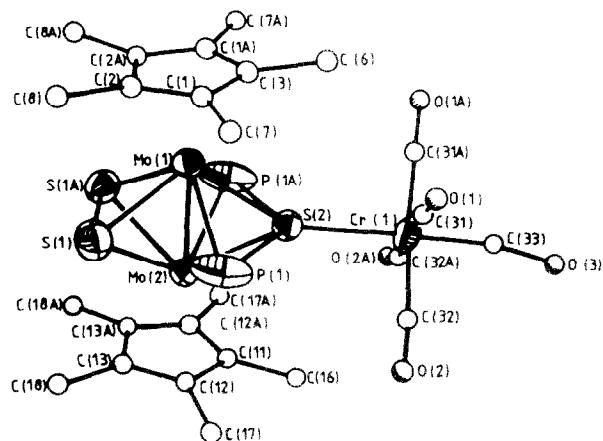


Fig. 2. Molekülstruktur von (C₅Me₅)₂Mo₂P₂S₃·Cr(CO)₅ (VIII) (ORTEP-Zeichnung).

sind sämtliche Atome dieses Rings in etwa gleich weit von den beiden Mo-Atomen entfernt (2.419–2.479 Å). Diese Abstände entsprechen den in verwandten Dimolybdänkomplexen mit Phosphor- bzw. Schwefelbrücken üblichen Mo–P- bzw. Mo–S-Bindungslängen. Um 0.2 Å länger als in freiem P₄S₃ [16] ist dagegen der Abstand P(1)–S(2). Unter Berücksichtigung einer koordinationsbedingten Aufweitung stellt der gefundene Wert (2.324(4) Å) eine wahrscheinliche Obergrenze für direkte bindende P–S-Wechselwirkungen dar. Der Schwefel S(2) ist somit eines der ganz wenigen Beispiele für einen 6e-Donor mit der Koordinationszahl 5 [17]. Auf der Basis dieser Ergebnisse ist der “Heterofünfring” als 12e-Donor zu betrachten, die Summe der Valenzelektronen des Clusters beträgt 34. Formal folgt hieraus eine Mo–Mo-Einfachbindung, der gefundene, relativ kurze Wert von 2.597(2) Å ist wohl eine sterische Konsequenz aus der fünfachen Verbrückung der beiden Metallatome.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für Cp*₂Mo₂P₂S₃·Cr(CO)₅ (VIII)

Mo(1)–Mo(2)	2.597(2)	Mo(2)–S(1)	2.436(3)
Mo(1)–S(1)	2.438(3)	Mo(2)–S(2)	2.429(4)
Mo(1)–S(2)	2.419(4)	Mo(2)–P(1)	2.479(3)
Mo(1)–P(1)	2.479(3)	Mo(2)–C(Cp2) _{Mittel}	2.33(1)
Mo(1)–C(Cp1) _{Mittel}	2.33(1)	Mo(2)–C(Cp2) _{Mittel}	2.33(1)
S(1)–S(1A)	2.148(7)		
S(2)–Cr(1)	2.385(4)		
S(2)–P(1)	2.324(4)		
S(1)…P(1)	2.701(5)		
Mo(1)–P(1)–Mo(2)	63.2(1)	P(1)–S(2)–Cr(1)	122.7(1)
Mo(1)–S(2)–Mo(2)	64.8(1)	Mo(1)–S(2)–Cr(1)	147.7(2)
Mo(1)–S(1)–Mo(2)	64.4(1)	Mo(2)–S(2)–Cr(1)	147.6(2)
P(1)–S(2)–P(1A)	114.7(2)		

Röntgenstrukturanalyse von $(C_5Me_5)_2Mo_2P_4S \cdot Cr(CO)_5$ (VII)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von VII ist dem von VIII in mancher Beziehung ähnlich, d.h. auch hier sind die Heteroatome auf einem die Mo–Mo-Achse halbierenden Pseudofünfring verteilt. Bedingt durch den $Cr(CO)_5$ -Rest sind die beiden Cp^* -Reste nicht streng parallel, sondern um 15° zueinander geneigt (Fig. 3). Da Phosphor und Schwefel kristallographisch kaum unterscheidbar sind, andererseits die Genauigkeit der Röntgenstrukturanalyse unter der relativ schlechten Qualität des untersuchten Kristalls sowie dessen teilweiser Zersetzung im Röntgenstrahl litt, müssen die Heteroatome unter Berücksichtigung der ^{31}P -NMR-Spektren von VII und dessen Vorstufe IV auf die entsprechenden Positionen verteilt werden. Die einzige Möglichkeit, die Nichtäquivalenz der P-Atome im Spektrum von IV zu erklären, ist die Annahme eines PS- sowie eines P_3 -Liganden. Die Enden beider Liganden sind in VII um ca. 2.80 \AA voneinander separiert (Tab. 3). Der PS-Ligand wird so orientiert angenommen, dass P(1) in *trans*-Position zu dem den $Cr(CO)_5$ -Rest tragenden P(4) liegt. Diese Anordnung soll als Isomer VIIa bezeichnet werden, das laut ^{31}P -NMR-Spektrum dominiert und die Möglichkeit zur Kopplung P(1)–P(2) ($J = 73 \text{ Hz}$) besitzt. Diese ist für IV ebenfalls charakteristisch, bleibt in VIIb jedoch aus (hier sollen P(1) und P(4) *cis*-ständig angeordnet sein).

Trotz der relativ grossen Ungenauigkeit der Kristallstrukturbestimmung zeichnen sich einige Trends ab. Z.B. liegt der Abstand P(1)–S(1) mit $2.023(5) \text{ \AA}$ zwischen unkomplexierter PS-Einfach- und -Doppelbindung [18], was auf eine beträchtliche π -Akzeptorwirkung dieses Liganden deutet. Interessanteres Detail der Struktur ist jedoch der P_3 -Ligand. Dessen Mo–P-Abstände liegen alle noch im Bereich bindender Mo–P-Wechselwirkungen. Drei kurzen steht ein langer Abstand (Mo–P(3)) gegenüber. Dieser ist nur ca. 0.1 \AA länger als "normale" Mo–P-Abstände [13b, 19].

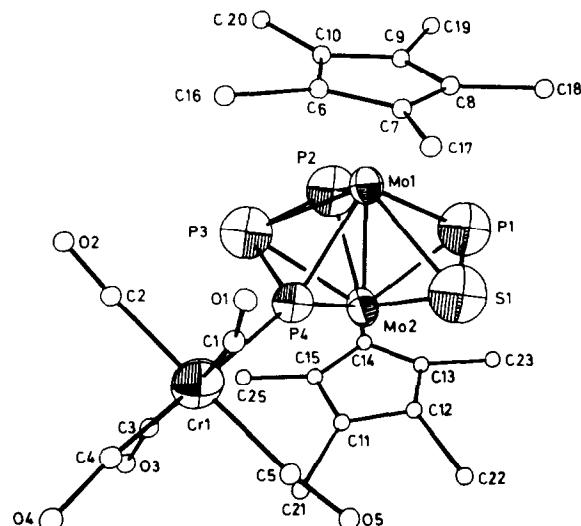


Fig. 3. Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2Mo_2P_4S \cdot Cr(CO)_5$ (VII) (ORTEP-Zeichnung). Von den beiden in der Elementarzelle voneinander unabhängig vorhandenen Molekülen ist nur Molekül 1 wiedergegeben. C(24) ist durch Mo(2) verdeckt.

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ (VII)

Mo(1)–Mo(2)	2.676(1)	Mo(2)–S(1)	2.472(4)
Mo(1)–S(1)	2.460(4)	Mo(2)–P(1)	2.413(5)
Mo(1)–P(1)	2.417(5)	Mo(2)–P(2)	2.421(6)
Mo(1)–P(2)	2.417(5)	Mo(2)–P(3)	2.593(5)
Mo(1)–P(3)	2.612(5)	Mo(2)–P(4)	2.397(3)
Mo(1)–P(4)	2.413(3)	Mo(2)–C(Cp2) _{Mittel}	2.33(1)
Mo(1)–C(Cp1) _{Mittel}	2.35(1)		
S(1)–P(1)	2.023(5)	Cr(1)–P(4)	2.451(4)
S(1) ··· P(4)	2.832(6)		
P(1) ··· P(2)	2.805(7)		
P(2)–P(3)	2.109(7)		
P(3)–P(4)	2.286(6)		
Mo(1)–S(1)–Mo(2)	65.7(1)	P(1)–S(1)–P(4)	103.6(2)
Mo(1)–P(1)–Mo(2)	67.3(1)	S(1)–P(1)–P(2)	107.7(2)
Mo(1)–P(2)–Mo(2)	67.2(1)	S(1)–P(4)–P(3)	109.5(2)
Mo(1)–P(3)–Mo(2)	61.9(2)	P(2)–P(3)–P(4)	107.8(2)
Mo(1)–P(4)–Mo(2)	67.6(1)	P(1)–P(2)–P(3)	111.3(1)
Mo(1)–P(4)–Cr(1)	146.6(2)		
Mo(2)–P(4)–Cr(1)	145.6(2)		
P(3)–P(4)–Cr(1)	120.0(2)		
S(1)–P(4)–Cr(1)	130.5(2)		

In Übereinstimmung hiermit ist auch der Winkel Mo(1)–P(3)–Mo(2) (61.9(2)°) nur geringfügig spitzer als z.B. die durchschnittlichen Mo–P-Winkel (62.7°) in $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)$ [8]. Die Verkürzung der Mo–P-Bindungslängen findet ihr NMR-spektroskopisches Äquivalent in den stark tieffeldverschobenen ^{31}P -Resonanzen der Kerne P(2) und P(4). Dies weist auf ein Bindungssystem hin, in dem die entsprechenden Phosphoratome in, verglichen mit rein sp^2 -hybridisiertem Phosphor, relativ schwache $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkungen mit den beiden Mo-Atomen einbezogen sind [14].

Diskussion

Die Fragmentierungsreaktion von P_4S_3 mit $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ verläuft unter Aufbau von Komplexen mit reinen Phosphorliganden (I, II) oder aus Phosphor und Schwefel zusammengesetzten P,S-Liganden (III, IV). Eine ähnliche Produktverteilung wird für die Reaktion von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ mit As_4S_4 beobachtet, ausgenommen die Bildung eines zu IV analogen Komplexes [20]. Die Komplexe III–VIII sind Vertreter der sich in den letzten Jahren rasch erweiternden Substanzklasse $\text{Cp}^*{}_2\text{M}_2\text{E}_5$ (M = Cr, Mo, Co, Rh; E = P, As, S, Se). All diesen Komplexen gemein ist die Verteilung der substituentenfreien Elementliganden auf einer Ebene parallel zu den beiden Cp^* -Liganden, die die M–M-Achse halbiert. Die strukturellen Grenzbereiche werden markiert durch $\text{Cp}^*{}_2\text{Cr}_2\text{P}_5$ [7] (π -gebundener Heterocyclus mit äquidistanten P–P-Bindungen als Mitteldeck) sowie $\text{Cp}^*{}_2\text{M}_2\text{Se}_5$ (M = Co, Rh), in dem ein Se- und ein Se_4 -Ligand einen Pseudofünfring mit η^3, σ -Koordination bilden [21]. Einen $\eta^4\text{-As}_5$ -Ring enthält der paramagnetische Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{As}_5$ [22]. Ein cyclo-Penta-

schwefelligand vergleichbarer Geometrie ist bisher noch nicht bekannt, von den fünf Schwefelatomen in $\text{Cp}^*{}_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ sind nur vier koordiniert, das fünfte weist eingebunden in einen $\mu, \eta^1\text{-S}_2$ -Liganden vom Molekül weg [9]. Als ersten Schritt in Richtung eines “S-Fünfrings” sehen wir die Bildung von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (III) und seiner Derivate V, VI und VIII. Diese Tendenz sollte noch durch die in VIII gefundene Bereitschaft des Schwefels zur Hypervalenz verstärkt werden.

Obwohl $\mu, \eta^2\text{-Mo}_2\text{P}_2$ - [13b,19] und $\mu, \eta^3\text{-Mo}_2\text{P}_2\text{S}$ -Baueinheiten (III, V, VI, VIII) prinzipiell möglich sind und im Idealfall als komplexiertes Tetraphospha-thiophen denkbar wären, liegen in $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ wesentlich kompliziertere Strukturverhältnisse vor. Die Substitution eines P-Atoms durch Schwefel aus dem hypothetischen, paramagnetischen 27 Valenzelektronenkomplex $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^5\text{-P}_5)$ bewirkt neben dem Abweichen von der idealen Fünfringgeometrie eine beträchtliche Steigerung der σ -Donorbeiträge der Liganden. Ursache dieser “Störung” ist der als 5e-Donor wirkende PS-Ligand. Dieser tritt erstmalig auf in $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{PS}_3\text{Co}(\text{CO})_2$, das aus III und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ synthetisiert werden kann. Die Geometrie des diamagnetischen Clusters folgt aus der Kristallstruktur des analogen As-Derivats und enthält demnach ein Mo_2Co -Dreieck, das von zwei $\mu_3\text{-S}$ -Atomen überbrückt wird und einen PS-Liganden als Brücke zwischen den beiden Mo-Atomen [23]. In Übereinstimmung mit den Kernresonanzspektren scheidet eine pseudoallylartige Koordination des P_3 -Liganden als 5e-Donor aus. Anders als in $[(\text{triphos})\text{Ni}(\eta^2, \eta^3\text{-P}_3)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$ [12], dessen P-Atome fluktuiierendes Verhalten zeigen (es wird nur eine ^{31}P -Resonanz bei -103.5 ppm beobachtet), bleiben die C_5Me_5 -Reste von IV und VII bis -80°C äquivalent. Der aus diesen Beobachtungen sowie der Kristallstruktur von VII zu schliessende symmetrische Aufbau dieser Komplexe erfordert offensichtlich den Einbezug des freien Elektronenpaares des zentralen P-Atoms des P_3 -Liganden, womit dieser zumindest formal als 7e-Donor zu betrachten wäre. Unter dieser Annahme sind IV und VII isoelektronisch mit dem in $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ und seinen Derivaten gefundenen Clustertypus.

Der P_4S_3 -Käfig hat somit seinen Wert als potentieller Ligandengenerator bestätigt. Seine Fragmentierung erlaubt den Zugang zu Komplexen mit gemischten, unsubstituierten Liganden der 5. und 6. Hauptgruppe. Hierdurch werden weitere Einblicke in für Phosphor und Schwefel atypische Bindungsverhältnisse geschaffen. Wie die P_4S_3 -Stammverbindung besitzen die gebildeten Komplexe potentielle Donorzentren, die zur Koordination ungesättigter Übergangsmetallfragmente dienen. Die Stabilität dieser Folgeprodukte in Bezug auf mögliche Isomerisierungen ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss und unter Verwendung von trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Elementaranalysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien der Fakultät Chemie-Pharmazie der Universität Regensburg (C, H) und den Analytischen Laboratorien Prof. Dipl. -Ing. Dr. H. Malissa & Reuter, D-5250 Engelskirchen (S, P) ausgeführt. Sie finden sich mit den Ausbeuten und weiteren Eigenschaften in Tab. 4 zusammengefasst.

Strukturbestimmung von Komplex VII

Die kristallographischen Daten finden sich in Tab. 5. Während der Messung (313 h) verloren die 3 Kontrollreflexe 20.2% an Intensität. Der Verlust wurde linear

Tabelle 4

Ausgewählte Eigenschaften, Ausbeuten und Analysenwerte der Komplexe I–VII

Komplex	Fp. (°C)	Ausbeute (%)	Molgew. (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
				C	H	P	S
$C_5Me_5(CO)_2MoP_3$ (I)	178 (Zers.) ^b	9 <1	376 ^a (380.1) (636.3)	37.92 (37.92) (45.30)	3.89 (3.98) (4.75)	24.05 (24.45)	
$(C_5Me_5)_2(CO)_4Mo_2P_2$ (II)			628 ^a (618.3)	44.60 (38.85)	5.52 (4.89)		
$(C_5Me_5)_2Mo_2P_2S_3$ (III)		11	618 ^a (620.5)	39.45 (38.71)	4.94 (4.87)		
$(C_5Me_5)_2Mo_2P_4S$ (IV)		12	610 ^a (618.3)	38.48 (38.85)	4.88 (4.89)	19.86 (20.03)	5.27 (5.19)
$(C_5Me_5)_2Mo_2P_2S_3 \cdot Cr(CO)_5$ (V)		31	804 ^a (812.5)	37.00 (36.95)	3.66 (3.72)	7.52 (7.62)	11.47 (11.84)
$(C_5Me_5)_2Mo_2P_2S_3 \cdot W(CO)_5$ (VI)		90	945 ^c (944.4)	32.21 (31.79)	3.25 (3.20)		
$(C_5Me_5)_2Mo_2P_4S \cdot Cr(CO)_5$ (VII)		70	802 ^a (810.3)	37.24 (37.05)	4.56 (3.73)		

^a 70 eV-Massenspektrum (Gerät Varian CH5) bzgl. ⁹²Mo. ^b Beginn des Zersetzungsprozesses visuell nicht exakt bestimmbar. ^c Keine Veränderung bis 250 °C. ^d FD-Massenspektrum (Gerät Varian 311A) bzgl. ⁹²Mo (aus Toluollösung). ^c Methode wie ^d, Angabe des Schwerpunktes.

korrigiert. Aus einer groben Dichtemessung und der Patterson-Synthese ergab sich, dass zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Von den insgesamt 76 Nicht-Wasserstoffatomen wurden 72 durch Patterson- und Differenz-

Tabelle 5

Röntgenographische Daten

	$Cp^*_2Mo_2P_4S \cdot Cr(CO)_5$ (VII)	$Cp^*_2Mo_2P_2S_3 \cdot Cr(CO)_5$ (VIII)
Farbe	dunkelfrot	rotbraun
Gitterkonstanten <i>a</i>	17.665(3) Å	18.489(5) Å
<i>b</i>	22.029(2) Å	14.133(4) Å
<i>c</i>	16.590(2) Å	12.209(3) Å
β	97.87(1)°	93.06(2)°
Zellvolumen <i>V</i>	6394.8 Å ³	3182.87 Å ³
Besetzungszahl <i>Z</i>	8	4
Dichte (röntgenographisch)	1.68 g/cm ³	1.69 g/cm ³
Raumgruppe	$P\bar{2}_1/c$	$C2/m$
Kristallgrösse	0.12 × 0.18 × 0.45 mm	0.2 × 0.3 × 0.2 mm
Diffraktometer	Nonius-CAD4	Siemens
Strahlung	Mo- K_{α}	Mo- K_{α}
Messbereich	$2 \leq \theta \leq 17.5$ °	$3 \leq 2\theta \leq 50$ °
Gemessene Reflexe	4957	3268
Beobachtete Reflexe	2761 ($I > \sigma(I)$)	3192
R_{iso}	—	11.0
R_{aniso}	11.4	7.0
R_w	12.4	—
Wichtung	1	

Tabelle 6

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter von $\text{Cp}^* \text{Mo}_2 \text{P}_4 \text{S} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ (VII)

Atom	x/a	y/b	z/c	B (Å 2)
Mo(1)	0.7564(2)	0.1876(2)	0.0542(2)	3.3(1)
Mo(2)	0.7650(2)	0.0912(2)	-0.0422(3)	3.9(1)
Mo(3)	1.3226(2)	0.1841(2)	0.4027(2)	3.2(1)
Mo(4)	1.1791(2)	0.1972(2)	0.3293(2)	3.5(1)
Cr(1)	0.6378(5)	0.0274(4)	0.1663(5)	4.8(2)
Cr(2)	0.1785(5)	0.0375(4)	0.5099(5)	5.8(2)
S(1)	1.140(1)	-0.1127(9)	-0.078(1)	8.4(5)
S(2)	1.2300(8)	0.2520(7)	0.4553(8)	5.6(3)
P(1)	0.863(1)	0.1680(9)	-0.019(1)	8.2(5)
P(2)	0.712(1)	0.1880(9)	-0.090(1)	7.9(5)
P(3)	0.634(1)	0.1401(9)	-0.028(1)	7.7(5)
P(4)	0.7026(7)	0.0895(6)	0.0773(8)	3.9(3)
P(5)	1.2689(8)	0.2827(7)	0.3514(9)	5.4(4)
P(6)	1.2173(7)	0.1196(6)	0.4290(7)	3.7(3)
P(7)	1.2565(8)	0.0965(7)	0.3108(8)	5.0(3)
P(8)	1.2876(7)	0.1794(6)	0.2577(8)	4.4(3)
O(1)	1.690(2)	0.092(2)	0.319(2)	9(1)
O(2)	1.501(2)	0.112(2)	0.149(2)	6.9(9)
O(3)	1.443(2)	0.051(2)	-0.026(2)	9(1)
O(4)	1.443(2)	0.058(2)	-0.262(3)	10(1)
O(5)	0.785(3)	-0.048(2)	0.187(3)	11(1)
O(6)	0.135(3)	-0.057(2)	0.616(3)	12(1)
O(7)	1.039(3)	0.098(2)	0.540(3)	10(1)
O(8)	1.311(2)	-0.036(2)	0.474(3)	10(1)
C(1)	0.677(3)	0.064(2)	0.261(3)	5(1)
C(2)	1.450(3)	-0.079(3)	0.846(3)	7(2)
C(3)	1.416(3)	0.483(3)	0.423(3)	7(1)
C(4)	1.412(3)	0.021(2)	-0.230(3)	5(1)
C(5)	0.730(3)	-0.024(3)	0.181(4)	8(2)
C(6)	0.706(3)	0.246(2)	0.152(3)	4(1)
C(7)	0.785(2)	0.237(2)	0.180(2)	3(1)
C(8)	0.827(2)	0.266(2)	0.129(2)	2.6(9)
C(9)	0.774(2)	0.291(2)	0.065(2)	3(1)
C(10)	1.697(2)	0.218(2)	0.579(3)	4(1)
C(11)	1.757(2)	0.510(2)	0.418(2)	3(1)
C(12)	1.166(4)	-0.009(3)	0.075(4)	9(2)
C(13)	1.837(3)	0.454(2)	0.365(3)	6(1)
C(14)	0.768(3)	0.443(2)	0.325(3)	5(1)
C(15)	1.717(3)	0.478(2)	0.360(3)	4(1)
C(16)	1.630(3)	0.226(2)	0.193(3)	6(1)
C(17)	0.815(3)	0.205(3)	0.262(3)	8(2)
C(18)	0.916(3)	0.273(2)	0.142(3)	5(1)
C(19)	1.800(3)	0.168(2)	0.500(3)	7(1)
C(20)	0.627(3)	0.310(2)	0.028(3)	6(1)
C(21)	0.726(5)	-0.064(4)	-0.032(5)	13(2)
C(22)	0.894(5)	-0.033(4)	-0.001(5)	14(3)
C(23)	0.920(6)	0.058(5)	-0.145(6)	17(3)
C(24)	1.750(5)	0.096(4)	0.760(6)	15(3)
C(25)	1.633(5)	0.012(4)	0.832(5)	13(2)
C(26)	0.150(4)	-0.015(3)	0.568(4)	10(2)
C(27)	1.090(3)	0.075(3)	0.524(3)	7(2)
C(28)	1.260(4)	-0.005(3)	0.493(4)	10(2)
C(29)	1.446(3)	0.146(2)	0.414(3)	4(1)
C(30)	1.427(3)	0.138(2)	0.490(3)	5(1)

fortgesetzt

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)
C(33)	1.413(2)	0.195(2)	0.520(2)	4(1)
C(34)	1.428(3)	0.238(2)	0.466(3)	5(1)
C(35)	1.449(2)	0.209(2)	0.394(3)	4(1)
C(36)	1.103(3)	0.249(2)	0.224(3)	5(1)
C(37)	1.090(2)	0.191(2)	0.213(2)	4(1)
C(38)	1.054(3)	0.166(3)	0.280(3)	7(1)
C(39)	1.052(3)	0.214(2)	0.331(3)	5(1)
C(40)	1.083(3)	0.268(2)	0.288(3)	5(1)
C(41)	1.475(3)	0.100(3)	0.357(3)	7(2)
C(42)	1.425(3)	0.074(3)	0.535(3)	8(2)
C(43)	1.397(3)	0.204(3)	0.602(3)	8(2)
C(44)	1.427(4)	0.308(3)	0.476(4)	9(2)
C(45)	1.473(4)	0.246(3)	0.320(4)	8(2)
C(46)	1.132(5)	0.293(4)	0.167(5)	13(3)
C(47)	1.110(4)	0.150(4)	0.138(5)	12(2)
C(48)	1.024(4)	0.102(3)	0.290(4)	10(2)
C(49)	1.008(3)	0.213(3)	0.407(3)	7(2)
C(50)	1.081(4)	0.341(4)	0.329(5)	12(2)

Fouriersynthesen sowie MULTAN gefunden; es fehlen zwei CO-Gruppen des Moleküls 2. Die P- und S-Atome konnten röntgenographisch nicht unterschieden werden. Sie wurden anhand von NMR-Daten zugeordnet

Tabelle 7

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ (VIII)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
Mo(1)	0.3473(1)	0.0000	0.2366(1)	0.040(1)
Mo(2)	0.2290(1)	0.0000	0.1117(1)	0.035(1)
Cr(1)	0.1588(1)	0.0000	0.4696(2)	0.071(1)
S(1)	0.3397(2)	0.7601(3)	0.0569(2)	0.064(1)
S(2)	0.2285(2)	0.0000	0.3107(3)	0.054(2)
P(1)	0.2649(2)	0.1385(2)	0.2268(3)	0.072(1)
O(1)	0.2470(6)	0.1542(9)	0.5794(9)	
O(2)	0.0716(8)	0.161(1)	0.373(1)	
O(3)	0.068(1)	0.046(1)	0.661(2)	
C(1)	0.4332(7)	0.0783(9)	0.3486(9)	
C(2)	0.4676(6)	0.0511(8)	0.2554(9)	
C(3)	0.412(1)	0.0000	0.407(1)	
C(6)	0.385(1)	0.0000	0.523(2)	
C(7)	0.420(1)	0.180(2)	0.387(2)	
C(8)	0.508(1)	0.105(1)	0.172(1)	
C(11)	0.103(1)	0.0000	0.078(1)	
C(12)	0.132(1)	0.079(1)	0.027(1)	
C(13)	0.174(1)	0.051(1)	-0.056(1)	
C(16)	0.042(1)	0.0000	0.159(2)	
C(17)	0.107(1)	0.182(2)	0.060(2)	
C(18)	0.209(1)	0.108(1)	-0.143(1)	
C(31)	0.214(1)	0.094(1)	0.536(1)	
C(32)	0.097(1)	0.089(1)	0.410(1)	
C(33)	0.102(1)	0.0000	0.584(2)	

Reaktion von $Cp^{\star}_2Mo_2(CO)_4$ mit P_4S_3

Die Lösung von äquimolaren Anteilen $Cp^{\star}_2Mo_2(CO)_4$ und P_4S_3 (die ideale Ansatzgrösse liegt im Bereich von 1.5 bis 2.5 mmol) in 100 ml Toluol wird 5 h am Rückfluss erhitzt. Die auf 20 ml konzentrierte Lösung wird durch Filtration von unlöslichen Rückständen befreit und sodann an SiO_2 (70–230 mesh, Säule 30×4 cm) einer Vorreinigung unterworfen, wobei man mit Toluol eine breite dunkelrote bis orange Zone eluiert. Aus dieser lassen sich durch wiederholte Chromatographie an SiO_2 mit Toluol/Pentan 3/1 zunächst eine dunkelrot-orange Zone – ein Gemisch der Komplexe I, II und IV – eluieren, gefolgt von einer orangen Zone (Komplex III). Die das Gemisch enthaltende Zone lässt sich durch Chromatographie an drei hintereinander geschalteten Merck-Lobarsäulen (31×2.5 cm, Lichroprep Si 60 (40–63 μm)) in ihre Bestandteile auftrennen: Mit Toluol/Pentan (1/1) eluiert man der Reihe nach eine rotbraune (IV), eine gelbe (I) sowie in Spuren eine orange Zone, die sich aus II und $Cp^{\star}_2Mo_2(CO)_4$ zusammensetzt. Die Komplexe werden am vorteilhaftesten aus Ether (I), Ether/Pentan (2/1) (II), CH_2Cl_2 /Ether (5/2) (III) und CH_2Cl_2 (IV) umkristallisiert.

IR ($\nu(CO)$, cm^{-1} , KBr) I: 2000, 1945vs; II; 1981, 1929, 1903, 1833vs. Sonstige IR-Frequenzen (cm^{-1} , KBr): III: 522s, 422w, 389s, 352s, 283s; IV: 507w, 426m, 393vs, 302s.

Darstellung von $Cp^{\star}_2Mo_2P_2S_3 \cdot M(CO)_5$ ($M = Cr$: V, $M = W$: VI)

Eine Lösung von 620 mg (1.0 mmol) III in 20 ml THF vereinigt man mit einer aus 2 mmol des entsprechenden Hexacarbonyls dargestellten Lösung von $(CO)_5M(THF)$ in 230 ml THF (Tauchlampenapparatur, Hg-Lampe 125 W, 3 h) und röhrt 64 h bei Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den ölichen Rückstand in 10 ml Toluol auf und chromatographiert an SiO_2 , wobei V bzw. VI mit Toluol als rotbraune Zonen eluiert werden. Die so erhaltenen Komplexe sind nach Umkristallisation aus Ether (V) bzw. Toluol/Pentan (1/2) (VI) zwar analytisch rein, enthalten jedoch laut 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren noch weitere Verbindungen (bis zu ca. 5%), die wohl als Isomere aufzufassen sind. Trennungsversuche mit bis zu vier in Reihe geschalteten Merck-Lobarsäulen und Toluol/Pentan (1/1) als Elutionsmittel führten zu keinem Ergebnis.

IR ($\nu(CO)$ cm^{-1} , Pentan) V: 2058m, 1945vs; VI: 2065m, 1958s, 1941vs.

Darstellung von $Cp^{\star}_2Mo_2P_4S \cdot Cr(CO)_5$ (VII)

Die Lösung von 240 mg (0.39 mmol) IV in 20 ml THF wird mit 0.39 mmol einer $(CO)_5Cr(THF)$ -Lösung (aus 86 mg $Cr(CO)_6$) in 220 ml THF versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels an SiO_2 durchgeführte Chromatographie ergibt mit Toluol als Elutionsmittel eine dunkelorange Zone. Deren Zusammensetzung bleibt auch nach Trennungsversuchen mit bis zu zehn in Reihe geschalteten Merck-Lobarsäulen (Toluol/Pentan (1/3)) unverändert. VII kann aus Ether umkristallisiert werden.

IR ($\nu(CO)$, cm^{-1} , Pentan): 2048m, 1944vs.

Dank

Wir danken Dr. T. Burgemeister für die ^{31}P -NMR-Spektren, Dr. C. Young und Prof. J.H. Enemark für die ^{95}Mo -NMR-Spektren sowie den Herren der Abteilung

für Massenspektroskopie der Universität Regensburg für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 J.G. Riess, ACS Symposium Series, 232 (1983) 17.
- 2 R. Jefferson, H.F. Klein und J.F. Nixon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1969) 536; A.W. Cordes, R.D. Joyner, R.D. Shoves und E.D. Dill, Inorg. Chem., 13 (1974) 132; M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, Inorg. Chem., 22 (1983) 2198.
- 3 C.A. Ghilardi, S. Midollini und A. Orlandini, Angew. Chem., 95 (1983) 800; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 790; M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 291.
- 4 M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 903.
- 5 M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 359; M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi und P. Stoppioni, Inorg. Chem., 24 (1985) 2230.
- 6 M. Di Vaira, L. Sacconi und P. Stoppioni, J. Organomet. Chem., 250 (1983) 183.
- 7 O.J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim und R. Gross, Angew. Chem., 98 (1986) 349; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 363.
- 8 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, Angew. Chem., 97 (1985) 358; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 351.
- 9 H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1765.
- 10 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, Organometallics, 1 (1982) 1107.
- 11 C.G. Young, M. Minelli, J.H. Enemark, G. Miessler, N. Janietz, H. Kauermann und J. Wachter, Polyhedron, 5 (1986) 407.
- 12 M. Di Vaira, P. Stoppioni und M. Peruzzini, Polyhedron, 6 (1987) 351.
- 13 M. Di Vaira und L. Sacconi, Angew. Chem., 94 (1982) 338; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 330; b) O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, J. Organomet. Chem., 268 (1984) C9.
- 14 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem., 95 (1983) 1016; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 976.
- 15 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem., 95 (1983) 1017; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 977; O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, Angew. Chem., 96 (1984) 979; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 968.
- 16 Y.C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G.A. Weigers und E.H. Wiebenga, Acta Crystallogr., 10 (1957) 574.
- 17 R.D. Adams, J.E. Babin und K. Natarajan, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 3518.
- 18 W. House, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1088.
- 19 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, J. Organomet. Chem., 309 (1986) 77.
- 20 I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 96 (1984) 428; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 438.
- 21 H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 98 (1986) 907; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 907.
- 22 A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 4727.
- 23 H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 97 (1985) 122; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 241 (1985) 132.