

# $(\text{CO})_{13}\text{Re}_3\text{COSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,

## ein neuartiger Typ eines metallorganischen Acyl-Komplexes mit dreibindigem Sauerstoff

$(\text{CO})_{13}\text{Re}_3\text{COSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,

A New Type of an Organometallic Acyl Complex with a Three-Coordinate Oxygen Atom

Paul Rustemeyer, Ernst Otto Fischer\*, Klaus Ackermann und Ulrich Schubert

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

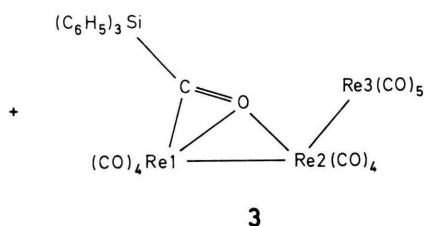
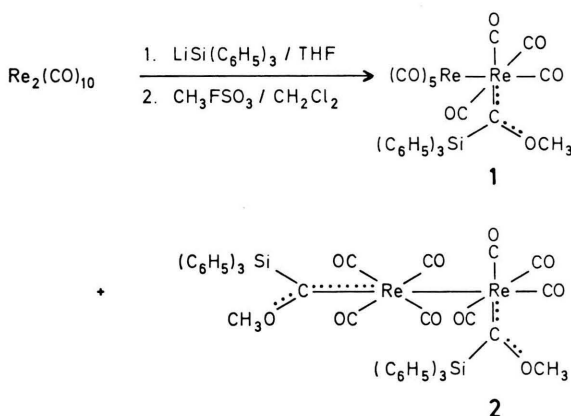
Z. Naturforsch. **37b**, 1279–1283 (1982); eingegangen am 17. Mai 1982

$\eta^2$ -Acyl Complex, Bridging Oxygen Atom, X-ray

The reaction of  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  with  $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  and subsequent alkylation by  $\text{CH}_3\text{FSO}_3$  yields – besides  $\text{eq}-(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**1**) and  $(\text{CO})_8\text{Re}^{\text{eq}}\text{Re}^{\text{ax}}-[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Re}_2$  (**2**) –  $(\text{CO})_{13}\text{Re}_3\text{COSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**3**) in small yields. In this trinuclear complex **3** Re1 and Re2 are bridged by a  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCO}$ -group, which is coordinated to Re1 as an  $\eta^2$ -acyl ligand and to Re2 through oxygen only. Reaction conditions, properties and spectroscopic data of the new compound as well as an X-ray structure of **3** are reported.

### Darstellung

Wird Dirheniumdecacarbonyl mit Triphenylsilyllithium silyliert und dann mit dem hochreaktiven Fluorsulfonsäuremethylester methyliert, so fällt bei der anschließenden chromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches neben dem orangefarbenen Hauptprodukt, äquatorialem Nona-carbonyl[triphenylsilyl(methoxy)carben]dirhenium (**1**) [1] und einem dunkelroten Dicarben-Komplex (**2**) [2] eine schnell wandernde gelbe Zone auf. Aus dieser konnte beim Einsatz großer Mengen  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ein weiteres Nebenprodukt **3** in Form von gelben Kristallen isoliert werden:



Die Struktur von **3** wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

### Röntgenstrukturanalyse von **3**

In  $\text{Re}_3(\text{CO})_{13}(\text{Ph}_3\text{SiCO})$  **3** (siehe Abb.) sind die drei Re-Atome mit Re–Re-Abständen von 308,8(1) bzw. 308,5(1) pm und einem Re–Re–Re-Winkel von *ca.* 129° aneinander gebunden. Zwei der Re-Atome werden durch einen Triphenylsilylacyl-Rest überbrückt, der an Re1 über Kohlenstoff- und Sauerstoffatom als  $\eta^2$ -Ligand, an Re2 jedoch über das Sauerstoffatom allein koordiniert ist. Das Sauerstoffatom O14 bildet also eine Brücke zwischen Re1 und Re2. Re1 und Re2 tragen jeweils vier CO-Gruppen, Re2 noch einen  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Rest (mit Re3 als Zentralatom) als zusätzliche Liganden. Dadurch erhält Re1 eine verzerrt oktaedrische, Re2 dagegen eine verzerrt pentagonal bipyramidale Umgebung. Die Verzerrung äußert sich fast ausschließlich in den Bindungswinkeln innerhalb der jeweiligen „Äquatorebene“. Die „axialen“ Positionen werden an beiden Re-Atomen von CO-Liganden eingenommen. Durch die Sauerstoff-Überbrückung sind die Ko-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. O. Fischer.

ordinationspolyeder von Re2 und Re3 parallel zueinander fixiert, so daß die beiden Äquatorebenen annähernd koplanar und die beiden CO-Re-CO-Achsen annähernd parallel zueinander sind. Das Silizium-Atom liegt 13 pm über der Äquatorebene von Re1; die Acyl-Ebene O14, C14, Si schließt mit dieser Ebene einen Winkel von  $20,4^\circ$  ein. Die  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit (Re3) liegt nahezu unverzerrt vor und ist im Kristall so orientiert, daß ihre CO-Liganden mit den Liganden an Re2 auf Lücke stehen.

Es liegen zahlreiche Strukturuntersuchungen vor, die fließende Übergänge von  $\eta^1$ -gebundenen Acyl-

Liganden über beginnende [3] und sich verstärkende [4, 5] Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung bis zu echter  $\eta^2$ -Koordination [6, 7] belegen. Zur letzteren Gruppe ist auch **3** zu rechnen, wie die etwa gleich langen Re1-C14-(246(3) pm) und Re1-O14-Abstände (233(3) pm) belegen. In **3** liegt jedoch ein erstes strukturell gesichertes Beispiel dafür vor, daß das Acyl-Sauerstoffatom eines  $\eta^2$ -gebundenen Acyl-liganden (O14) an ein weiteres Metall (Re2) koordiniert sein kann, wobei der Re2-O14-C14-Bindungswinkel  $166(2)^\circ$  beträgt. Die unterschiedlichen Re1-O14-(233(3) pm) und Re2-O14-Abstände

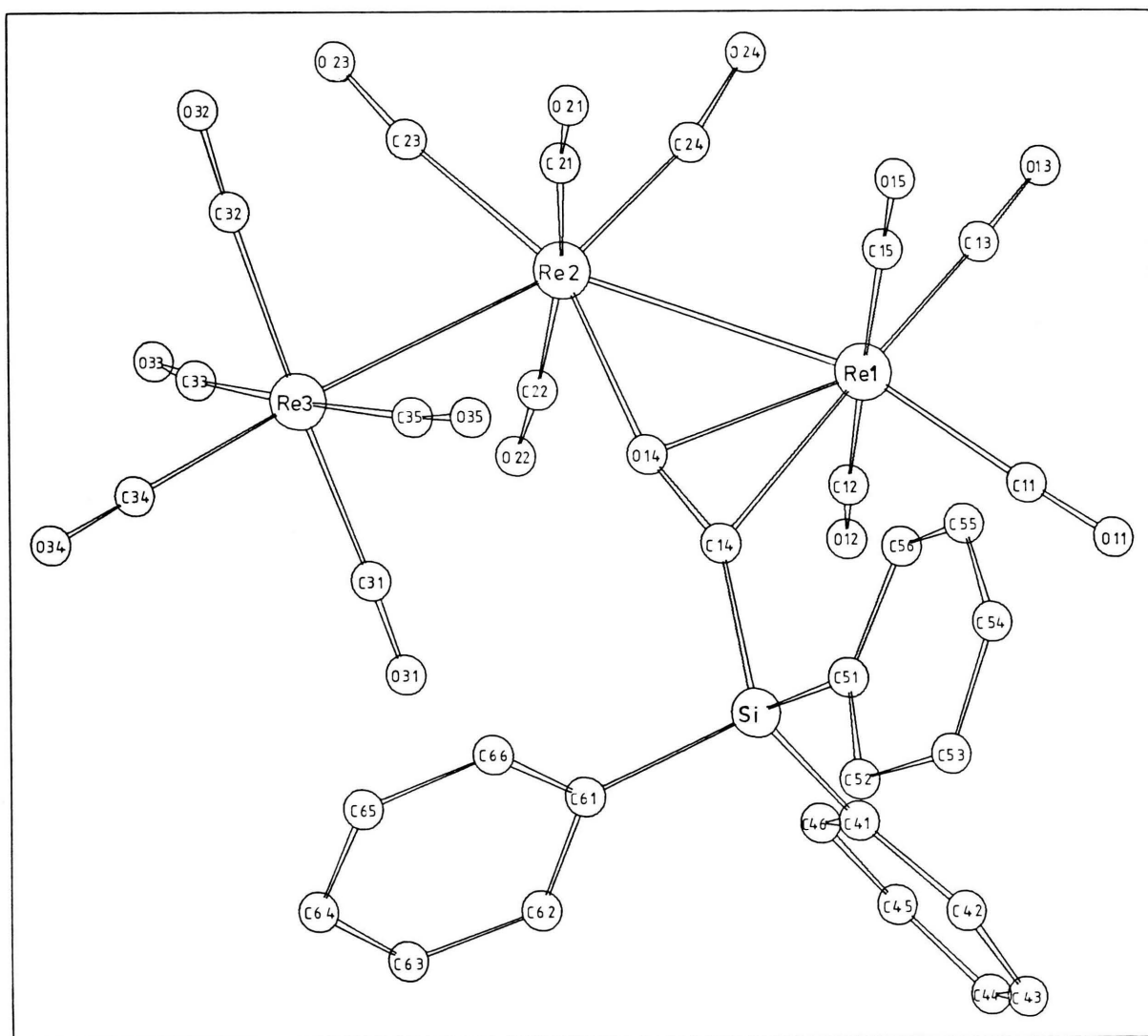


Abb. 1. Ansicht von **3**. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

(213(3) pm) ergeben sich aus der unterschiedlichen Art der Bindung ( $\eta^2$  an Re1,  $\eta^1$  an Re2). Als weitere Besonderheit fällt bei **3** im Vergleich zu anderen  $\eta^2$ -Acyl-Komplexen der kleine Re1–C14–Si-Winkel von 134(1)° auf (bzw. der große O14–C14–Si-Winkel von 155(2)°). Entsprechende Winkel bei anderen  $\eta^2$ -Acyl-Komplexen betragen *ca.* 155–175° (bzw. O–C–R 110–125°). Der Grund für diese Winkeldeformation dürfte in der Größe des Ph<sub>3</sub>Si-Restes zu suchen sein, für den eine symmetrische Stellung zwischen den Ligandensphären von Re1 und Re2 sterisch am günstigsten sein dürfte.

### Spektroskopische Befunde

Das  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster im IR-Spektrum von **3** ist typisch für einen mehrkernigen Carbonyl-Komplex (Tab. III). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ausschließlich ein Multiplett für Phenylprotonen, und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum finden sich neben drei C<sub>CO</sub>-Resonanzen die typischen Signale einer Triphenylsilyl-Gruppe.

Die Aussage der Röntgenstrukturanalyse, daß das Silicium an ein Kohlenstoffatom, und nicht an ein Sauerstoffatom gebunden ist, wird durch das IR-Spektrum von **3** im Bereich von 4000–400 cm<sup>−1</sup> bestätigt: Die Banden von Bindungen, an denen Silicium-Atome beteiligt sind, treten etwa fünfmal intensiver auf als die der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen [8]. Im Spektrum von **3** finden sich – ebenso wie beim Triphenylsilylcarben-Komplex **1** – für die Si–C<sub>aromat</sub>-Schwingung bei 1435 und 1120 cm<sup>−1</sup> im Bereich der Si–C-Bindungen von 900 bis 700 cm<sup>−1</sup> [9] zwei Absorptionen bei 710 und 735 cm<sup>−1</sup>. Diese Bereiche sind in den Spektren des Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> und des äquatorialen Nonacarbonyl-[*n*-butyl(methoxy)carben]dirheniums\* bandenfrei. In **3** finden sich keine Absorptionen im Bereich der Si–O-Schwingungen von 1020 bis 1090 cm<sup>−1</sup> [10]. Diese Befunde zeigen, daß in **3** die Triphenylsilylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Das Massenspektrum von **3** ist mit dreizehn sukzessiven CO-Abspaltungen und einem intensiven Peak für die SiPh<sub>3</sub>-Gruppe in Einklang mit den röntgenographischen Ergebnissen.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

#### Darstellung und Isolierung von **3**

Zu einer Lösung von 20 g (30 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in 800 ml THF wird bei −60 °C unter kräftigem Rühren die äquimolare Menge Triphenylsilyllithium, gelöst in 100 ml THF, zugetropft. Die sich rasch dunkelrot färbende Lösung wird noch zwei Stunden bei −20 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der rotbraune, ölige Rückstand in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen. Zur Methylierung wird auf −60 °C abgekühlt, dann tropft man eine Lösung von 4 ml Fluorsulfonsäuremethylester in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu; die Reaktionslösung hellt sich hierbei etwas auf. Nach halbstündiger Reaktionszeit bei −30 °C wird das überschüssige FCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mit 2 ml Methanol zerstört, und die Reaktionsmischung unter Argon bei 4000 U/min zentrifugiert. Zur weiteren Reinigung wird der Überstand durch eine 3 cm hoch mit Kieselgel beschickte, kühlbare D3-Fritte filtriert und im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Nachdem man den roten Rückstand mehrmals mit je 500 ml Pentan extrahiert hat, werden die vereinigten Extrakte zur Chromatographie auf eine Kieselgelsäule ( $\varnothing$  = 5 cm, l = 50 cm) aufgegeben und bei −20 °C mit Pentan eluiert. Als schnellste Komponente des Produktgemisches wandert hierbei eine farblose Zone mit nicht umgesetztem Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, gefolgt von einer hellgelben Zone mit dem Komplex **3**. Rotes **1** und dunkelrotes **2** laufen wesentlich langsamer. Die gelbe Zone mit **3** wird aufgefangen und am Vakuum zur Trockne gebracht. Zweckmäßigerweise werden die gelben Fraktionen mehrerer Ansätze – entsprechend 60 g Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> – gesammelt und dann in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 1:1 bei −10 °C gelöst. Beim extrem langsamen Abkühlen dieser Lösung (2 l Ethanol als Wärmeballast, verschlossenes Dewargefäß zur Isolierung gegen festes CO<sub>2</sub>) kristallisiert **3** in mehrere mm langen, durchsichtigen gelben Prismen, Schmp. 114 °C, Ausbeute *ca.* 2 g (2% bez. auf 90 mmol Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>15</sub>O<sub>14</sub>SiRe<sub>3</sub> (1210,02)

Ber. C 31,76 H 1,25 Si 2,32,

Gef. C 32,11 H 1,58 Si 2,30.

#### Röntgenstrukturanalyse von **3**

Kristalldaten: C<sub>32</sub>H<sub>15</sub>O<sub>14</sub>Re<sub>3</sub>Si, M = 1210,0, monoklin C 2/c, *a* = 2380,0(8), *b* = 2154,8(5), *c* = 1772,7(6) pm,  $\beta$  = 122,85(2), *V* = 7637 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 8, *d*<sub>ber.</sub> = 2,10 g/cm<sup>3</sup> (−20 °C).

Bestimmung der Zellkonstanten und Intensitätsmessungen erfolgten bei −20 °C auf einem Syntex P21-Diffraktometer (Mo–K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 71,069 pm, Graphit-Monochromator, 5968 unabhängige Reflexe,

\* IR  $\nu(\text{CO})$  in Hexan: 2104 w, 2046 s, 2019 m, 2001 vs, 1994 s, 1957 s, 1952 s. <sup>1</sup>H-NMR in D<sub>6</sub>-Aceton: 4,28 (s, 3), 3,27 (t, 2), 1,67 (m, 4), 1,2 (t, 3).  
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Re<sub>2</sub> Ber. C 24,86 H 1,67 O 22,07 Re 51,38,  
Gef. C 25,02 H 1,85 O 22,16 Re 51,50.

$2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ). Die Meßdaten wurden Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur unterworfen. Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (MULTAN, Syntex-XTL) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung (Schweratome anisotrop, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome teilweise isotrop) der Nichtwasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen

Tab. I. Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Re 1	0,15042(5)	0,04721(4)	0,21261(6)
Re 2	0,10074(4)	—0,08651(4)	0,18466(6)
Re 3	0,17994(5)	—0,20422(4)	0,27692(7)
C 11	0,211(1)	0,121(1)	0,266(2)
O 11	0,241(1)	0,159(1)	0,291(1)
C 12	0,169(1)	0,040(1)	0,113(2)
O 12	0,175(1)	0,039(1)	0,058(1)
C 13	0,075(1)	0,099(1)	0,135(2)
O 13	0,031(1)	0,128(1)	0,086(1)
C 14	0,248(1)	—0,017(1)	0,310(2)
O 14	0,198(1)	—0,049(1)	0,264(2)
C 15	0,127(1)	0,056(1)	0,306(1)
O 15	0,111(1)	0,062(1)	0,351(2)
C 21	0,085(1)	—0,086(1)	0,286(2)
O 21	0,078(1)	—0,083(1)	0,343(1)
C 22	0,122(1)	—0,097(1)	0,087(2)
O 22	0,136(1)	—0,108(1)	0,042(1)
C 23	0,031(1)	—0,155(1)	0,128(2)
O 23	—0,009(1)	—0,187(1)	0,096(1)
C 24	0,029(1)	—0,029(1)	0,113(2)
O 24	—0,020(1)	—0,004(1)	0,068(1)
C 31	0,244(1)	—0,172(1)	0,244(2)
O 31	0,278(1)	—0,157(1)	0,228(1)
C 32	0,109(1)	—0,235(2)	0,298(2)
O 32	0,070(1)	—0,248(1)	0,310(1)
C 33	0,135(1)	—0,250(2)	0,147(2)
O 33	0,111(1)	—0,269(1)	0,090(1)
C 34	0,238(2)	—0,278(1)	0,345(2)
O 34	0,270(1)	—0,315(1)	0,388(1)
C 35	0,219(1)	—0,153(1)	0,393(2)
O 35	0,236(1)	—0,127(1)	0,454(1)
Si	0,3382(3)	—0,0015(3)	0,3828(4)
C 41	0,365(1)	0,044(1)	0,322(2)
C 42	0,412(1)	0,092(1)	0,357(2)
C 43	0,434(1)	0,120(1)	0,310(2)
C 44	0,407(1)	0,103(1)	0,217(2)
C 45	0,359(1)	0,061(1)	0,177(2)
C 46	0,340(1)	0,027(1)	0,230(2)
C 51	0,353(1)	0,040(1)	0,486(2)
C 52	0,415(2)	0,045(2)	0,558(3)
C 53	0,426(3)	0,085(2)	0,635(4)
C 54	0,371(2)	0,105(2)	0,631(3)
C 55	0,312(2)	0,092(2)	0,564(3)
C 56	0,301(2)	0,063(1)	0,491(2)
C 61	0,382(1)	—0,077(1)	0,418(2)
C 62	0,417(1)	—0,097(1)	0,377(2)
C 63	0,442(2)	—0,156(1)	0,392(2)
C 64	0,437(1)	—0,196(1)	0,445(2)
C 65	0,407(1)	—0,176(1)	0,487(2)
C 66	0,380(1)	—0,118(1)	0,471(2)

Tab. II. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad).

Re 1–Re 2	308,8(1)	Re 2–O 14	213(3)
Re 1–C 11	202(3)	Re 2–C 21	202(3)
Re 1–C 12	205(3)	Re 2–C 22	207(3)
Re 1–C 13	193(3)	Re 2–C 23	205(3)
Re 1–C 14	246(3)	Re 2–C 24	195(3)
Re 1–O 14	233(3)	Re 2–Re 3	308,5(1)
Re 1–C 15	204(3)	Re 3–C 31	205(3)
C 14–O 14	124(4)	Re 3–C 32	205(4)
C 14–Si	185(3)	Re 3–C 33	220(3)
Si –C 41	184(3)	Re 3–C 34	204(3)
Si –C 51	190(3)	Re 3–C 35	207(3)
Si –C 61	188(3)		
C 11–Re 1–Re 2	160,4(9)	O 14–Re 2–C 21	94,3(11)
C 12–Re 1–Re 2	92,1(8)	O 14–Re 2–C 22	85,3(10)
C 13–Re 1–Re 2	108,6(8)	O 14–Re 2–C 23	155,6(10)
C 14–Re 1–Re 2	73,4(6)	O 14–Re 2–C 24	117,1(11)
O 14–Re 1–Re 2	43,6(7)	C 21–Re 2–C 22	172,3(11)
C 15–Re 1–Re 2	88,3(8)	C 21–Re 2–C 23	86,9(11)
C 11–Re 1–C 12	91,6(11)	C 21–Re 2–C 24	93,9(12)
C 11–Re 1–C 13	90,8(12)	C 22–Re 2–C 23	90,3(11)
C 11–Re 1–C 14	87,3(11)	C 22–Re 2–C 24	93,2(11)
C 11–Re 1–O 14	117,3(11)	C 23–Re 2–C 24	87,0(11)
C 11–Re 1–C 15	89,2(12)	C 31–Re 3–Re 2	84,4(8)
C 12–Re 1–C 13	88,7(11)	C 32–Re 3–Re 2	92,0(10)
C 12–Re 1–C 14	90,3(10)	C 33–Re 3–Re 2	90,4(9)
C 12–Re 1–O 14	89,0(10)	C 34–Re 3–Re 2	175,6(9)
C 12–Re 1–C 15	176,5(11)	C 35–Re 3–Re 2	84,2(9)
C 13–Re 1–C 14	177,8(11)	C 31–Re 3–C 32	174,9(12)
C 13–Re 1–O 14	152,0(11)	C 31–Re 3–C 33	82,6(12)
C 13–Re 1–C 15	88,0(12)	C 31–Re 3–C 34	93,9(12)
C 14–Re 1–O 14	29,9(9)	C 31–Re 3–C 35	95,5(12)
C 14–Re 1–C 15	93,1(10)	C 32–Re 3–C 33	93,7(13)
O 14–Re 2–Re 1	48,9(7)	C 32–Re 3–C 34	90,0(13)
C 21–Re 2–Re 1	95,7(8)	C 32–Re 3–C 35	87,8(13)
C 22–Re 2–Re 1	89,9(7)	C 33–Re 3–C 34	93,4(13)
C 23–Re 2–Re 1	155,2(8)	C 33–Re 3–C 35	174,4(13)
C 24–Re 2–Re 1	68,2(9)	C 34–Re 3–C 35	92,0(13)
Re 1–Re 2–Re 3	128,98(4)	Re 1–C 14–Si	134,2(14)
O 14–Re 2–Re 3	80,2(7)	Re 1–C 14–O 14	69,4(17)
C 21–Re 2–Re 3	82,9(8)	Si –C 14–O 14	155(2)
C 22–Re 2–Re 3	89,4(7)	Re 1–O 14–Re 2	87,5(10)
C 23–Re 2–Re 3	75,8(8)	Re 1–O 14–C 14	81(2)
C 24–Re 2–Re 3	162,7(9)	Re 2–O 14–C 14	166(2)

Tab. III. Spektroskopische Daten des (CO)<sub>13</sub>Re<sub>3</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CO (**3**).

IR $\nu(\text{CO})$ Absorptionen in Hexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 3 : 1, 1 mm CaF <sub>2</sub> -Küvette					
2128 w	2100 s	2057 m	2023 vs	2000 s	
1962 s	1981 s				
IR Gesamtbereich, KBr					
3050 w	1890	–2150 vs	1435 s	1120 s	735 s
710 s	710 s	590 vs	550 w	530 w	510 s
490 s	450 s	390 s	350 w		
<sup>1</sup> H-NMR in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (als intern. Standard rel. 5,40 ppm): 7,4 (M)					
<sup>13</sup> C-NMR in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (als intern. Standard rel. 54,16 ppm):					
$\delta_{\text{CO}}$ :	193,72	188,99	184,29		
$\delta_{\text{C}_{\text{PH}}}$ :	137,10	133,20	130,76	128,65	

Matrix (Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen  $R = 0,074$  und  $R_w = 0,080$  für  $4757 F_o \geq 3,92 \sigma(F_o)$ . In Tab. I sind die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome, in Tab. II wichtige Abstände und Winkel wiedergegeben. Temperaturfaktoren, Positionen der Wasserstoffatome, sowie eine Liste der Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-

Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50205, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums und Herrn J. Riede für die Diffraktometer-Messung. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Untersuchungen mit einer wertvollen Sachbeihilfe.

- 
- [1] E. O. Fischer und P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **225**, 265 (1982).
- [2] E. O. Fischer und P. Rustemeyer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 627 (1982).
- [3] W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters und L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **182**, C46 (1979).
- [4] E. Camora Guzman, G. Wilkinson, J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter und M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1978**, 465.
- [5] U. Franke und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **165**, 329 (1979).
- [6] a) G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 2297;  
b) G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1946.
- [7] a) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer und C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5393 (1980);  
b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, S. H. Vollmer, C. S. Day, V. W. Day und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2206 (1981);  
c) M. R. Churchill und H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **21**, 226 (1982);  
d) K. Sünkel, K. Schlöter, W. Beck, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] N. Wright und M. J. Hurster, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 803 (1947).
- [9] C. N. R. Rao, *Chemical Application of IR-Spectra*; New York, London 1963.
- [10] L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*; Darmstadt 1966.