

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

CXIV *. PENTACARBONYL[DIETHYLAMINO-(TRIPHENYLSTANNYL)CARBEN]CHROM(0) **

E.O. FISCHER *, R.B.A. PARDY und U. SCHUBERT

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. April 1979)

Summary

Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carbene]chromium(0) has been prepared by the reaction of the cationic carbyne complex $[(CO)_5Cr \equiv CNET_2]BF_4$ with Ph_3SnK , and it crystallizes with dichloromethane in the monoclinic space group $P2_1/c$ ($Z = 4$) with a 1478(5), b 1208(4), c 1855(6) pm and β 111.4(2)°. $Cr-C_{\text{carbene}}$ 211.0(14) pm, $Sn-C_{\text{carbene}}$ 223.9(14) pm.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung wurde durch Reaktion des kationischen Carbin-Komplexes $[(CO)_5Cr \equiv CNET_2]BF_4$ mit Ph_3SnK dargestellt. Sie kristallisiert methylenchloridhaltig in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$) mit a 1478(5), b 1208(4), c 1855(6) pm und β 111.4°(2). $Cr-C_{\text{carben}}$: 211.0(14) pm, $Sn-C_{\text{carben}}$: 223.9(14) pm.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt unserer Untersuchungen über Übergangsmetall—Carben-Komplexe war und ist die Frage, in welchem Umfang Variation des Zentralmetalls, der Liganden oder der Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom (C_c) möglich ist, ohne an die Grenzen der Stabilität (Isolierbarkeit) dieser Verbindungen zu gelangen. Während die Chemie von Komplexen mit Carben-Liganden des Typs $C-C_c-X$ ($X = OR, NR_2, SR, SeR, H/C = \text{Alkyl, Aryl}$) in der Vergangenheit ausführlich untersucht wurde [2], war es uns und anderen teilweise erst in den letzten Jahren möglich solche mit Carben-Liganden des Typs $C-C_c-C$ (vgl. Ref. 3) oder $X-C_c-X'$ ($X, X' = OR, NR_2, \text{Halogen}$) [4,5] darzu-

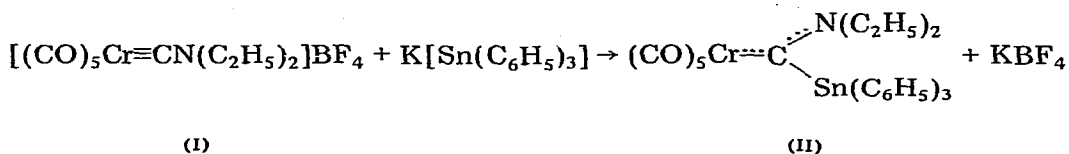
* CXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Professor Joseph Chatt zum 65. Geburtstag am 6. November 1979 gewidmet.

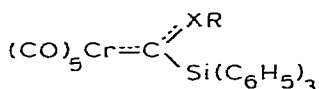
stellen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Bindung des Carben-Kohlenstoffs zu Substituenten-Atomen annähernd gleicher oder höherer Elektronegativität keine prinzipiellen Auswirkungen auf die thermodynamische Stabilität dieser Komplexe hat. Im Gegensatz dazu sind Komplexe mit Carben-Liganden des Typs $C-\bar{C}_c-Y$ oder $X-\bar{C}_c-Y$ (X = elektronegatives Element, Y = elektropositiveres Element als Kohlenstoff) kaum untersucht. Erst kürzlich gelang es uns mit Alkoxy- und Amino(silyl)carben-Komplexen [6] erste stabile Vertreter zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Wir haben nun versucht diese Untersuchungen auf die höheren Homologen des Siliciums auszudehnen. Der Ersatz des Halbmetalls Silicium durch Zinn sollte dabei erstmals zu Carben-Komplexen führen, in denen ein Hauptgruppen-Metall an das Carben-Kohlenstoffatom gebunden ist.

Darstellung

Die zur Darstellung der Silylcarben-Komplexe angewandte Methode (Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit Silyl-Anionen und anschließende Alkylierung [6]) liess sich auf die Darstellung von Stannylcarben-Komplexen nicht übertragen. Jedoch führte die von uns neu entwickelte Methode kationische Carbin-Komplexe mit geeigneten Nucleophilen zu neutralen Carben-Komplexen umzusetzen [3a,b,5a,b,7] auch hier zum gewünschten Erfolg: bei der Reaktion von Pentacarbonyl-diethylaminocarbin-chrom-tetrafluoroborat (I) [5a] mit Triphenylstannyl-kalium in glyme bei $-60^\circ C$ konnte Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carben]chrom(0) (II) in 9% Ausbeute isoliert werden.



Der Carben-Komplex II ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut, in unpolaren mässig löslich. Er kristallisiert bei tiefen Temperaturen aus Aceton oder Methylenchlorid/Pentan in kräftigen Nadeln, die jedoch Kristall-Lösungsmittel enthalten und sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur in diesem lösen. Im Vergleich zum analogen Triphenylsilylcarben-Komplex IIIb [6a] ist II erstaunlich temperaturunempfindlich und kann längere Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden.



(III a: $XR = OC_2H_5$;

III b: $XR = N(CH_3)_2$)

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse des Ethoxy-silylcarben-Komplexes IIIa [6a] hatte Abstände und Winkel innerhalb des Carben-Liganden ergeben, die auf

eine Wechselwirkung des Sauerstoffs der Ethoxygruppe mit dem Silicium-Atom hindeuteten: eine gegenüber Erfahrungswerten leicht verlängerte Si—C_{carben}-Bindung (200 pm), einen kurzen Kontaktabstand O...Si (255 pm) bei gleichzeitiger auffälliger Verkleinerung des Winkels O—C_{carben}—Si (98°) sowie eine signifikante Verzerrung der tetraedrischen Konfiguration des Silicium-Atoms (C_{carben}—Si—C_{Ph} 105.1° bis 115.8°). Ähnliche Wechselwirkungen waren auch bei einem Siloxycarben-Komplex beobachtet worden [8], Da Zinn(IV) im allgemeinen stärker als Silicium(IV) zu inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen mit elektronegativen Atomen unter Erhöhung seiner Koordinationszahl neigt [9], war eine Analyse der Struktur von II nicht zuletzt auch unter dem Gesichtspunkt möglicher Sn...N-Wechselwirkungen von Interesse.

In Tabelle 1 sind die Kristalldaten von II wiedergegeben, in Tabelle 2 die Atomparameter und in Tabelle 3 die wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel. Die Fig. 1 zeigt eine Ansicht von II.

II kristallisiert mit Methylenchlorid, dessen Lage im Kristallgitter unterbesetzt ist (mit $G = 0.5$ verfeinert). Das Solvensmolekül ist stark fehlgeordnet und geht keine Wechselwirkung mit dem Carbenkomplex ein.

Das Koordinations-Oktaeder des Chromatoms in II ist stark verzerrt: die äquatorialen CO-Gruppen sind regenschirmartig vom Carben-Liganden weggebogen und schliessen auch untereinander teilweise stark von 90° abweichende Winkel ein (86.0—96.7°). Das Chromatom ist dadurch um 8.9(2) pm aus der besten Ebene der vier äquatorialen Carbonyl-Kohlenstoffatome in Richtung auf das Carben-Kohlenstoffatom verschoben. Verursacht wird diese Verzerrung in erster Linie durch den grossen Platzbedarf des voluminösen Carben-Liganden.

Das Carben-Kohlenstoffatom liegt wie bei allen bisher strukturell untersuchten Carben-Komplexen in einer Ebene mit den drei Substituenten-Atomen (in II: Cr, N, Sn); Diese Ebene ist gegen die aus den Atomen C(1), C(2), C(5), C(6) bzw. C(1), C(3), C(4), C(6) gebildeten Oktaeder-Ebenen um 50.6 bzw. 42.9° gedreht, steht also etwa auf Lücke zu den Carbonylgruppen. Bei vielen vergleichbaren Carben-Komplexen wird eine ähnliche Anordnung beobachtet, die eine sterisch und elektronisch günstige Situation darstellt (vgl. [10] und die dort zit. Lit., [8], [11], [12] u.a.).

Von Pentacarbonyl(dialkylaminocarben)-Komplexen des Chroms (CO)₅CrC-

(Fortsetzung s.S. 42)

TABELLE 1
KRISTALLDATEN ^a

Summenformel	C ₂₈ H ₂₅ CrNO ₅ Sn · 0.5 CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht	668.7
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Moleküle/Zelle	4
Zellkonstanten: <i>a</i>	1478(5) pm
<i>b</i>	1208(4) pm
<i>c</i>	1855(6) pm
β	111.4(2)°
<i>V</i>	3083 × 10 ⁶ pm ³
Dichte (berechnet)	1.44 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeff. (Mo-K α)	13.0 cm ⁻¹

^a Mo-K α (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm), Messtemp. —30°C.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON II (Standard-Abweichungen in Klammern)

Die Temperaturfaktoren sind definiert durch: $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^*2B_{11} + k^2b^*2B_{12} + l^2c^*2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Sn	-0.2482(1)	-0.2326(1)	-0.1748(1)	
C(10)	-0.294(1)	-0.218(1)	-0.299(1)	3.4(3)
C(11)	-0.328(1)	-0.310(1)	-0.344(1)	4.5(4)
C(12)	-0.368(1)	-0.304(2)	-0.424(1)	5.7(4)
C(13)	-0.370(1)	-0.197(2)	-0.455(1)	6.1(4)
C(14)	-0.339(1)	-0.108(2)	-0.414(1)	5.3(4)
C(15)	-0.300(1)	-0.118(1)	-0.334(1)	4.5(4)
C(20)	-0.295(1)	-0.080(1)	-0.140(1)	3.0(3)
C(21)	-0.252(1)	0.020(1)	-0.143(1)	4.6(4)
C(22)	-0.285(1)	0.118(2)	-0.123(1)	6.3(4)
C(23)	-0.359(1)	0.118(2)	-0.103(1)	6.3(5)
C(24)	-0.406(1)	0.021(2)	-0.098(1)	5.5(4)
C(25)	-0.374(1)	-0.078(1)	-0.118(1)	4.3(4)
C(30)	-0.328(1)	-0.368(1)	-0.155(1)	2.9(3)
C(31)	-0.286(1)	-0.453(1)	-0.104(1)	3.5(3)
C(32)	-0.336(1)	-0.541(1)	-0.094(1)	4.6(4)
C(33)	-0.436(1)	-0.544(1)	-0.134(1)	4.4(4)
C(34)	-0.480(1)	-0.466(1)	-0.185(1)	4.6(4)
C(35)	-0.430(1)	-0.375(1)	-0.198(1)	4.5(3)
Cr	-0.0022(2)	-0.2898(2)	-0.1724(1)	
C(1)	-0.089(1)	-0.256(1)	-0.107(1)	
N	-0.067(1)	-0.250(1)	-0.031(1)	
C(41)	0.036(1)	-0.255(1)	0.025(1)	
C(42)	0.055(1)	-0.358(1)	0.074(1)	
C(43)	-0.136(1)	-0.234(1)	0.011(1)	
C(44)	-0.126(1)	-0.125(2)	0.050(1)	
C(2)	0.092(1)	-0.185(2)	-0.122(1)	
O(2)	0.153(1)	-0.118(1)	-0.092(1)	
C(3)	0.077(1)	-0.398(1)	-0.104(1)	
O(3)	0.131(1)	-0.461(1)	-0.065(1)	
C(4)	-0.061(1)	-0.176(2)	-0.245(1)	
O(4)	-0.081(1)	-0.104(1)	-0.288(1)	
C(5)	-0.091(1)	-0.403(1)	-0.222(1)	
O(5)	-0.139(1)	-0.475(1)	-0.252(1)	
C(6)	0.062(1)	-0.325(2)	-0.238(1)	
O(6)	0.105(1)	-0.349(1)	-0.277(1)	
C(50)	0.685(3)	0.193(9)	0.199(4)	12.2(14)
Cl(1)	0.641(1)	0.143(1)	0.217(1)	
Cl(2)	0.641(1)	0.278(1)	0.087(1)	
H(421)	0.0196	-0.3701	0.1071	5.0
H(422)	0.0583	-0.4280	0.0498	5.0
H(423)	0.1232	-0.3464	0.1103	5.0
H(411)	0.0777	-0.2518	-0.0041	5.0
H(412)	0.0487	-0.1901	0.0571	5.0
H(431)	-0.2024	-0.2442	-0.0269	5.0
H(432)	-0.1281	-0.2973	0.0467	5.0
H(441)	-0.0566	-0.1091	0.0779	5.0
H(442)	-0.1539	-0.1204	0.0890	5.0
H(443)	-0.1500	-0.0652	0.0146	5.0
H(11)	-0.3228	-0.3817	-0.3184	5.0
H(12)	-0.3910	-0.3701	-0.4574	5.0
H(13)	-0.3990	-0.1885	-0.5121	5.0
H(14)	-0.3437	-0.0354	-0.4387	5.0
H(15)	-0.2759	-0.0516	-0.3007	5.0
H(21)	-0.1956	0.0210	-0.1592	5.0
H(22)	-0.2545	0.1900	0.1261	5.0

(Fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
H(23)	-0.3849	0.1875	-0.0899	5.0
H(24)	-0.4596	0.0210	-0.0801	5.0
H(25)	-0.4083	-0.1472	-0.1171	5.0
H(31)	-0.2168	-0.4470	-0.0732	5.0
H(32)	-0.3025	-0.6022	-0.0588	5.0
H(33)	-0.4739	-0.6039	-0.1250	5.0
H(34)	-0.5500	-0.4711	-0.2135	5.0
H(35)	-0.4631	-0.3173	-0.2345	5.0

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Sn	2.70(5)	3.52(5)	2.83(4)	0.36(4)	0.90(3)	0.22(4)
Cr	3.1(1)	2.6(1)	2.6(1)	0.4(1)	1.1(1)	0.0(1)
C(1)	3.5(7)	2.0(7)	2.8(6)	0.0(5)	-0.3(5)	0.8(6)
N	2.8(5)	2.8(6)	3.2(5)	-0.1(4)	0.6(4)	-0.3(5)
C(41)	3.4(7)	3.6(8)	2.9(6)	-0.7(6)	0.5(5)	-0.5(6)
C(42)	4.4(9)	6.0(10)	3.9(9)	1.1(7)	0.9(7)	1.3(7)
C(43)	3.9(7)	4.9(9)	3.4(7)	0.4(7)	1.8(6)	0.2(7)
C(44)	5.8(10)	7.0(12)	4.7(9)	1.6(9)	1.2(8)	-2.4(8)
C(2)	5.3(11)	4.3(10)	4.4(10)	1.0(8)	2.3(8)	1.0(8)
O(2)	10.2(10)	6.2(8)	7.5(9)	-3.2(7)	3.4(7)	-1.8(7)
C(3)	3.9(9)	3.8(9)	3.9(8)	-0.2(7)	1.7(7)	-0.7(7)
O(3)	6.6(7)	4.6(7)	4.2(6)	1.5(5)	1.0(5)	0.8(5)
C(4)	3.4(9)	6.2(11)	5.9(11)	1.5(8)	2.8(8)	1.4(9)
O(4)	6.3(8)	7.6(9)	9.3(10)	2.0(6)	3.2(7)	5.9(8)
C(5)	3.7(8)	3.2(8)	2.9(7)	-0.1(6)	0.0(6)	-0.8(6)
O(5)	5.5(7)	5.2(7)	5.7(7)	-0.4(6)	0.7(5)	-1.7(6)
O(6)	4.8(9)	7.2(11)	2.6(7)	1.7(8)	1.3(7)	-0.3(7)
O(6)	6.7(8)	10.4(10)	4.7(7)	1.7(7)	3.3(6)	-1.0(6)
Cl(1)	4.8(7)	2.7(5)	5.8(6)	0.2(4)	2.4(5)	1.8(4)
Cl(2)	17.7(11)	16.4(14)	4.8(5)	12.9(10)	7.0(7)	7.8(7)

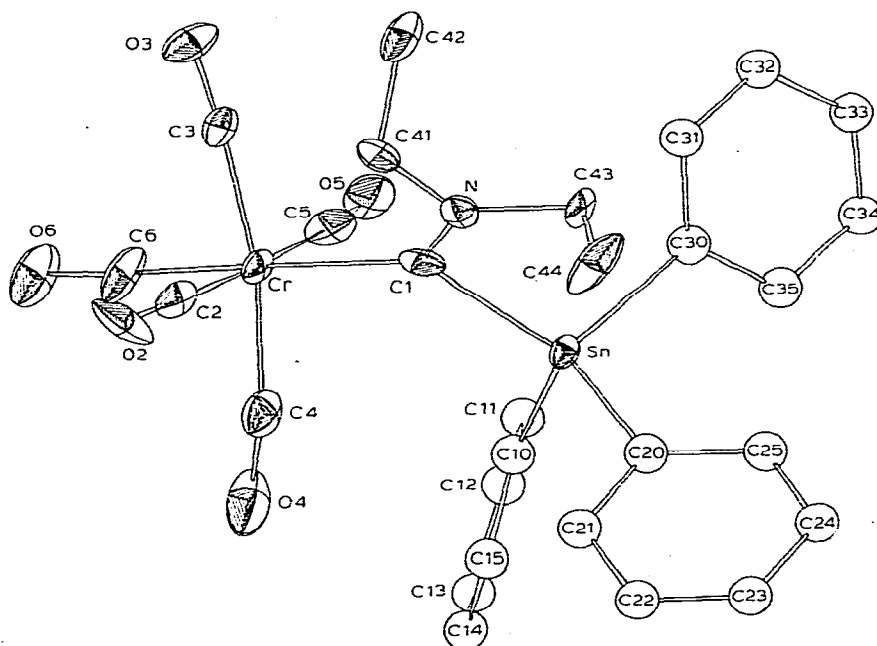


Fig. 1. Die Molekülstruktur von II. Das Solvens-Molekül und die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

TABELLE 3

DIE WICHTIGSTEN INTRAMOLEKULAREN ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) IN II

Cr—C(1)	211.0(14)	C(1)—Cr—C(2)	94.7(7)
Cr—C(2)	187(2)	C(1)—Cr—C(3)	96.6(6)
Cr—C(3)	190(2)	C(1)—Cr—C(4)	93.1(7)
Cr—C(4)	190(2)	C(1)—Cr—C(5)	87.4(6)
Cr—C(5)	190(2)	C(1)—Cr—C(6)	173.9(7)
Cr—C(6)	185(2)	C(6)—Cr—C(2)	90.9(8)
C(2)—O(2)	118(2)	C(6)—Cr—C(3)	86.5(8)
C(3)—O(3)	114(2)	C(6)—Cr—C(4)	84.9(8)
C(4)—O(4)	114(2)	C(6)—Cr—C(5)	87.1(7)
C(5)—O(5)	112(2)	C(2)—Cr—C(3)	88.3(8)
C(6)—O(6)	116(2)	C(2)—Cr—C(4)	86.0(8)
		C(2)—Cr—C(5)	176.5(8)
C(1)—N	133.3(17)	C(3)—Cr—C(4)	169.6(8)
C(1)—Sn	223.9(14)	C(3)—Cr—C(5)	88.7(7)
		C(4)—Cr—C(5)	96.7(8)
N—C(41)	150(2)		
C(41)—C(42)	141(2)	Cr—C(2)—O(2)	178.0(17)
N—C(43)	149(2)	Cr—C(3)—O(3)	174.0(15)
C(43)—C(44)	148(2)	Cr—C(4)—O(4)	168.6(17)
		Cr—C(5)—O(5)	174.7(15)
Sn—C(10)	215.9(14)	Cr—C(6)—O(6)	177.8(16)
Sn—C(20)	215.1(14)		
Sn—C(30)	212.4(14)	Cr—C(1)—Sn	115.8(6)
		Cr—C(1)—N	131.2(10)
		N—C(1)—Sn	113.0(9)
		C(1)—N—C(41)	121.3(11)
		C(1)—N—C(43)	127.1(11)
		C(41)—N—C(43)	111.5(11)
		C(1)—Sn—C(10)	118.0(5)
		C(1)—Sn—C(20)	109.0(5)
		C(1)—Sn—C(30)	109.9(5)
		C(10)—Sn—C(20)	104.0(5)
		C(10)—Sn—C(30)	105.4(5)
		C(20)—Sn—C(30)	110.2(5)

(X)NR₂, liegt mittlerweile eine grosse Zahl an Röntgenstrukturanalysen vor (s. Tab. 4). Ein Vergleich der Daten zeigt, dass die Bindungslängen und -winkel am Carben-Kohlenstoffatom weder von sterischen noch von elektronischen Eigenschaften des zweiten Substituenten X entscheidend beeinflusst werden.

Die bei der Struktur des Silylcarben-Komplexes IIIa beobachteten ungewöhnlichen Winkel am Carben-Kohlenstoffatom finden sich demnach beim Stannylcarben-Komplex II nicht im gleichen Ausmass wieder. Da gleichzeitig auch ein Sn...N-Abstand gefunden wird der dem minimalen nichtbindenden Abstand zwischen Zinn und Stickstoff entspricht [18] (302 ppm), (während der Si...O-Abstand in IIIa 13 pm kürzer als der minimale Kontakt-Abstand war) kann man davon ausgehen, dass in II die Wechselwirkung zwischen Zinn und Stickstoff etwas schwächer ist als in IIIa die zwischen Silicium und Sauerstoff.

Das Koordinations-Tetraeder des Zinnatoms ist durch den Einfluss der Diethylaminogruppe bzw. der CO-Liganden ähnlich stark verzerrt wie das des Siliciums in IIIa. Die Sn—C_{phenyl}-Abstände entsprechen denen in Tetraphenylzinn [19] (214.4(14) pm) bzw. Triphenylzinn-Verbindungen [20]. Für C(1)—Sn wäre eine

TABELLE 4
 VERGLEICH VON BINDUNGSLÄNGEN (in pm) UND -WINKELN (in Grad) IN KOMPLEXEN DES TYPES $(CO)_3Cr=C(X)NR_2$

R	X	Cr-Carben	C _{carben} -N	Cr-C _c -N	Cr-C _c -X	Lit.
C ₂ H ₅	H	208,4(2)	130,0(3)	136,3(2)	115(2)	13
C ₂ H ₅	CH ₃	216(1)	131(1)	129,4(1)	116,3(4)	14
CH ₃	OC ₂ H ₅	213,3(4)	132,8(5)	128,0(3)	126,2(3)	15
C ₂ H ₅	CN	209,5(9)	131,4(11)	134,9(7)	112,2(6)	16
C ₂ H ₅	NCS	211(1)	132(1)	134,6(7)	116,0(6)	5b
C ₂ H ₅	NCO	212(1)	131(1)	133,6(7)	118,8(6)	5b
C ₂ H ₅	Cl	211,0(6)	129,9(8)	135,4(4)	113,8(3)	17
C ₂ H ₅	Sn(C ₆ H ₅) ₃	211(1)	133(2)	131,2(10)	115,8(5)	diese Arbeit

etwa gleiche Bindungslänge zu erwarten, da C(1) ebenfalls sp^2 -hybridisiert ist. Man findet jedoch mit 223.9 pm einen signifikant verlängerten Abstand und muss daraus schliessen, dass die Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoff und Zinn geschwächt ist. Ein analoger Effekt hatte sich bei IIIa bereits angedeutet. Ob diese Abstandsverlängerungen sterische oder elektronische Ursachen haben, lässt sich zur Zeit noch nicht sicher beantworten.

Experimentelles

Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoff-Atmosphäre. Die Lösungsmittel waren getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel von Sauerstoff befreit.

Eine Lösung von $K[Sn(C_6H_5)_3]$ wurde hergestellt, indem eine Lösung von 0.66 g (1.69 mmol) $(C_6H_5)_6Sn_2$ in 20 ml Glyme mit Na/K-Legierung (1.66 g, K, 0.52 g Na) bei Raumtemperatur so lange gerührt wurde, bis die fahlgelbe Lösung anfangen sich dunkel zu färben. Diese Lösung wurde direkt zu einer Suspension des Carbin-Komplexes I (0.76 g, 2.09 mmol) bei $-60^\circ C$ in 20 ml Glyme filtriert. Während 10 min. Rühren bei $-60^\circ C$ ging der Carbin-Komplex in Lösung, die sich gelbbraun färbte. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend am Hochvakuum bei Temperaturen unter $-30^\circ C$ zur Trockne eingedampft und dann mit 2×20 ml Pentan und 3×10 ml Ether bei $-30^\circ C$ extrahiert. Die vereinigten und filtrierten Ether-Extrakte wurden auf ein Volumen von 5 ml konzentriert und an Kieselgel bei $-50^\circ C$ mit einem Pentan/Ether-Gradienten chromatographiert. Elution des Produktes mit Pentan/Ether (1/1) und Abziehen der Lösungsmittel lieferte 120 mg II (0.19 mmol, 9% rel I).

Analyse: II: Gef.: C, 53.5; H, 4.6; Cr, 9.0; N, 2.3. $C_{28}H_{25}CrNO_5Sn$ ber.: C, 53.8; H, 4.0; Cr, 8.3; N, 2.2%. IR-Spektrum (Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, LiF-Optik, Pentan) $\nu(CO)$ 2053m, 1970w, 1940s, 1933vs, 1927s(sh) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse:

Ein Kristall wurde unter Kühlung und N_2 -Atmosphäre in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsmessungen erfolgten bei $-30^\circ C$ auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Diffraktometer mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm): Aus 4210 gemessenen unabhängigen Reflexen (ω -scan, $3 \leq 2\theta \leq 47^\circ$) wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur 3065 Strukturaktoren mit ($F_0 \geq 4.3\sigma(F_0)$) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix bis zu $R_1 = 0.081$, $R_2 = 0.082$.

Dank

Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und der BASF AG, Ludwigshafen. R.B.A. Pardy dankt dem Royal Society Science Exchange Programme für ein Stipendium.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) C13.
- 2 (a) E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407; 30 (1972) 353; (b) E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.

- 3 (a) E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Besl und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 584; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 543; (b) E.O. Fischer, R.L. Clough und P. Stückler, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) C6; (c) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656; (d) C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8347.
- 4 (a) E.O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine und H. Fischer, *Inorg. Synth.*, Vol. 19 (1979) 168; (b) M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 139; (c) E.O. Fischer, K. Scherzer und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C33.
- 5 (a) E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 616; (b) E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C49; (c) E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C23.
- 6 (a) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467; (b) E.O. Fischer, H. Hollfelder und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2177.
- 7 (a) E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3089; (b) E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140; (c) E.O. Fischer, P. Stückler und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 197; (d) E.O. Fischer, W. Schambeck und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) C27.
- 8 U. Schubert, M. Wiener und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 708.
- 9 (a) Y.K. Ho und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 1; (b) U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 285 und dort zit. Lit.
- 10 G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1230.
- 11 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1864.
- 12 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 13 Dissertation A. Frank, *Techn. Univ. München*, 1978.
- 14 J.A. Connor und O.S. Mills, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 334.
- 15 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 67.
- 16 E.O. Fischer, W. Kleine und P. Friedrich unveröffentlicht.
- 17 G. Huttner, A. Frank, E.O. Fischer und W. Kleine, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) C17.
- 18 C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 219.
- 19 P.C. Chieh und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 911.
- 20 (a) N.G. Bokii, G.N. Zakharova und Yu.T. Struchkov, *J. Struct. Chem.*, 11 (1970) 828; (b) H.P. Weber und R.F. Bryan, *Acta Cryst.*, 22 (1967) 822.