

- [5] a) X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* **1997**, 276, 923; b) J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 161.
- [6] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 500.
- [7] J. F. Diaz, K. J. Balkus, Jr., F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 61.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [9] a) S. Dai, Y. S. Shin, C. E. Barnes, L. M. Toth, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2521; b) S. Dai, Y. S. Shin, C. E. Barnes, L. M. Toth, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5521.
- [10] Siehe z. B.: a) G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1812; b) K. J. Shea, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 166; c) K. Mosbach, *Trends Biochem. Sci.* **1994**, 19, 9; d) J. Steinke, D. C. Sherrington, I. R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 123, 81; e) P. A. Brady, J. M. Sanders, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 327; f) *Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers* (Hrsg.: R. A. Bartsch, M. Maeda), ACS, Washington, DC, **1998**.
- [11] W. Kuchen, J. Schram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1695.
- [12] Die Oberflächenprägung von anorganischen und organischen Molekülen auf amorphen, flachen Siliciumdioxidoberflächen und auf organischen Polymeroberflächen wurde schon früher durchgeführt: a) G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1089; b) K. J. Shea, T. K. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1091; c) K. Y. Yu, K. Tsukagoshi, M. Maeda, M. Takagi, *Anal. Sci.* **1992**, 8, 701.
- [13] Kleinwinkel-Röntgenstreuungsexperimente an den mesoporösen Proben wurden an der SAXS User Facility des Oak Ridge National Laboratory durchgeführt.
- [14] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. B. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [15] a) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 114; b) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda, M. Takagi, T. Miyajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 3095; c) V. A. Kabanov, A. A. Efendiev, D. D. Oruiev, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 24, 259; d) H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, *J. Polym. Sci.* **1977**, 15, 3023.
- [16] a) A. M. Klonkowski, C. W. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 129, 101; b) G. De, M. Epifani, A. Liccoulli, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 201, 250.
- [17] Verwendet wurde eine Version von Allingers MMP2 von J. J. Gajewski und K. E. Gilbert. Dieses Programm ist erhältlich bei Serena Software, P.O. Box 3076, Bloomington, IN 47402-3076, USA.
- [18] Methanol wurde gewählt, um die Prägungsbeschichtung mit $[\text{Cu}(\text{aapts})_2\text{Solv}_2]^{2+}$ durchzuführen, wohingegen Wasser als Lösungsmittel für die Prägungsbeschichtung mit $[\text{Cu}(\text{apts})_2\text{Solv}_{6-x}]^{2+}$ eingesetzt wurde. Wasser wurde in diesem Fall gewählt, weil die Stabilitätskonstante des Komplexes von Cu^{2+} mit apts in Methanol sehr klein ist. Zum Vorgehen bei der Beschichtung aus MeOH-Lösung siehe: H. Ince, S. Akman, U. Koklu, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 560. Zum Vorgehen bei der Beschichtung aus H_2O -Lösung siehe: C. H. Chiang, H. Ishida, J. Koenig, *J. Colloid Inter. Sci.* **1980**, 74, 396.
- [19] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, **1968**.
- [20] A. Baker, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 98.
- [21] a) G. S. Carajal, D. E. Leyden, G. R. Quiting, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1776; b) A. Yoshino, H. Okabayashi, I. Shimizu, C. J. O'Connor, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 672.
- [22] *Pure Appl. Chem.* **1972**, 29, 619.
- [23] Der größte Anstieg von K_d für Cu^{2+} durch Prägungsbeschichtung auf kommerziellem amorphen Siliciumdioxid beträgt 1.54, ein Wert, der sehr viel geringer ist als der beste mit einer geordneten mesoporen Oberfläche erhaltene.
- [24] Wir haben auch Sorbentien für die selektive Adsorption von Zn^{2+} und Hg^{2+} entwickelt, die mit Abdrücken von $[\text{Zn}(\text{aapts})_2]^{2+}$ und $[\text{Hg}(\text{aapts})_2]^{2+}$ geprägt wurden. Die Adsorptionskapazitäten dieser beiden Sorbentien wurden durch die Oberflächenprägung erhöht. Im Falle des Zn^{2+} -geprägten Sorbents wurde eine hundertprozentige Adsorption von Zn^{2+} aus 10 mL einer 10^{-3} M Lösung durch 0.1 g des Sorbents beobachtet. Die Selektivität des mit $[\text{Zn}(\text{aapts})_2]^{2+}$ geprägten Sorbents wurde im $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ -System überprüft. Der k' -Wert beträgt 3.3.

Pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium(III)-Komplexe mit P,O-Koordination: neuartige Insertion von tcne und tcnq in eine C-H-Bindung**

Yasuhiro Yamamoto,* Xiao-Hong Han, Ken-ichiro Sugawara und Saho Nishimura

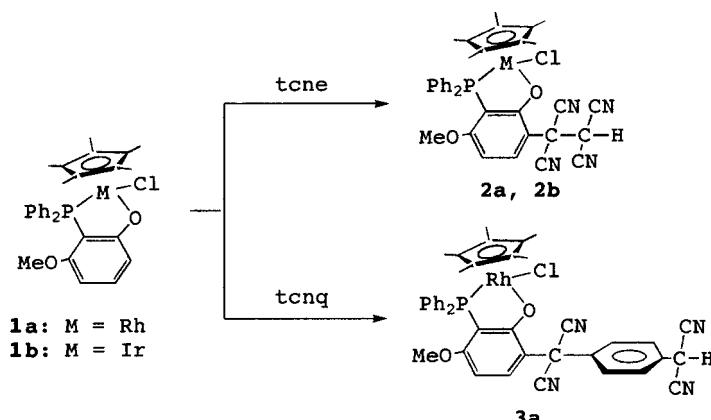
Tetracyanethylen (tcne) bildet aufgrund seiner hohen Elektrophilie eine Vielzahl von Charge-Transfer- und metallorganischen Komplexen.^[1] Es findet breite Anwendung als Vorstufe für organische Magnete auf Tetracyanethylenbasis.^[2] Die Reaktionen von tcne mit Metall-Acetylid-, Metall-Hydrid- oder Metall- η^1 -Dienyl-Komplexen weisen charakteristische Eigenschaften auf: 1) die Insertion in M-C-^[3a,b] und M-H-Bindungen unter Bildung von Cyan(dicyanmethyl)keteniminato-Komplexen;^[3c-e] 2) die [2+2]-Addition an Acetylidgruppen unter Bildung von Cyclobuten-Metallkomplexen;^[4] 3) die [4+2]- oder [3+2]-Addition an Diene unter Bildung von Cyclohexen- bzw. Cyclopentan-Metallkomplexen;^[5] 4) die α,β -Addition von Dicyanmethylen-Fragmenten, die durch Spaltung der Doppelbindung von tcne erhalten wurden, an eine Acetylidgruppe.^[6] In allen Fällen außer dem ersten ist tcne gegenüber stark aktivierten ungesättigten Gruppen der Liganden reaktiv.

Kürzlich teilten wir mit, daß eine der *ortho*-Methoxygruppen in (2,6-Dimethoxyphenyl)diphenylphosphan (MDMPP) in der Reaktion mit Bis[dichloro(η^6 -aren)ruthenium(II)] oder Bis[dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)] unter Bildung von $[(\eta^6\text{-aren})\text{RuCl}(\text{MDMPP-}P,\text{O})]^{[7a,b]}$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\text{MDMPP-}P,\text{O})]^{[8]}$ demethyliert wird ($\text{MDMPP-}P,\text{O} = \text{PPh}_2(2\text{-O-}6\text{-MeOC}_6\text{H}_3)$, ein P,O-chelatbildendes Phosphan). Diese Komplexe reagieren mit Lewis-Basen (L) in Gegenwart von PF_6^- zu den korrespondierenden kationischen Komplexen $[(\eta^6\text{-aren})\text{Ru}(\text{MDMPP-}P,\text{O})(\text{L})]\text{-}[\text{PF}_6]^{[7c]}$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{MDMPP-}P,\text{O})(\text{L})]\text{-}[\text{PF}_6]^{[8]}$. Während der Untersuchungen zu Wechselwirkungen dieser Komplexe mit kleinen Molekülen wie Olefinen und Alkinen stellten wir fest, daß tcne durch Reaktion mit den Rhodium(II)- oder Iridium(III)-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\text{MDMPP-}P,\text{O})]$ (**1a**: M = Rh,^[8] **1b**: M = Ir^[9]) in eine schwach aktivierte C-H-Bindung des substituierten Phenylringes des Phosphanliganden eingeschoben wird. Diese Reaktivität von tcne ist überraschend.

Gab man tcne bei Raumtemperatur zu **1a** oder **1b** in CH_2Cl_2 (Schema 1), so wurde die Lösung braun oder gelb. In jedem Fall wurde ein 1:1-Addukt isoliert, welches durch Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrometrie als **2a** (m/z 709 [M^+], orangebraun) bzw. **2b** (m/z 798 [M^+], gelb; siehe *Experimentelles*) identifiziert wurde. Im IR-Spektrum von **2a**

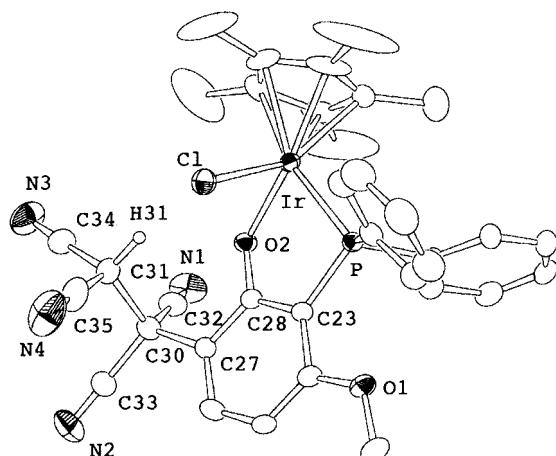
[*] Prof. Dr. Y. Yamamoto, X.-H. Han, K. Sugawara, S. Nishimura
Department of Chemistry, Faculty of Science
Toho University
Miyama, Funabashi, Chiba, 274-8510 (Japan)
Fax: (+81) 474-75-1855
E-mail: yamamoto@chem.sci.toho-u.ac.jp

[**] Wir danken Herrn Professor Shigetoshi Takahashi und Frau Fumie Takei vom Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, für die Messung der FAB-Massenspektren.

Schema 1. Reaktionen der Komplexe **1** mit tcne oder tcnq.

tritt bei 2250 cm^{-1} eine sehr schwache $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung auf, welche bei höherer Energie als die des freien tcne (2207 cm^{-1}) und des π -gebundenen tcne ($2170\text{--}2235\text{ cm}^{-1}$) liegt.^[1] Für **2b** wurde jedoch kein IR-Signal beobachtet, da Banden in der ν_{CN} -Region sehr schwach sind. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** wurden drei charakteristische Signale bei $\delta = 1.50, 3.50$ und 6.40 den $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)$ -, den Methoxy- bzw. den $\text{HC}(\text{CN})_2$ -Protonen zugeordnet.

Die Struktur von **2b** wurde durch Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1) bestimmt. Das tcne-Moleköl wurde in die der Ir-O- σ -Bindung benachbarten C-H-Bindung inseriert. Die

Abbildung 1. ORTEP-Diagramm der Struktur von **2b** mit thermischen Ellipsoiden für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (siehe Tabelle 1).

C30-C31-Bindungslänge von $1.592(7)\text{ \AA}$ liegt im Bereich einer gewöhnlichen C-C-Einfachbindung (Tabelle 1). Die $\text{CH}(\text{CN})_2$ - und $\text{C}(\text{CN})_2\text{R}$ -Gruppen nehmen eine gestaffelte Konformation ein (Torsionswinkel C27-C30-C31-C34 $168.8(5)^\circ$, C27-C30-C31-C35 $-67.1(6)^\circ$). Die Cl-H31- und Cl-C31-Abstände betragen 2.78 bzw. 3.63 \AA . Dies weist auf sehr schwache Wechselwirkungen hin.

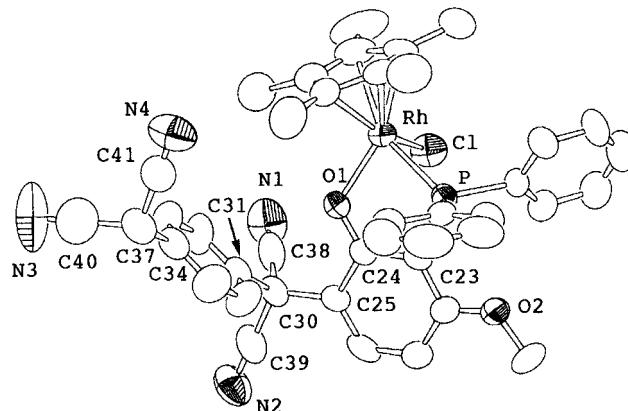
Diese Ergebnisse veranlaßen uns, die Reaktion mit 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (tcnq) zu untersuchen. Der Komplex **1a** reagiert bereitwillig mit tcnq unter Bildung orange-farbener Kristalle, die aufgrund von Elementaranalyse und FAB-Massenspektrum ($m/z 785 [M^+]$; siehe *Experimentelles*)

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **2b**.

Ir-Cl	2.411(2)	Ir-P	2.311(1)
Ir-O2	2.096(3)	O1-C24	1.352(6)
O2-C28	1.311(6)	C27-C30	1.517(7)
C30-C31	1.592(7)	C30-C32	1.494(8)
C32-N1	1.116(7)	C30-C33	1.489(8)
C33-N2	1.127(7)	C31-C34	1.452(8)
C34-N3	1.134(8)	C31-C35	1.450(9)
C35-N4	1.125(9)		
Cl-Ir-P	89.99(5)	Cl-Ir-O2	80.88(10)
P-Ir-O2	81.56(9)	Ir-P-C23	99.7(2)
Ir-O2-C28	117.9(3)	O2-C28-C23	122.3(4)
P-C23-C28	113.4(3)	C27-C30-C31	110.1(4)
C27-C30-C32	112.0(5)	C31-C30-C33	108.7(5)
C32-C30-C33	107.0(5)	C30-C31-C34	112.9(5)
C30-C31-C35	110.1(5)	C34-C31-C35	110.6(5)

als das 1:1-Addukt **3a** (Schema 1) formuliert wurden. Das IR-Spektrum von **3a** zeigt eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2247 cm^{-1} , welche um 20 cm^{-1} höher liegt als die des freien tcnq. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte drei charakteristische Signale bei $\delta = 1.35$ (d), 3.44 (s) und 5.08 (s) für die Cp^* -, die Methoxy- bzw. die $\text{HC}(\text{CN})_2$ -Protonen. Diese chemischen Verschiebungen waren infolge der stark elektronenziehenden $\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe im Vergleich zu denen von **2** tieffeldverschoben. Das Signal des *para*-Protons ist ein AB-Typ-Quartett. Dies weist auf eine Aromatisierung der Chinongruppe hin.

Die Kristallstrukturanalyse von **3a** bestätigte die Umwandlung des Chinonringes in einen aromatischen Ring durch Insertion von tcnq in die C-H-Bindung (Abbildung 2).

Abbildung 2. ORTEP-Diagramm der Struktur von **3a** mit thermischen Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (siehe Tabelle 2).

Die sperrige $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CN})_2\text{H}$ -Gruppe weist entsprechend der sterischen Abstoßung zwischen den beiden Gruppen in die entgegengesetzte Richtung zum Cl-Liganden. Die C30-C31- und C34-C37-Bindungslängen betragen $1.54(1)$ bzw. $1.56(1)\text{ \AA}$, was mit C-C-Einfachbindungen in Einklang ist (Tabelle 2). Die $\text{C}30(\text{CN})_2\text{R}$ - und $\text{C}37(\text{CN})_2\text{H}$ -Gruppen nehmen ähnlich wie bei **2a** eine gestaffelte Konformation ein.

Die Komplexe **1a** und **1b** wurden mit mäßig elektronenziehenden Olefinen wie Fumarsäurenitril und Dimethylfumarat in Methanol bei Raumtemperatur oder unter Rückfluß umgesetzt. Man erhielt die Ausgangsverbindungen quantitativ zurück.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3a**.

Rh-Cl	2.393(2)	Rh-P	2.306(3)
Rh-O1	2.085(7)	C25-C30	1.54(1)
C30-C31	1.54(1)	C34-C37	1.56(2)
C30-C38	1.49(2)	C38-N1	1.18(2)
C30-C39	1.48(2)	C39-N2	1.14(1)
C37-C40	1.53(2)	C40-N3	1.12(2)
C7-C41	1.47(2)	C41-N4	1.13(2)
Cl-Rh-P	85.0(1)	Cl-Rh-O1	86.3(2)
P-Rh-O1	82.1(2)	Rh-P-C23	99.3(3)
Rh-O1-C24	118.5(6)	O1-C24-C23	122.3(9)
P-C23-C24	113.3(7)	C25-C30-C31	112.1(8)
C25-C30-C38	108.6(8)	C25-C30-C39	110.2(9)
C31-C30-C38	112.4(9)	C31-C30-C39	107.1(8)
C38-C30-C39	106.3(9)	C34-C37-C40	111(1)
C40-C37-C41	109(1)		

Unseres Wissens sind die hier vorgestellten Reaktionen die ersten Insertionsreaktionen von tcne und tcnq in eine C-H-Bindung an einem aromatischen Ring. Sie repräsentieren damit eine neuartige C-H-Bindungsaktivierung durch metallorganische Komplexe in Verbindung mit einer Insertion von stark elektronenziehenden Cyanolefinen.

Experimentelles

2a: Zu einer Lösung von **1a** (53.2 mg, 0.092 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei Raumtemperatur tcne (13 mg, 0.10 mmol) gegeben. Nach 4 h entfernte man das Lösungsmittel, wusch den zurückbleibenden Feststoff mit Diethylether und kristallisierte ihn aus CH_2Cl_2 und Diethylether. Man erhielt orangebraune Kristalle von **2a** (43.2 mg, 66.3%). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$); UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 392, 329 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50$ (d, $J(\text{P},\text{H}) = 5.0 \text{ Hz}$, Cp^*), 3.48 (s, OMe), 5.27 (s, CH_2Cl_2), 6.36 (s, CH), ca. 6.06 und 7.3–8.0 (m, Ar-H); $^{31}\text{P-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.2$ (d, $J(\text{Rh},\text{P}) = 142.7 \text{ Hz}$); FAB-MS: $m/z: 709$ [M^+], 673 [$M^+ - \text{Cl}$]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{PClIr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 54.46, H 4.19, N 7.06; gef.: C 54.87, H 4.08, N 6.84.

2b: Gelbe Kristalle von **2b** (41.4 mg, 42.9%) erhielt man aus **1b** (80 mg, 0.121 mmol) und tene (21.8 mg, 0.170 mmol) auf ähnliche Weise wie **2a**. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53$ (s, Cp^*), 3.50 (s, OMe), 5.24 (s, CH_2Cl_2), 6.31 (s, $\text{HC}(\text{CN})_2$), ca. 6.13 und 7.2–7.9 (m, Ar-H); $^{31}\text{P-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.2$ (s); FAB-MS: $m/z: 798$ [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{PClIr}$: C 52.66, H 3.91, N 7.02; gef.: C 52.98, H 3.84, N 7.00. Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{PClIr}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 12.123(5)$, $b = 14.314(7)$, $c = 20.407(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.34(2)^\circ$, $V = 3525(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.504 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.028$ und $Rw = 0.037$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$] für 4487 Reflexe [$I > 3.0\sigma(I)$] mit 397 Variablen. Die Struktur wurde durch Patterson-Methoden (DIRDIF92) gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methoden (teXsan-Programm) verfeinert.^[10]

3a: Orangefarbene Kristalle von **3a** (28 mg, 32%) erhielt man aus **1a** (60 mg, 0.103 mmol) und tcnq (25 mg, 0.13 mol) auf ähnliche Weise wie **2a**. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$); UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 398, 330 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (d, $J(\text{P},\text{H}) = 3.0 \text{ Hz}$, Cp^*), 3.44 (s, OMe), 5.08 (s, CH), 7.51 (AB-q, $J = 10.0 \text{ Hz}$), ca. 6.00 und 7.3–8.0 (m, Ar-H); $^{31}\text{P-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.4$ (d, $J(\text{Rh},\text{P}) = 150.0 \text{ Hz}$); FAB-MS: $m/z: 785$ [M^+], 750 [$M^+ - \text{Cl}$]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_2\text{PClIr}$: C 62.73, H 4.49, N 7.14; gef.: C 62.55, H 4.55, N 7.29. Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_2\text{PClIr}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 13.70(1)$, $b = 19.076(7)$, $c = 15.965(10) \text{ \AA}$, $\beta = 101.31(6)^\circ$, $V = 4092(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.274 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.055$ und $Rw = 0.080$ für 2961 Reflexe [$I > 4.0\sigma(I)$] mit 451 Variablen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (DIRDIF92) gelöst und durch Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methoden (teXsan-Programm) verfeinert.^[10]

Eingegangen am 14. September 1998,
veränderte Fassung am 15. Januar 1999 [Z12409]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1242–1244

Stichwörter: C-H-Aktivierung • Insertionen • Iridium • Olefine • Rhodium

- [1] Siehe z. B.: A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 959, zit. Lit.
- [2] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 120, 27; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1026; c) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. Chittipeddi, A. J. Epstein, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769; d) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Commun.* **1998**, 1319, zit. Lit.; e) M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 5718; f) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; g) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] a) M. H. Chisholm, L. A. Rankel, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2177; b) Y. Toda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 54; c) J. S. Ricci, J. A. Ibers, M. S. Fraser, W. H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3489; d) J. S. Ricci, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2391; e) M. S. Fraser, G. F. Everitt, W. H. Baddley, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, 404.
- [4] a) P. Hong, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 363; b) A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, C13; c) M. I. Bruce, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Swincer, *Organometallics* **1985**, 4, 494.
- [5] a) G.-H. Lee, S.-M. Peng, G.-M. Yang, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *Organometallics* **1989**, 8, 1106; b) G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1513.
- [6] a) M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow, A. G. Swincer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 271; b) M. I. Bruce, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Swincer, *Organometallics* **1985**, 4, 501; c) Y. Yamamoto, R. Satoh, T. Tanase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 307.
- [7] a) Y. Yamamoto, R. Sato, M. Ohshima, F. Matsuo, C. Sudoh, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, C68; b) Y. Yamamoto, R. Sato, F. Matsuo, C. Sudoh, T. Igoshi, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2329; c) Y. Yamamoto, T. Tanase, C. Sudoh, T. Turuta, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 569, 29.
- [8] X.-H. Han, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 157.
- [9] Y. Yamamoto, S. Nishimura, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) teXsan: Kristallstrukturanalyse-Programmpaket, Molecular Structure Corporation (**1985** und **1992**). b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-103207 (**2b**) und CCDC-103208 (**3a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).