

Notizen / Notes

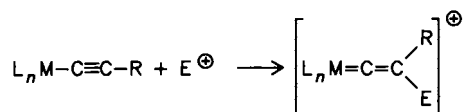
Metallorganische Lewis-Säuren, XXXIX¹⁾ σ, π -Ethinid-verbrückte Rhenium-Eisencarbonyle $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CR)-Fe(CO)_2Cp]^+BF_4^-$ (R = Me, Ph)Peter M. Fritz, Kurt Polborn²⁾, Manfred Steimann²⁾ und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. November 1988

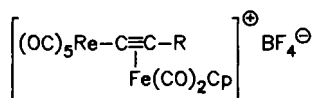
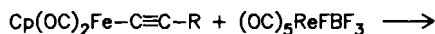
Key Words: σ, π -Ethyne bridge / Iron carbonyls / Rhenium carbonyls**Organometallic Lewis Acids, XXXIX¹⁾. – σ, π -Ethyne Bridged Rhenium Iron Carbonyls $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CR)-Fe(CO)_2Cp]^+BF_4^-$ (R = Me, Ph)**

The addition of $Re(CO)_5^+$ [as $Re(CO)_5F_3BF_3$] to $Cp(OC)_2Fe-C\equiv C-R$ (R = Me, Ph) gives under electrophilic substitution of $Fe(CO)_2Cp^+$ by $Re(CO)_5^+$ the σ, π -ethyne bridged title complexes **1** of which the phenylethyne compound **1a** has been characterized by X-ray structural analysis.

Die Alkylierung und Protonierung von σ -Ethinidometall-Komplexen führt im allgemeinen zu kationischen Metallvinylidenen³⁾.



Der Isolobal-Beziehung⁴⁾ $R^+ \leftrightarrow Re(CO)_5^+$ folgend sollten bei der Umsetzung von Metallacetylen mit der metallorganischen Lewis-Säure⁵⁾ $(OC)_5ReF_3BF_3$; metallierte Vinylidene $[L_nM=C=C(R)-Re(CO)_5]^+$ entstehen. Wir fanden, daß sich $(OC)_5Re^+$ an $Cp(OC)_2Fe-C\equiv C-R$ addieren läßt. Die Kristallstrukturanalyse ergab jedoch, daß den 1:1-Addukten die – zum Metallvinyliden isomere – Struktur eines σ, π -Ethinid-verbrückten Komplexes **1** zukommt.

**1a:** R = Ph**1b:** R = Me

Die ausschließliche Bildung von **1** legt einen intramolekularen Reaktionsverlauf nahe; sie erinnert an die Organoborierung von Metallacetylen⁶⁾. Eine analoge σ, π -Ummetallierung erfolgt bei der Umsetzung von $Cp(Ph_3P)_2RuCl$ oder $Cp(OC)_2FeCl$ mit Kupferacetylen⁷⁾. Bei der Protonierung von $Cp(OC)_2W-C\equiv CPh$ bildet sich ein σ, π -Phenylethinid-verbrückter Komplex mit einem η^2-HC_2Ph -Liganden⁸⁾. In diesem Zusammenhang sei auch die be-

obachtete Ummetallierung bei der Reaktion von $[Ag(C\equiv CPh)_2]^-$ mit der Lewis-Säure Ph_3PAu^+ zu $[Au(C\equiv CPh)_2]^-$ erwähnt⁹⁾.

Ein zu **1** ähnlicher σ, π -verbrückter Ethinid-Komplex, $(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CH)Re(CO)_5$, entsteht bei der Reaktion von $(OC)_5ReF_3BF_3$ mit $Me_3SiC\equiv CH$ ¹⁰⁾. In mehrkernigen Komplexen werden verschiedenartige Ethinid-Brücken gefunden^{3b,11)}. Eine elektrophile Substitution von $Cp(OC)_2Fe^+$ durch $(OC)_5Re^+$ fanden wir erstmals bei der Umsetzung von $[Cp(OC)_2Fe]_2Se$ mit $(OC)_5ReF_3BF_3$ ¹²⁾.

Struktur von **1a** im Kristall

1a besteht aus einem gewinkelten Rhenaphenylethinid mit einer unsymmetrischen, π -gebundenen $Cp(CO)_2Fe$ -Gruppe (Abb. 1, Tab. 1 und 2). Die Alkin-C–C-Bindung in **1a** ist mit 124 pm ähnlich lang wie in $(OC)_3Fe(\mu-C\equiv CPh)(\mu-PPh_2)Fe(CO)_2L$ (L = CO, PPh_3)¹³⁾ und in $[ClCu(\mu-C\equiv CPh)Fe(CO)_2Cp]_2$ ¹⁴⁾. Im Unterschied zu diesen σ, π -Ethinid-verbrückten Eisen-Komplexen mit einer unterstützenden PPh_2 -Brücke^{13,14)} liegt in **1a** ein *cis*-gebogenes Alkin vor (Torsionswinkel $Re2-C28-C29-C35$ ca. 0°). Die $Re-C$ -Bindungslänge in **1a** entspricht der in $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ (214 pm)¹⁵⁾. Der $Re-C_\alpha$ -Abstand ist länger als im Vinyliden-Komplex $Cp(CO)_2Re=C=CR_2$ (190 pm)¹⁶⁾; er ist gleich lang wie in Carben-Komplexen des Typs $(CO)_5Re_2=C(OR)R'$ (209 pm)¹⁷⁾. $Re-C(sp^3)$ -Einfachbindungen sind typischerweise 230 pm lang¹⁸⁾. Die beiden

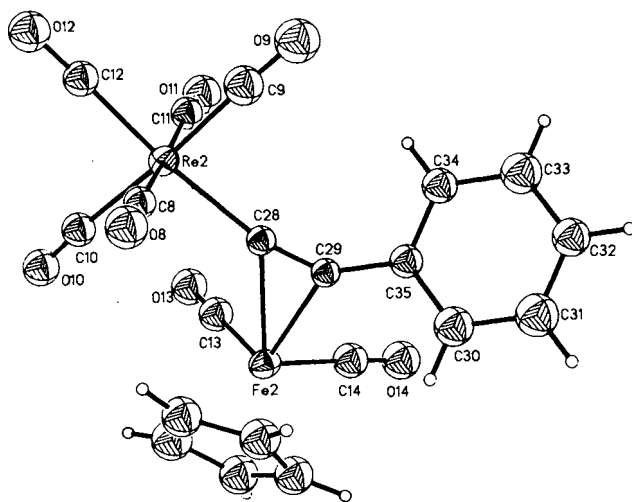


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **1a**

	x	y	z	U
Re(1)	8882(1)	3288(1)	6540(1)	78(1)*
Fe(1)	11294(3)	5330(3)	6448(1)	73(2)*
C(1)	8198(22)	4306(23)	6943(10)	93(9)
O(1)	7927(19)	4959(20)	7175(8)	139(9)
C(2)	7828(29)	3610(29)	6068(12)	115(12)
O(2)	7204(25)	3858(25)	5796(11)	179(12)
C(3)	8595(25)	2330(27)	6124(11)	109(11)
C(20)	10043(22)	1823(23)	5892(10)	148(11)
C(4)	8076(33)	2040(34)	6736(14)	127(14)
O(4)	7595(18)	1321(19)	6829(8)	136(8)
C(5)	9987(19)	2918(20)	7026(9)	71(8)
O(5)	10540(25)	2738(26)	7306(11)	162(12)
C(6)	11673(23)	3911(25)	6323(10)	184(12)
O(6)	11922(20)	3090(23)	6246(9)	127(9)
C(7)	8749(22)	5770(23)	5927(10)	87(9)
O(7)	12085(17)	6037(18)	5620(7)	125(8)
C(15)	9675(19)	4617(21)	6293(9)	65(8)
C(16)	9826(21)	5439(22)	6069(9)	76(8)
C(17)	9816(14)	7282(17)	5760(6)	105(10)
C(18)	9446	8030	5435	144(15)
C(19)	8787	7695	5069	136(13)
C(20)	8148	6201	5127	143(13)
C(21)	8868	5864	5352	126(12)
C(22)	9527	6199	5718	80(8)
C(23)	11802(18)	6846(15)	6737(7)	114(11)
C(24)	10830	6570	6902	97(10)
C(25)	10938	5557	7125	101(10)
C(26)	11976	5207	7099	133(13)
C(27)	12510	6860	6860	123(12)
Re(2)	4010(1)	731(1)	6597(1)	71(1)*
Fe(2)	5926(3)	-1667(3)	6207(2)	76(2)*
O(8)	5133(23)	1177(23)	7057(10)	82(9)
O(9)	5743(16)	1502(17)	7300(7)	118(7)
C(9)	4167(26)	2002(29)	6213(12)	110(12)
O(9)	4299(19)	2694(23)	6565(9)	144(9)
C(10)	3746(20)	-570(21)	6792(9)	67(8)
O(10)	3539(15)	-1376(17)	7126(7)	97(6)
C(11)	2935(22)	367(23)	6149(10)	87(9)
O(11)	2291(20)	135(20)	5869(9)	138(9)
C(12)	3026(23)	1559(24)	6957(10)	86(9)
O(12)	2527(17)	2039(18)	7190(8)	111(7)
C(13)	4596(26)	-2047(25)	6141(11)	97(10)
O(13)	3741(16)	-2306(17)	6117(7)	115(7)
C(14)	6090(25)	-1938(25)	5628(12)	100(11)
O(14)	6200(19)	-2087(20)	5257(9)	132(9)
C(28)	5153(18)	20(19)	6229(8)	61(7)
C(29)	5858(19)	-48(20)	5968(8)	65(7)
C(30)	7584(16)	221(14)	5605(6)	101(10)
C(31)	8148	759	5287	107(10)
C(32)	7670	1542	5205	107(11)
C(33)	6627	1786	5041	141(14)
C(34)	6063	1249	5359	100(10)
C(35)	6542	466	5640	86(9)
C(36)	6058(15)	-2544(18)	6800(8)	123(12)
C(37)	6680	-2990	6468	125(12)
C(38)	7454	-2222	6378	117(11)
C(39)	7311	-1302	6654	109(11)
C(40)	6448	-1501	6915	104(11)
B(1)	5036(11)	-5557(12)	6849(5)	161(21)
F(1)	5407(16)	-4933(15)	7191(6)	190(10)
F(2)	4656(16)	-4943(16)	6504(6)	168(9)
F(3)	4284(15)	-6188(17)	6993(7)	230(13)
F(4)	5795(15)	-6178(16)	6706(6)	187(10)
B(2)	9561(15)	4641(15)	8245(7)	55(7)
F(5)	8848(19)	4310(21)	8376(9)	226(13)
F(6)	10337(21)	4561(23)	8549(9)	258(15)
F(7)	9565(23)	5582(20)	8133(10)	262(16)
F(8)	9890(22)	4106(22)	7922(9)	248(14)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Fe-C-Abstände in **1a** [230(2) und 213(2)pm; Mittel aus den beiden unabhängigen Molekülen] sind signifikant verschieden und deuten eine wohl mehr durch sterische Gründe bedingte Verschiebung in Richtung Vinyliden-Struktur an. Vergleichbare Bindungsverhältnisse wurden in $(C_5H_4Me)Zr(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CPh)_2Zr(C_5H_4Me)^{23}$ und $(COD)Ir(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CSiMe_3)_2Ir(COD)^{24}$ gefunden. Allerdings sind dort die Bindungsabstände zwischen dem Metall-Atom und dem η^2 -gebundenen Alkin nur wenig verschieden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herr Prof. J. P. Selegue, University of Kentucky, und Herrn Prof. Dr. H. Werner, Universität Würzburg, danken wir für wertvolle Hinweise, Herrn Dr. U. Nagel, München, für Diskussionen.

Experimenteller Teil

$(OC)_5ReBF_3^{19}$ und $Cp(OC)_2Fe-C\equiv CR$ (R = Me, Ph)^{20,21} wurden wie beschrieben dargestellt. Die Umsetzungen wurden unter N_2 in Schlenk-Rohren durchgeführt.

$[(OC)_5Re-C\equiv C(Ph)Fe(CO)_2Cp]^+ BF_4^-$ (**1a**): Eine Suspension von 360 mg (0.9 mmol) $(CO)_5ReBF_3$ in 10 ml Methylenchlorid

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°] von **1a**

Re(1)-C(1)	198.4(29)	Re(1)-C(2)	192.5(36)	Re(1)-C(3)	197.7(33)
Re(1)-C(4)	197.3(43)	Re(1)-C(5)	201.1(25)	Re(1)-C(15)	209.6(26)
Fe(1)-C(6)	186.7(31)	Fe(1)-C(7)	170.6(30)	Fe(1)-C(15)	229.2(26)
Fe(1)-C(16)	214.6(27)	Fe(1)-C(23)	214.7(20)	Fe(1)-C(24)	214.8(21)
Fe(1)-C(25)	209.9(22)	Fe(1)-C(26)	206.7(21)	Fe(1)-C(27)	209.6(22)
C(15)-C(9)	123.6(38)	C(16)-C(22)	143.2(34)	Re(2)-C(8)	200.1(29)
Re(2)-C(9)	195.8(36)	Re(2)-C(10)	194.3(26)	Re(2)-C(11)	191.1(28)
Re(2)-C(12)	199.6(30)	Re(2)-C(28)	208.8(25)	Fe(2)-C(13)	176.4(34)
Fe(2)-C(14)	176.7(36)	Fe(2)-C(28)	231.9(24)	Fe(2)-C(29)	212.4(25)
Fe(2)-C(36)	205.7(23)	Fe(2)-C(37)	203.3(22)	Fe(2)-C(38)	212.5(25)
Fe(2)-C(39)	220.2(21)	Fe(2)-C(40)	216.2(23)	C(28)-C(29)	123.7(35)
C(29)-C(35)	149.7(32)				
C(1)-Re(1)-C(4)	93.1(15)	C(2)-Re(1)-C(4)	90.6(16)		
C(3)-Re(1)-C(4)	89.4(16)	C(4)-Re(1)-C(5)	88.7(14)		
C(1)-Re(1)-C(15)	87.6(11)	C(2)-Re(1)-C(15)	85.8(13)		
C(3)-Re(1)-C(15)	89.8(12)	C(4)-Re(1)-C(15)	176.3(14)		
C(5)-Re(1)-C(15)	94.8(10)	C(6)-Fe(1)-C(7)	91.1(14)		
C(6)-Fe(1)-C(15)	81.3(11)	C(7)-Fe(1)-C(15)	108.4(12)		
C(6)-Fe(1)-C(16)	101.1(12)	C(7)-Fe(1)-C(16)	82.9(12)		
C(15)-Fe(1)-C(16)	32.1(10)	Re(1)-C(15)-Fe(1)	134.1(12)		
Re(1)-C(15)-C(16)	158.5(22)	Fe(1)-C(15)-C(16)	67.4(17)		
Fe(1)-C(16)-C(15)	80.5(17)	Fe(1)-C(16)-C(22)	127.3(18)		
C(15)-C(16)-C(22)	152.0(26)	C(16)-C(22)-C(17)	120.7(13)		
C(16)-C(22)-C(21)	119.1(13)	C(8)-Re(2)-C(12)	87.6(12)		
C(9)-Re(2)-C(12)	89.5(14)	C(10)-Re(2)-C(12)	90.4(12)		
C(11)-Re(2)-C(12)	91.6(12)	C(8)-Re(2)-C(28)	87.7(11)		
C(9)-Re(2)-C(28)	86.2(12)	C(10)-Re(2)-C(28)	94.5(10)		
C(11)-Re(2)-C(28)	92.8(11)	C(12)-Re(2)-C(28)	173.4(11)		
C(13)-Fe(2)-C(14)	91.3(15)	C(13)-Fe(2)-C(28)	79.9(12)		
C(14)-Fe(2)-C(28)	106.2(12)	C(13)-Fe(2)-C(29)	101.2(12)		
C(14)-Fe(2)-C(29)	82.1(12)	C(28)-Fe(2)-C(29)	31.9(9)		
Re(2)-C(28)-Fe(2)	135.8(12)	Re(2)-C(28)-C(29)	158.7(21)		
Fe(2)-C(28)-C(29)	65.3(15)	Fe(2)-C(29)-C(28)	82.8(17)		
Fe(2)-C(29)-C(35)	127.0(16)	C(28)-C(29)-C(35)	150.1(24)		
C(29)-C(35)-C(30)	125.0(12)	C(29)-C(35)-C(34)	115.0(12)		

wird mit 275 mg (1.0 mmol) $Cp(OC)_2Fe-C\equiv C-Ph$ versetzt. Die Reaktion kommt rasch in Gang und es entsteht eine klare, rote Lösung. Nach 10 min werden 30 ml Ether zugesetzt, wobei ein rotes Öl innerhalb weniger min zu einem orangefarbenen Festkörper erstarrt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand 5 mal mit je 5 ml Ether gewaschen. Nach kurzer Trocknung i. Hochvak. wird das Produkt aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Durch Auflösen in 10 ml Methylenchlorid und vorsichtiges Übersichten mit der gleichen Menge Ether kristallisiert das Produkt innerhalb 48 h in Form roter Blättchen aus; Ausb. 305 mg (49%). — IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2155\text{ cm}^{-1}$ s, 2080 sh, 2030 s, br., 1955 m, sh, 1940 m, sh (CO). — 1H -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.5$ (s, 5 H, Cp), 7.52–7.55 (m, 5 H, Ph).

$C_{20}H_{10}BF_4FeO_7Re$ (691.2) Ber. C 34.76 H 1.46
Gef. C 34.51 H 1.69

$[(OC)_5Re-C\equiv C(Me)Fe(CO)_2Cp]^+ BF_4^-$ (**1b**): 327 mg (0.8 mmol) $(CO)_5ReBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt und portionsweise mit 170 mg (0.8 mmol) $Cp(OC)_2Fe-C\equiv C-Me$ versetzt. Langsam entsteht innerhalb 1 h eine klare, rote Lösung. Nach Zugabe von 30 ml Ether scheidet sich ein dunkles Öl ab, das nach einigen min Rühren erstarrt. Das hellrote Pulver wird gründlich mit Ether gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Man nimmt das hellrote Pulver in 5 ml Methylenchlorid auf und überschichtet vorsichtig mit 10 ml Ether. Nach 12 h wird die Mutterlauge abdekantiert und das rotorangefarbene, zum Teil kristalline Pulver nach Waschen mit Ether und kurzer Trocknung erneut in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Eine geringe Trübung wird abfiltriert und das Filtrat mit 15 ml Ether überschichtet. Nach 12 h werden die gut ausgebildeten orangefarbenen Kristalle isoliert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 195 mg (39%). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2153\text{ cm}^{-1}$ w, 2061 s, 2042 vs, 2025 sh, 1984 m, 1960 m (CO). — 1H -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.44$ (s, 3 H, Me), 5.45 (s, 5 H, Cp).

$C_{15}H_8BF_4FeO_7Re$ (629.1) Ber. C 28.64 H 1.28
Gef. C 28.65 H 1.54

Kristallstrukturbestimmung von **1a**²²: **1** wurde in ein Markröhrchen geklemmt und bei 25°C vermessen. — Kristalldaten: $C_{20}H_{10}$ -

$\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{Re}$, $M = 691.2$ g/mol, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1295.6(2)$, $b = 1237.9(2)$, $c = 2951.1(3)$ pm, $\beta = 93.81(3)^\circ$, $V = 4.723$ nm³, $Z = 8$ (2 unabhängige Moleküle), $\rho_{\text{ber}} = 1.94$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 57.91$ cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: CAD-4-Diffraktometer, Meßtemp. 25°C, ω -2 θ -Scan, Scanbreite 0.8° + 0.35·tan θ , 4273 Reflexe gemessen, zu 4142 unabhängigen gemittelt, davon 2874 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur wurde gemessen und berechnet. — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 253 Parameter verfeinert, Phenyl-Ringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt; die stark fehlgeordneten BF_4^- -Ionen wurden als Tetraeder verfeinert; $R = 0.0685$, $R_w = 0.0713$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0010 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $2.64 \cdot 10^{-6}$ e⁻·pm⁻³, minimale Restelektronendichte $-0.88 \cdot 10^{-6}$ e⁻·pm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1a: 118575-18-1 / **1b**: 118575-20-5 / $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeC}\equiv\text{CPh}$: 12308-30-4 / $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeC}\equiv\text{CMe}$: 33248-70-3 / $(\text{OC})_2\text{ReFBF}_3$: 78670-75-4

¹⁾ XXXVIII. Mitteilung: P. Steil, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

³⁾ ^{3a)} Vgl. A. Davidson, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7763; M. I. Bruce, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) C1; A. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4948; A. Mayr, K. C. Schaefer, E. Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1517; D. B. Pourreau, G. L. Geoffrey, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **5** (1986) 1337; M. I. Bruce, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. I. Lidell, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) 247; P. N. Nickias, J. P. Selegue, B. A. Young, *Organometallics* **7** (1988) 2248. — ^{3b)} R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **47** (1982) 89; M. I. Bruce, A. G. Swinger, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59; M. I. Bruce, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 553; G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **87** (1987) 761; R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 8087.

⁴⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.

⁵⁾ W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1405.

⁶⁾ A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 309, 1293; B. Wrackmeyer, K. Wagner, S. T. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 333, und dort zitierte Lit.

⁷⁾ O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2302; **1975**, 2311.

⁸⁾ N. E. Kolobova, U. V. Skripkin, T. V. Rozantseva, Y. T. Struchkov, G. G. Aleksandrov, V. G. Andrianov, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 351.

⁹⁾ O. M. Abu Salah, A. R. Al-Ohaly, H. A. Al-Qahtani, *Inorg. Chim. Acta* **117** (1986) L29.

¹⁰⁾ M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1087.

¹¹⁾ Vgl. z. B. A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin, V. S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.* **47** (1973) 1; A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 113; M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 277, und dort zit. Literatur.

¹²⁾ P. M. Fritz, W. Beck, U. Nagel, P. Polborn, W. A. Herrmann, Ch. Hecht, J. Rohrmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **43** (1988) 665.

¹³⁾ H. A. Patel, R. G. Fischer, A. J. Carty, D. V. Naik, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) C49; W. F. Smith, J. Yule, N. J. Taylor, H. N. Paik, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1593.

¹⁴⁾ R. Clark, J. Howarth, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2027.

¹⁵⁾ J. Heidrich, M. Steimann, W. Beck, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁶⁾ N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) 69.

¹⁷⁾ U. Schubert, K. Ackermann, P. Rustenmeyer, *J. Organomet. Chem.* **231** (1982) 323.

¹⁸⁾ D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) 331; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466.

¹⁹⁾ K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.*, im Druck.

²⁰⁾ M. L. H. Green, T. Mole, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 404.

²¹⁾ P. W. Jolly, R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 491.

²²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53444, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

²³⁾ G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 463.

²⁴⁾ J. Müller, M. Tschampel, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 513.

[324/88]