

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 431–443
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21650

Darstellung von Dreikernclustern durch Umwandlung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$ und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$ *

W. Deck, A.K. Powell und H. Vahrenkamp *

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21,
 W-7800 Freiburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Dezember 1990)

Abstract

Reactions of the cluster compounds $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ and $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ with organotransition metal halides are described. In all cases a fragmentation of the Fe_n cluster framework occurs. A common side product resulting from hydride abstraction is $[\text{PPN}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$, the structure of which was determined. Both starting clusters yield $[\text{PPN}][\text{MFe}_2(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) with $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ and $(\text{CO})_5\text{ReBr}$, respectively. The structure of $[\text{PPN}][\text{MnFe}_2(\text{CO})_{12}]$ suffers from the same disorder problem as that of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. With $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ the starting clusters form $[\text{PPN}][\text{Fe}_2\text{NiCp}(\text{CO})_8]$, the structure of which was also determined.

Zusammenfassung

Es werden Reaktionen der Clusterverbindungen $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ und $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ mit Organoübergangsmetallhalogeniden beschrieben. In allen Fällen tritt eine Fragmentierung des Fe_n -Clustergerüsts ein. Ein häufiges Nebenprodukt, das aus Hydridabstraktion resultiert, ist $[\text{PPN}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$, dessen Struktur bestimmt wurde. Beide Ausgangscluster ergeben $[\text{PPN}][\text{MFe}_2(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ bzw. $(\text{CO})_5\text{ReBr}$. Die Struktur von $[\text{PPN}][\text{MnFe}_2(\text{CO})_{12}]$ leidet unter dem gleichen Fehlordnungsproblem wie die von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Mit $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ bilden die Ausgangscluster $[\text{PPN}][\text{Fe}_2\text{NiCp}(\text{CO})_8]$, dessen Struktur ebenfalls bestimmt wurde.

Die Eisencarbonyle sind nicht nur die billigsten, sondern auch die am längsten untersuchten Ausgangsmaterialien für Clustersynthesen. Dennoch ist ihr Potential in dieser Hinsicht noch nicht ausgeschöpft, wie Beispiele aus der jüngsten Vergangenheit, z. B. aus den Arbeitsgruppen von Mathieu [1], Huttner [2], Shriver [3] und Whitmire [4] zeigen. Wir haben unser Augenmerk auf die Reaktivität anionischer Eisencarbonyle gerichtet und bisher über ihre Verknüpfung mit Elementen aus der vierten und fünften Hauptgruppe sowie aus der ersten Nebengruppe berichtet [5,6].

* Herrn Prof. Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

In der vorliegenden Arbeit werden nun Versuche beschrieben, die dianionischen Cluster $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ (**1**) und $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (**2**) mit Organoübergangsmetallhalogeniden zu neuen Mehrkernclustern umzuwandeln.

Umsetzungen

Es wurden Halogenverbindungen von Metallen der vierten bis zehnten Gruppe der Übergangselemente mit **1** und **2** umgesetzt. In mehreren Fällen trat überhaupt keine Reaktion ein ($\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$, $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$). In einigen Fällen lieferte eine Redoxreaktion nur einfache Metallcarbonyle sowie unlösliche Niederschläge ($[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, $\text{Pd}(\text{COD})\text{Br}_2$, $\text{Pt}(\text{COD})\text{I}_2$). Oft bildete sich ein Gemisch mehrerer anionischer Komplexe, die weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie zu trennen waren ($\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$, $\text{Ni}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$). Und in vielen Fällen wurden im Verlauf der Reaktion H-Atome aus dem Lösungsmittel abstrahiert (einzige Reaktion bei Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2), die sich dann in dem Komplex $[\text{PPN}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ (**3**) wiederfanden, der als einziger oder zusammen mit anderen identifiziert wurde. Für all diese wie für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen galt, daß **1** reaktiver ist als **2**, daß aus beiden Ausgangskomplexen aber sehr ähnliche oder gleiche Produktgemische entstehen. Insgesamt ist wohl davon auszugehen, daß **1** und **2** im Verlauf der Reaktionen immer fragmentiert werden, denn auch die in guten Ausbeuten gewonnenen Cluster **4a**, **4b** und **5** (s. u.) resultieren aus Clusterabbaureaktionen.

Die erste Reaktion, die in nennenswerter Ausbeute zu einem Hauptprodukt führte, war die von **1** mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$. Sie lieferte den Komplex $[\text{PPN}][\text{MnFe}_2(\text{CO})_{12}]$ (**4a**), der zuerst als NEt_4^+ -Salz beschrieben wurde [7]. In geringerer Ausbeute entstand **4a** auch aus $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ und **2**. Analoge Beobachtungen wurden von Shriver [8] gemacht, der die PPh_4^+ -Salze von **1** und **2** mit $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ umsetzte. Auch die Reaktion von $(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_4\text{MnBr}$ mit **1** ergab **4a** in guter Ausbeute. Das Halogenid $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ verhielt sich wie sein Mangan-Analogon. Mit **1** lieferte es in guter, mit **2** allerdings in sehr geringer Ausbeute den Komplex $[\text{PPN}][\text{ReFe}_2(\text{CO})_{12}]$ (**4b**). Auch das Anion von **4b** ist schon aus den Anfangsjahren der Clusterchemie bekannt [9,10]. Im Vergleich zu den beschriebenen Prozeduren zur Darstellung von **4a** und **b** sind die hier durchgeführten aber bequemer.

Ein neuartiger Clustertyp wurde in Form von $[\text{PPN}][\text{Fe}_2\text{NiCp}(\text{CO})_8]$ (**5**) aus **1** und $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ erhalten (**2** reagierte hier nicht). **5** fiel nach dem Umkristallisieren in 50% Ausbeute an, der Phosphanligand fand sich in dem Produkt $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ wieder. **5** zeigt im NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) ein Cp-Signal bei 5.10 und Phenyl-Multipletts bei 7.46 und 7.61 ppm; sein IR-Spektrum (THF) enthält die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2032st, 1967sst, 1941sst, 1925st, 1911m und 1757s cm^{-1} . Zur Bildung von **5** nehmen wir einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus an, wie er für Metallaustauschreaktionen nicht untypisch ist [11]. Indizien dafür ergeben sich aus der IR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs, die am Anfang eine Zwischenstufe anzeigt, welche ein Fe_3Ni -Cluster sein könnte.

Insgesamt blieben die Ergebnisse der vielen Umsetzungen von **1** und **2** mit Organo-Übergangsmetallreagenzien unbefriedigend, sehr zum Unterschied von den entsprechenden Umsetzungen mit Halogenverbindungen aus der fünften Hauptgruppe [5,6] oder der ersten und zweiten Nebengruppe [5,12].

Strukturanalysen

Von je einem der drei typischen Reaktionsprodukte **3**, **4** und **5** wurde eine Kristallstrukturanalyse in Angriff genommen. Details dazu finden sich im experimentellen Teil. Alle drei Verbindungen enthalten einen Dreikerncluster als Monoanion, dem ein PPN-Kation gegenübersteht (PPN = Bis-triphenylphosphan-iminium). Obwohl diese Kationen den größten Teil des Rechenaufwandes beanspruchten, ist die Strukturinformation über sie unerheblich. Alle Moleküldetails für sie sind normal, und die P–N–P-Winkel betragen in **3** 147.4(3)°, in **4a** 147.3(9)°, und in **5** 147.4(5)°.

Die Strukturbestimmung von **3** wurde zunächst in der Annahme durchgeführt, einen neuen Komplex in der Hand zu haben. Sie wird hier dennoch mitgeteilt, weil im Anion eine andere Ligandenverteilung vorliegt, als sie für [HNet₃][HFe₃(CO)₁₁] berichtet wurde [13]. Tabelle 1 nennt die wichtigsten Abstände und Winkel, Fig. 1 zeigt die Struktur des HFe₃(CO)₁₁-Anions, dessen verbrückender Hydridligand lokalisiert und verfeinert werden konnte.

Im Anion von **3** liegen drei Fe–Fe-Bindungen von üblicher Länge vor. Eine davon ist, wie erwartet, von dem Hydrid- und einem Carbonylliganden überbrückt. Sie ist aber nicht, wie oft bei Hydridverbrückungen üblich, länger, sondern kürzer als die anderen Fe–Fe-Bindungen (Fe(1)–Fe(2) 255.5 pm). Im Gegensatz zu dem von Dahl [13] beschriebenen HFe₃(CO)₁₁-Anion steht die verbrückende CO-Gruppe senkrecht zur Fe₃-Ebene, ist damit um ca. 30° mehr von dieser weggeneigt. Hierdurch ermöglicht rückt dann in **3** eine zweite CO-Gruppe (C(3)–O(3)) in eine dreifach verbrückende Position, die bei Dahl als terminal an Fe₃ beschrieben ist. Diese Unterschiede zwischen zwei Festkörperstrukturen desselben Anions sind wohl ein Ausdruck der hohen Ligandenbeweglichkeit in dreikernigen Carbonylclustern.

Die hier gefundene Struktur des Anions von **3** ist praktisch deckungsgleich mit der von Fe₃(CO)₁₁^{2–} (sowohl als AsPh₄[–] wie auch als NEt₄-Salz) [14]. Dies gilt

Tabelle 1

Atomabstände und Bindungswinkel in **3**

Bindung	Länge (pm)	Bindung	Länge (pm)	Winkel	Grad
Fe(1)–Fe(2)	255.5(1)	Fe(3)–C(3)	176.5(11)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	60.3(1)
Fe(1)–Fe(3)	261.3(1)	Fe(3)–C(31)	174.6(7)	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.9(1)
Fe(2)–Fe(3)	259.7(1)	Fe(3)–C(32)	175.2(8)	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	58.8(1)
Fe(1)–H(1)	138.9(42)	Fe(3)–C(33)	182.8(9)	Fe(1)–C(1)–O(1)	137.0(5)
Fe(2)–H(1)	167.6(48)	C(1)–O(1)	119.5(9)	Fe(2)–C(1)–O(1)	140.5(5)
Fe(1)–C(1)	197.1(7)	C(11)–O(11)	114.2(9)	Fe(1)–C(11)–O(11)	178.9(6)
Fe(1)–C(11)	177.1(7)	C(12)–O(12)	115.0(10)	Fe(1)–C(12)–O(12)	175.5(7)
Fe(1)–C(12)	178.5(8)	C(13)–O(13)	115.2(9)	Fe(1)–C(13)–O(13)	177.0(7)
Fe(1)–C(13)	176.4(7)	C(21)–O(21)	114.5(10)	Fe(2)–C(21)–O(21)	175.7(7)
Fe(1)–C(3)	226.6(15)	C(22)–O(22)	114.7(11)	Fe(2)–C(22)–O(22)	177.8(7)
Fe(2)–C(1)	194.4(7)	C(23)–O(23)	113.5(11)	Fe(2)–C(23)–O(23)	178.4(9)
Fe(2)–C(21)	178.0(8)	C(3)–O(3)	144.3(16)	Fe(1)–C(3)–O(3)	131.5(7)
Fe(2)–C(22)	175.4(9)	C(31)–O(31)	114.6(9)	Fe(2)–C(3)–O(3)	132.1(6)
Fe(2)–C(23)	175.1(8)	C(32)–O(32)	114.5(10)	Fe(3)–C(3)–O(3)	139.1(8)
Fe(2)–C(3)	226.8(11)	C(33)–O(33)	112.4(12)	Fe(3)–C(31)–O(31)	178.2(7)
				Fe(3)–C(32)–O(32)	177.3(7)
				Fe(3)–C(33)–O(33)	177.1(8)

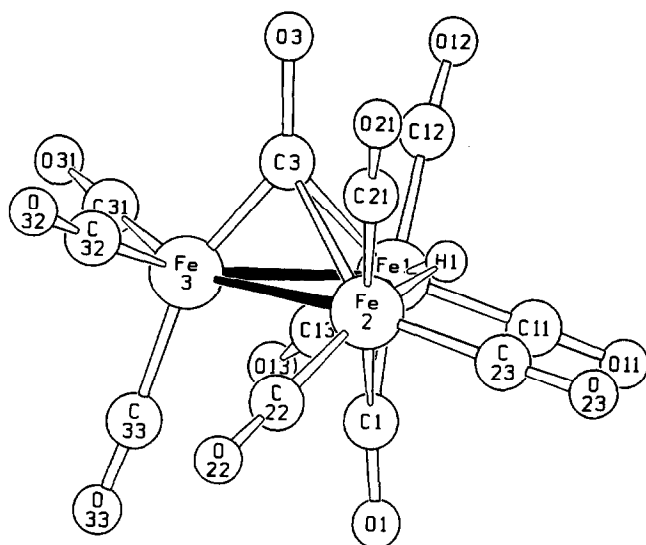


Fig. 1. Struktur des Anions von 3.

speziell für die Anordnung der unsymmetrisch dreifachverbrückenden CO-Gruppe. Wenn man aufgrund dieses Vergleichs die Ligandenanordnung um den Fe_3 -Kern als starr annimmt, dann ergibt sich, daß 3 ohne wesentliche Ligandenverschiebung durch Protonierung aus 1 hervorgeht. Und mit der gleichen Annahme wird verständlich, daß die Alkylierung von $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ Komplexe mit μ_3 -verbrückenden C-OR-Gruppen ergibt [15].

Für den MnFe_2 -Cluster 4a war schon aus seinen spektroskopischen Daten geschlossen worden, daß er ein strukturelles Analogon von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ist [7,16], also in Lösung stark fluktuierend und im festen Zustand doppelt CO-verbrückt ist. Da das Fehlordnungsproblem bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ eine befriedigende Bestimmung von dessen Struktur nicht zugelassen hat [17], hofften wir, mit einer Strukturbestimmung von 4a hier neue Informationen beisteuern zu können.

Diese Hoffnung trug. 4a zeigt das gleiche Fehlordnungsverhalten wie $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Wie in Fig. 2 angedeutet, liegen in den Kristallen von 4a die MnFe_2 -Dreiecke statistisch verteilt in zwei Orientierungen vor, die übereinandergelegt ein Sechseck von Metallatomen erzeugen. Infolge dieser Fehlordnung gelang es nicht, die

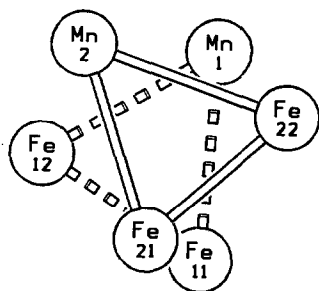


Fig. 2. Fehlordnung im Anion von 4a.

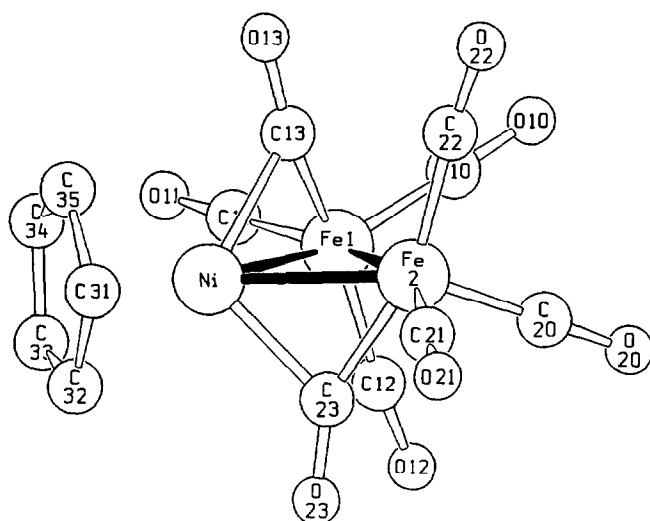


Fig. 3. Struktur des Anions von **5**.

Carbonylliganden von **4a** zuverlässig zu lokalisieren. So kann über eine mögliche CO-Verbrückung nichts gesagt werden, und die einzige signifikante Feststellung ist, daß die Metall–Metall-Abstände grob denjenigen in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entsprechen. Wie dort liegt ein Metallatom-Dreieck mit zwei längeren Kanten (273/285 pm bzw. 271/278 pm) und einer kürzeren Kante (247 bzw. 252 pm, Standardabweichung jeweils ca. 1 pm) vor. Dies läßt sich so interpretieren, daß an der Spitze der längeren Kanten das Manganatom sitzt und daß die Fe–Fe-Bindung doppelt CO-verbrückt ist. Die Lokalisierung und Verfeinerung der Atome des PPN-Kations waren jedoch unproblematisch und von der Fehlordnung nicht berührt.

Die Strukturbestimmung von **5** bestätigte die Konstitution dieses neuen Komplextyps. Auch **5** läßt sich durch isoelektronische Betrachtungen auf $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zurückführen. Wie Fig. 3 zeigt, reicht die Analogie so weit, daß wie in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Anion von **5** zwei CO-Brücken vorliegen, allerdings über zwei verschiedenen Metall–Metall-Bindungen. Tabelle 2 gibt Abstände und Winkel an.

Die Metallatome im Fe_2Ni -Cluster bilden angenähert ein gleichschenkliges Dreieck. Darin sind die beiden Fe–Ni-Bindungen CO-verbrückt und mit 246 bzw. 247 pm kürzer als die Fe–Fe-Bindung mit 262 pm. Wie in **3** stehen die CO-Brückenliganden praktisch senkrecht zur Fe_2Ni -Ebene. Die Elektronenabzählung ergibt, daß am Nickelatom Elektronenüberschuß und an den Eisenatomen Elektronenunterschluß herrscht. Dies macht die unsymmetrische Anordnung der CO-Brücken verständlich, die bezüglich der Eisenatome mehr terminalen Charakter haben. Auf diese Weise wirken sie gegenüber den Eisenatomen als stärkere Donoren als gegenüber dem Nickelatom.

Zwei Vergleichsverbindungen für **5** liegen in Form der Komplexe $\text{Fe}_2\text{NiCp}(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})$ (**6**) [18] und $[\text{Fe}_2\text{NiCp}(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{C}_2)]^-$ (**7**) [19] vor. In beiden steht jeweils ein Acetylen- bzw. Acetylid-Ligand anstelle von zwei CO-Gruppen in **5**. Bezüglich der Metall–Metall-Bindungslängen zeigt **6** (Fe–Ni 238 und 256 pm, Fe–Fe 261 pm) die gleiche Verteilung wie **5**, wenngleich mit sehr starker Schwankung der Fe–Ni-Abstände. In **7** dagegen sind zwar die Fe–Ni-Abstände

Tabelle 2

Atomabstände und Bindungswinkel in **5**

Bindung	Länge (pm)	Bindung	Länge (pm)	Winkel	Grad
Ni–Fe(1)	245.6(2)	Fe(1)–C(13)	181.5(12)	Fe(1)–C(10)–O(10)	177.9(11)
Ni–Fe(2)	247.4(2)	Fe(2)–C(20)	177.5(10)	Fe(1)–C(11)–O(11)	178.4(12)
Fe(1)–Fe(2)	261.9(2)	Fe(2)–C(21)	177.1(12)	Fe(1)–C(12)–O(12)	173.6(13)
Ni–C(13)	209.1(12)	Fe(2)–C(22)	180.7(13)	Fe(1)–C(13)–Ni	77.6(5)
Ni–C(23)	196.3(11)	Fe(2)–C(23)	182.9(11)	Fe(1)–C(13)–O(13)	155.1(10)
Ni–C(31)	213.0(7)	C(10)–O(10)	114.9(18)	Ni–C(13)–O(13)	124.5(8)
Ni–C(32)	213.5(8)	C(11)–O(11)	116.9(17)	Fe(2)–C(20)–O(20)	179.2(10)
Ni–C(33)	214.3(9)	C(12)–O(12)	114.9(18)	Fe(2)–C(21)–O(21)	177.8(10)
Ni–C(34)	214.9(7)	C(13)–O(13)	117.9(16)	Fe(2)–C(22)–O(22)	174.4(19)
Ni–C(35)	213.4(8)	C(20)–O(20)	115.0(13)	Fe(2)–C(23)–Ni	81.4(4)
Fe(1)–C(10)	175.4(11)	C(21)–O(21)	114.3(15)	Fe(2)–C(23)–O(23)	149.3(9)
Fe(1)–C(11)	174.9(13)	C(22)–O(22)	114.5(17)	Ni–C(23)–O(23)	128.1(8)
Fe(1)–C(12)	180.0(14)	C(23)–O(23)	118.8(14)		

(245 und 247 pm) denen in **5** sehr ähnlich, der Fe–Fe-Abstand (251 pm) ist dagegen deutlich kürzer als in **5**. Es soll nun untersucht werden, ob **6** und **7** auch durch direkte Umsetzung von **5** mit Alkinen zugänglich sind.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen den Trend der Reaktivitäten anionischer Eisencarbonyl: je höher die Nuclearität, desto geringer die Reaktivität. Dies zeigt sich hier in der geringeren Reaktionsbereitschaft von **2** im Vergleich zu **1**. Doch auch **1** ist weniger aggressiv als die gut untersuchten Reagenzien $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$. Die zweite wesentliche Erkenntnis ist die, daß die Fe_n -Gerüste der Ausgangscluster in keinem Falle stabil oder inert genug waren, um unverändert in den Reaktionsprodukten aufzutauchen. Stattdessen waren die isolierten Mehrkernkomplexe stets das Ergebnis von Cluster-Fragmentierungen.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben [5]. Die Ausgangsverbindungen, speziell **1** [20] und **2** [21], wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Bei allen Umsetzungen kam es kritisch darauf an, ob sie in heterogener Phase (typischerweise THF) oder in homogener Phase (typischerweise CH_2Cl_2) durchgeführt wurden. Auch mußten die Reinigungs- und Kristallisationsoperationen der stets salzartigen Reaktionsprodukte für jeden einzelnen Fall neu optimiert werden.

Darstellung von **3**

Exemplarisch wird eine Umsetzung mit Cp_2TiCl_2 beschrieben die **3** in guter Ausbeute erbrachte: 2.31 g (1.48 mmol) **1** wurden in 40 ml THF suspendiert, dann mit 0.370 g (1.48 mmol) TiCp_2Cl_2 versetzt und gerührt. Es wurden 150 mg (0.723 mmol) AgClO_4 zugegeben und die Lösung für 30 min im Ultraschallbad belassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 25 ml Essigsäureethylester extrahiert. Es blieb ein dunkelgrauer Niederschlag zurück, von dem abfiltriert wurde. Nachdem das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt worden war, wurde sein Rückstand mit 30 ml Diethylether extrahiert. Der verblei-

bende Rückstand wurde in heißem Methanol aufgenommen. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. kristallisierten daraus 427 mg (28%) **3** [22].

Darstellung von 4a

(a) aus **1** und $(\text{CO})_5\text{MnBr}$: Zu einer Lösung von 3.12 g (2.01 mmol) **1** wurden 0.550 g (2.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert, filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt (Rohausbeute: 1.75 g). Das trockene Rohprodukt wurde mit 40 ml Hexan extrahiert, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf 10 ml eingengt. Aus der Hexanphase wurden bei 4°C 22 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ erhalten. Das verbleibende Rohprodukt wurde in 30 ml warmem Acetonitril aufgenommen und auf 4°C abgekühlt, wobei ein Teil von **4a** auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde i. Vak. auf 5 ml eingengt und zur weiteren Kristallisation auf -30°C abgekühlt. Es wurden insgesamt 761 mg (36%) **4a** [7,16] als blauschwarze Kristalle erhalten.

(b) aus **2** und $(\text{CO})_5\text{MnBr}$: Eine Lösung von 1.65 g (0.991 mmol) **2** in 50 ml CH_2Cl_2 wurde mit 0.290 g (1.05 mmol) $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ versetzt und 7 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden nochmals 0.100 g (0.363 mmol) $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ zugegeben, da noch unumgesetztes **2** vorhanden war. Anschließend wurde noch 3 d weitergerührt. Die Lösung wurde über eine G4-Fritte filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert. Es wurde von einem dunklen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in warmem Acetonitril aufgenommen und langsam auf -35°C abgekühlt. Dabei fielen 210 mg (20%) **4a** an.

(c) aus **1** und $(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_4\text{MnBr}$: Eine Lösung von 1.51 g (0.973 mmol) **1** in 20 ml CH_2Cl_2 wurde mit 0.360 g (0.975 mmol) $(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_4\text{MnBr}$ versetzt und für 6 h bei 60°C unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert. Dabei blieb ein dunkler Rückstand zurück. Die blauviolette Lösung wurde über eine G4-Fritte filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Es wurde dreimal mit n-Pentan bis zur Farblosigkeit gewaschen. Die gelbe Pentanphase enthielt unumgesetztes $(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_4\text{MnBr}$ (IR). Der zur Trockne eingengte Essigester-Extrakt wurden in 20 ml Acetonitril aufgenommen und auf -35°C abgekühlt. Nach Kristallisation, Einengen und erneuter Kristallisation wurden 428 mg (42%) **4a** isoliert.

Darstellung von 4b

(a) aus **1** und $(\text{CO})_5\text{ReBr}$: 0.780 g (0.502 mmol) **1** wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 0.203 g (0.500 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und mittels einer G4-Fritte von einem hellbraunen Niederschlag $([\text{PPN}]\text{Br})$ und unumgesetztes **1**) abfiltriert. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, in ein Schlenkrohr überführt und mit n-Pentan überschichtet. Es fielen 245 mg (41%) **4b** als tiefrotes Pulver an, das bei 138°C , schmilzt. Ber.: C, 49.17; H, 2.58; N, 1.19. $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{NO}_{12}\text{P}_2\text{Re}$ (1171.6) gef.: C, 49.36; H, 2.64; N, 1.45%.

(b) Aus **2** und $(\text{CO})_5\text{ReBr}$: 0.88 g (0.52 mmol) **2** wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 0.21 g (0.52 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ versetzt und zuerst 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann für 3 d bei 60°C unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Essigsäureethylester extrahiert und über eine

Tabelle 3

Kristallographische Details

	3	4a	5
Molmasse	1015.2	1041.4	998.2
Farbe	rot	blauschwarz	grün
Kristall-Länge (mm)	0.55	0.60	0.50
-Breite (mm)	0.22	0.58	0.20
-Dicke (mm)	0.18	0.48	0.20
Raumgruppe	$P2_1/a$	$Cmca$	$P2_1/c$
Z	4	8	4
a (pm)	1549.5(3)	1799.7(8)	1811.2(2)
b (pm)	1643.7(4)	2770.3(1)	1612.9(2)
c (pm)	1812.7(3)	1889.6(1)	1560.5(4)
β (Grad)	100.18(2)	90	100.63(2)
V (nm ³)	4.544	9.421	4.480
$d_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	1.48	1.46	1.48
$d_{\text{gef.}}$ (g cm ⁻³)	1.47	1.47	1.50
μ (cm ⁻¹)	10.1	9.4	6.2
unabh. Reflexe ^a	7532	2425	3118
Variable	326	97	283
Restelektronen-	+1.4	+3.0	+0.8
dichten (10 ⁻⁶ e pm ⁻³)	-0.9	-1.0	-0.5
R (Einheitswichtung)	0.064	0.297	0.058

^a mit $I \geq 2\sigma(I)$.

G4-Fritte von einem dunklen Niederschlag, der unumgesetztes **2** enthielt, abfiltriert. Nachdem i. Vak. zur Trockne eingengt wurde, blieb ein rotes Öl zurück, das laut IR-Spektrum überwiegend aus unumgesetztem $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ bestand. Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung dieses Öls in einem Schlenkrohr mit Hexan wurden im Verlauf einer Woche 32 mg (3%) **4b** kristallisiert.

Darstellung von 5

3.26 g (2.10 mmol) **1** wurden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.893 g (2.10 mmol) $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ versetzt. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich von rot nach grünbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit insgesamt 40 ml Essigsäureethylester extrahiert und über eine G4-Fritte vom voluminösen, grauen Niederschlag abgetrennt. Nach Einengen des Extraktes i. Vak. (Rohausbeute: 2.54 g) wurde in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und abfiltriert. Bei Raumtemp. wurde die Lösung mit Methanol überschichtet. Über Nacht fielen 0.198 g (0.046 mmol) $(\text{CO})_4\text{FePPh}_3$ in Form gelber Kristalle an. Diese wurden abgetrennt, die Mutterlauge i. Vak. eingengt und auf -30°C abgekühlt. Dabei wurden innerhalb von 6 d insgesamt 1.049 g (50%) **5** als grünes Pulver vom Schmp. 147°C erhalten. Ber.: C, 58.96; H, 3.53; N, 1.40. $\text{C}_{49}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{NNiO}_8\text{P}_2$ (998.2) gef.: C, 58.55; H, 3.49; N, 1.38%.

Strukturanalysen [23]*

Kristalle von **3** in Form von dunkelroten Quadern wurden durch Überschichten einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung mit Methanol erhalten. Der Diffusionsprozeß wurde

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 4

Atomparameter von 3

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe(1)	0.1900(1)	0.2837(1)	0.8045(1)	0.0480(5)
Fe(2)	0.1701(1)	0.2343(1)	0.6689(1)	0.0501(5)
Fe(3)	0.3151(1)	0.2011(1)	0.7596(1)	0.0692(6)
C(1)	0.2171(4)	0.3362(4)	0.7135(3)	0.057(4)
O(1)	0.2385(3)	0.4022(3)	0.6957(3)	0.073(3)
C(11)	0.1101(4)	0.3608(4)	0.8045(3)	0.057(4)
O(11)	0.0595(3)	0.4112(3)	0.8044(3)	0.089(4)
C(12)	0.1472(5)	0.2232(4)	0.8714(4)	0.073(5)
O(12)	0.1174(5)	0.1888(4)	0.9161(3)	0.121(5)
C(13)	0.2803(5)	0.3303(4)	0.8620(4)	0.068(4)
O(13)	0.3367(3)	0.3629(4)	0.9007(3)	0.110(4)
C(21)	0.1215(5)	0.1381(5)	0.6427(4)	0.076(5)
O(21)	0.0872(4)	0.0785(4)	0.6220(4)	0.122(5)
C(22)	0.2345(5)	0.2386(5)	0.5985(4)	0.081(5)
O(22)	0.2747(5)	0.2397(5)	0.5512(3)	0.138(5)
C(23)	0.0764(6)	0.2872(5)	0.6262(5)	0.100(6)
O(23)	0.0150(5)	0.3216(5)	0.6002(5)	0.172(6)
C(3)	0.2155(6)	0.1546(9)	0.7704(5)	0.159(9)
O(3)	0.1844(5)	0.0774(4)	0.7934(4)	0.135(5)
C(31)	0.3778(5)	0.1755(5)	0.8462(4)	0.072(5)
O(31)	0.4186(4)	0.1565(4)	0.9026(3)	0.110(4)
C(32)	0.3482(4)	0.1228(5)	0.7052(4)	0.071(5)
O(32)	0.3677(4)	0.0695(4)	0.6709(4)	0.109(4)
C(33)	0.3879(6)	0.2811(5)	0.7365(5)	0.089(6)
O(33)	0.4352(5)	0.3279(4)	0.7222(5)	0.142(6)
H(1)	0.127(3)	0.258(3)	0.744(3)	0.09(1)
N	0.1677(3)	0.8044(3)	0.7446(2)	0.042(3)
P(1)	0.1824(1)	0.7994(1)	0.8326(1)	0.0367(8)
P(2)	0.1005(1)	0.8008(1)	0.6684(1)	0.0367(8)
C(42)	0.2174(2)	0.6368(2)	0.8198(2)	0.048(2)
C(43)	0.2286(2)	0.5567(2)	0.8450(2)	0.063(2)
C(44)	0.2149(2)	0.5366(2)	0.9168(2)	0.066(2)
C(45)	0.1901(2)	0.5965(2)	0.9633(2)	0.062(2)
C(46)	0.1788(2)	0.6766(2)	0.9382(2)	0.050(2)
C(41)	0.1925(2)	0.6968(2)	0.8663(2)	0.038(1)
C(52)	0.3238(2)	0.8403(2)	0.9425(2)	0.061(2)
C(53)	0.4032(2)	0.8791(2)	0.9693(2)	0.076(2)
C(54)	0.4425(2)	0.9277(2)	0.9216(2)	0.068(2)
C(55)	0.4024(2)	0.9376(2)	0.8469(2)	0.073(2)
C(56)	0.3230(2)	0.8988(2)	0.8200(2)	0.055(2)
C(51)	0.2837(2)	0.8502(2)	0.8678(2)	0.037(1)
C(62)	0.0208(2)	0.8074(2)	0.8763(2)	0.056(2)
C(63)	−0.0492(2)	0.8496(2)	0.8972(2)	0.072(2)
C(64)	−0.0408(2)	0.9321(2)	0.9151(2)	0.075(2)
C(65)	0.0377(2)	0.9725(2)	0.9119(2)	0.065(2)
C(66)	0.1077(2)	0.9304(2)	0.8911(2)	0.051(2)
C(61)	0.0993(2)	0.8479(2)	0.8732(2)	0.039(1)
C(72)	0.1032(2)	0.6729(2)	0.5693(2)	0.051(2)
C(73)	0.0933(2)	0.5913(2)	0.5483(2)	0.073(2)
C(74)	0.0610(2)	0.5355(2)	0.5944(2)	0.081(2)
C(75)	0.0382(2)	0.5613(2)	0.6619(2)	0.079(2)
C(76)	0.0479(2)	0.6429(2)	0.6829(2)	0.063(2)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(71)	0.0804(2)	0.6987(2)	0.6367(2)	0.040(1)
C(82)	0.2381(2)	0.8635(2)	0.6091(2)	0.052(2)
C(83)	0.2754(2)	0.9051(2)	0.5556(2)	0.073(2)
C(84)	0.2219(2)	0.9383(2)	0.4928(2)	0.085(2)
C(85)	0.1310(2)	0.9297(2)	0.4837(2)	0.081(2)
C(86)	0.0937(2)	0.8880(2)	0.5373(2)	0.061(2)
C(81)	0.1472(2)	0.8548(2)	0.6000(2)	0.040(1)
C(92)	-0.0077(2)	0.9212(2)	0.7051(2)	0.054(2)
C(93)	-0.0883(2)	0.9593(2)	0.7043(2)	0.062(2)
C(94)	-0.1654(2)	0.9220(2)	0.6687(2)	0.062(2)
C(95)	-0.1619(2)	0.8467(2)	0.6339(2)	0.077(2)
C(96)	-0.0811(2)	0.8085(2)	0.6346(2)	0.066(2)

durch Abkühlen der Lösung auf 4°C verlangsamt. Kristalle von **4a** wurden aus einer nicht gesättigten Acetonitrillösung durch Abkühlen erhalten. Zur Züchtung von Einkristallen von **5** wurde eine 3 cm hohe, konzentrierte Lösungsschicht von **5** in THF in einem Glasrohr von 12 mm Durchmesser mit 2 cm Isopropanol überschichtet. Es wurden einige Tropfen Benzol aufgetragen, dann mit 6 cm n-Pentan vorsichtig überschichtet und ca. 1 Monat ruhig stehengelassen.

Tabelle 5

Atomparameter von **4a**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(11)	0.2222(9)	0.5000(0)	0.3286(8)	0.068(4)
Mn(1)	0.1559(9)	0.5000(0)	0.1958(8)	0.079(4)
Fe(12)	0.0824(10)	0.5000(0)	0.3206(9)	0.084(5)
Fe(21)	0.1806(15)	0.5000(0)	0.3358(13)	0.125(8)
Fe(22)	0.2234(16)	0.5000(0)	0.2115(15)	0.163(9)
Mn(2)	0.0678(16)	0.5000(0)	0.2395(17)	0.172(10)
N	0.1704(19)	0.2500(0)	0.7500(0)	0.061(9)
P	0.1949(5)	0.2460(3)	0.6709(4)	0.058(2)
C(41)	0.1981(19)	0.1742(13)	0.5787(18)	0.079(10)
C(42)	0.1694(23)	0.1279(15)	0.5374(21)	0.098(12)
C(43)	0.1048(24)	0.1073(15)	0.5603(23)	0.100(13)
C(44)	0.0670(25)	0.1259(16)	0.6164(24)	0.106(14)
C(45)	0.0957(21)	0.1737(14)	0.6577(20)	0.085(1)
C(46)	0.1625(16)	0.1925(11)	0.6303(15)	0.055(8)
C(51)	0.1356(18)	0.2896(12)	0.5520(17)	0.072(9)
C(52)	0.1055(23)	0.3332(15)	0.5182(22)	0.100(13)
C(53)	0.1018(24)	0.3707(16)	0.5537(23)	0.103(13)
C(54)	0.1235(25)	0.3842(24)	0.6248(24)	0.109(14)
C(55)	0.1512(19)	0.3390(12)	0.6570(18)	0.072(9)
C(56)	0.1570(15)	0.2981(10)	0.6229(14)	0.045(7)
C(61)	0.3313(19)	0.2853(12)	0.6243(17)	0.068(9)
C(62)	0.4056(22)	0.2844(14)	0.6172(20)	0.091(11)
C(63)	0.4440(22)	0.2429(15)	0.6370(21)	0.09(12)
C(64)	0.4097(20)	0.2036(13)	0.6750(19)	0.080(10)
C(65)	0.3336(18)	0.2054(12)	0.6815(17)	0.063(8)
C(66)	0.2075(17)	0.2444(12)	0.6560(16)	0.062(8)

Tabelle 6

Atomparameter von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	0.2432(1)	0.1993(1)	0.1800(1)	0.0585(9)
Fe(2)	0.1956(1)	0.2845(1)	0.3020(1)	0.0507(8)
Ni	0.3244(1)	0.2274(1)	0.3212(1)	0.0558(8)
C(10)	0.1558(7)	0.1664(7)	0.1220(7)	0.068(7)
O(10)	0.0977(5)	0.1451(7)	0.0863(6)	0.110(7)
C(11)	0.3041(7)	0.1326(8)	0.1385(8)	0.077(8)
O(11)	0.3437(6)	0.0867(7)	0.1115(7)	0.130(8)
C(12)	0.2531(9)	0.2845(8)	0.1085(9)	0.10(1)
O(12)	0.2538(9)	0.3359(7)	0.0576(8)	0.17(1)
C(13)	0.2428(7)	0.1378(8)	0.2773(8)	0.075(8)
O(13)	0.2332(5)	0.0773(5)	0.3161(6)	0.089(6)
C(20)	0.1284(6)	0.3294(6)	0.2176(7)	0.058(6)
O(20)	0.0853(5)	0.3593(6)	0.1630(6)	0.102(6)
C(21)	0.1956(6)	0.3574(7)	0.3869(7)	0.064(7)
O(21)	0.1955(5)	0.4064(6)	0.4398(5)	0.102(7)
C(22)	0.1365(5)	0.2126(7)	0.3471(8)	0.077(8)
O(22)	0.0957(6)	0.1726(6)	0.3771(8)	0.133(8)
C(23)	0.2799(6)	0.3332(7)	0.2757(7)	0.060(7)
O(23)	0.3113(4)	0.3937(5)	0.2577(6)	0.090(6)
C(31)	0.3925(5)	0.2397(6)	0.4473(5)	0.090(4)
C(32)	0.4285(5)	0.2795(6)	0.3850(5)	0.092(4)
C(33)	0.4429(5)	0.2188(6)	0.3242(5)	0.101(4)
C(34)	0.4159(5)	0.1414(6)	0.3490(5)	0.104(4)
C(35)	0.3848(5)	0.1543(6)	0.4251(5)	0.099(4)
P(1)	0.1665(1)	0.8030(2)	0.3143(1)	0.040(1)
P(2)	0.3311(1)	0.8042(2)	0.3956(2)	0.041(1)
N	0.2550(4)	0.8051(5)	0.3290(4)	0.045(4)
C(42)	0.0593(3)	0.6785(3)	0.3180(4)	0.057(3)
C(43)	0.0335(3)	0.5971(3)	0.3065(4)	0.066(3)
C(44)	0.0795(3)	0.5357(3)	0.2817(4)	0.068(3)
C(45)	0.1515(3)	0.5558(3)	0.2683(4)	0.069(3)
C(46)	0.1773(3)	0.6372(3)	0.2798(4)	0.056(3)
C(41)	0.1312(3)	0.6986(3)	0.3046(4)	0.044(2)
C(52)	0.1129(3)	0.9381(3)	0.3905(3)	0.053(3)
C(53)	0.0917(3)	0.9808(3)	0.4598(3)	0.067(3)
C(54)	0.0860(3)	0.9390(3)	0.5365(3)	0.075(3)
C(55)	0.1016(3)	0.8543(3)	0.5440(3)	0.074(3)
C(56)	0.1229(3)	0.8115(3)	0.4748(3)	0.056(3)
C(51)	0.1285(3)	0.8534(3)	0.3980(3)	0.041(2)
C(62)	0.1789(3)	0.9059(4)	0.1767(4)	0.065(3)
C(63)	0.1527(3)	0.9435(4)	0.0963(4)	0.082(4)
C(64)	0.0795(3)	0.9290(4)	0.0527(4)	0.079(3)
C(65)	0.0324(3)	0.8768(4)	0.0895(4)	0.082(4)
C(66)	0.0585(3)	0.8391(4)	0.1698(4)	0.068(3)
C(61)	0.1318(3)	0.8537(4)	0.2134(4)	0.042(2)
C(72)	0.3187(3)	0.6424(4)	0.4451(4)	0.061(3)
C(73)	0.3411(3)	0.5597(4)	0.4554(4)	0.081(3)
C(74)	0.4101(3)	0.5351(4)	0.4363(4)	0.084(4)
C(75)	0.4568(3)	0.5933(4)	0.4069(4)	0.081(4)
C(76)	0.4344(3)	0.6760(4)	0.3966(4)	0.052(3)
C(71)	0.3653(3)	0.7005(4)	0.4157(4)	0.043(2)
C(82)	0.4633(3)	0.8909(4)	0.4022(3)	0.066(3)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(83)	0.5178(3)	0.9320(4)	0.3657(3)	0.074(3)
C(84)	0.5077(3)	0.9427(4)	0.2756(3)	0.071(3)
C(85)	0.4432(3)	0.9123(4)	0.2220(3)	0.068(3)
C(86)	0.3887(3)	0.8711(4)	0.2585(3)	0.052(3)
C(81)	0.3988(3)	0.8604(4)	0.3486(3)	0.044(2)
C(92)	0.3596(3)	0.8098(3)	0.5766(4)	0.063(3)
C(93)	0.3573(3)	0.8472(3)	0.6567(4)	0.077(3)
C(94)	0.3239(3)	0.9248(3)	0.6594(4)	0.070(3)
C(95)	0.2929(3)	0.9652(3)	0.5820(4)	0.069(3)
C(96)	0.2953(3)	0.9278(3)	0.5019(4)	0.056(3)
C(91)	0.3286(3)	0.8501(3)	0.4992(4)	0.043(2)

Datensätze wurden mit einem Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo- K_α (**3**, **4a**) bzw. Cu- K_α -Strahlung (**5**) im ω - 2θ -Modus (2θ -Bereiche: **3**, 2–42°; **4a**, 2–42°; **5**, 2–34°) aufgenommen und ohne Absorptionskorrektur verwendet. Die Schweratomlagen von **3** wurden aus der Pattersonsynthese ermittelt, die Lagen der Schweratome von **4a** und **5** wurden mit dem Direktmethodenprogramm des SHELX-86-Programmsystems [24] erhalten. Die Strukturen wurden durch Fouriermethoden gelöst und die Strukturmodelle mittels Differenzenfouriersynthesen auf Vollständigkeit geprüft; die Atomparameter wurden bis zur Konvergenz nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren bei Einheitswichtung aller Reflexe verfeinert. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden dabei für Atomlagen in den Anionen bzw. für die P- und N-Positionen in den PPN-Kationen verwendet. Der Cyclopentadienylring in **5** sowie die Phenylgruppen der PPN-Kationen wurden als geometrisch idealisierte, starre Körper behandelt. Für die H-Atome der Phenyl- bzw. Cyclopentadienylgruppen wurde der C–H-Abstand auf 96.0 pm festgelegt, und sie wurden jeweils mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor behandelt. Das hydridische H-Atom in **3** konnte ohne Fixierung auf einer bindungsgeometrisch realistischen Position lokalisiert werden. Die Abbildungen wurden mit dem Programm SCHAKAL [25] erstellt.

Die wesentlichen Kristallographischen Details sind in Tab. 3 zusammengefaßt, die Tabellen 4 bis 6 geben die Atomparameter wieder.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- 1 Vgl. J. Suades, F. Dahan und R. Mathieu, *Organometallics*, 7 (1988) 47.
- 2 Vgl. D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 97.
- 3 Vgl. M.P. Jensen, M. Sabat, D.H. Johnston, L.M. Jones und D.F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 279.
- 4 Vgl. K.H. Whitmire, *J. Coord. Chem.*, 17 (1988) 95.
- 5 W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1515.
- 6 W. Deck und H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

- 7 U. Anders und W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 291; C.G. Cooke und M.J. Mays, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 449.
- 8 C.P. Horwitz, U. Holt und D.F. Shriver, *Organometallics*, 4 (1985) 1117.
- 9 G.O. Evans, J.P. Hargaden und R.K. Sheline, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 186.
- 10 N. Flitcroft und J.M. Leach, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 367.
- 11 H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.*, 4 (1985) 253.
- 12 W. Deck und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 13 L.F. Dahl und J.F. Blount, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1373.
- 14 F. Yip-Kwailo, G. Longoni, P. Chini, L.D. Lower und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7691.
- 15 D.F. Shriver, D. Lehmann und D. Strobe, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1595.
- 16 A. Forster, B.F.G. Johnson, J. Lewis, T.W. Matheson, B.H. Robinson und W.G. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 1042.
- 17 C.H. Wei und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1351.
- 18 A. Marinetti, E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 335.
- 19 M.I. Bruce, J.R. Rodgers, M.R. Snow und F. Sin Wong, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 299.
- 20 W.A. Hodali und D.F. Shriver, *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 222.
- 21 K.H. Whitmire, J. Ross, C.B. Cooper und D.F. Shriver, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 66.
- 22 W.A. Hodali, C. Arcus und D.F. Shriver, *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 218.
- 23 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **3** und **5** können beim Fachinformationzentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55074, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 24 G.M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, 1986.
- 25 E. Keller, *SCHAKAL-86*, Universität Freiburg, 1986.