

Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]\text{Ni}(\text{CO})$ und dessen Reaktionsverhalten gegenüber Phosphiten: die Festkörperstruktur von $(\text{CO})_2\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_3]_2$

E. Meichel, Th. Stein, J. Kralik, G. Rheinwald, H. Lang *

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Technische Universität Chemnitz, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 8 August 2001; akzeptiert am 7 Dezember 2001

Abstract

Treatment of $[\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**1**) $\{\text{Ti} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\}$ with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) in a 1:1 molar ratio produces the heterobimetallic early–late transition metal complex $\{[\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]\text{Ni}(\text{CO})$ (**3**), which features a low-valent $\text{Ni}(\text{CO})$ entity stabilized by a datively bonded Cl and a η^2 -coordinated $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ ligand. As side-products $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**8**) and $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ni}(\text{CO})$ (**5**) are formed. The latter complex can also be synthesized by the reaction of $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ (**4**) with equimolar amounts of **2**. If **3** is reacted with stoichiometric amounts of $\text{P}(\text{OR})_3$ (**6a**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; **6b**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2$; **6c**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-}2$) the bis(alkynyl) titanocene **4**, $(\text{CO})_2\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ (**7a**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; **7b**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2$; **7c**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-}2$), complex **8**, $\{[\text{Ti}](\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**9**) along with $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**10**) is produced. A possible mechanism for the formation of these species is presented. The solid-state structure of **7b** is reported. Complex **7b** crystallizes in the tetragonal space group $P\text{-}42_1c$ with the following parameters: $a = 14.852(2)$, $b = 14.852(2)$, $c = 19.410(4)$ Å, $V = 4281.5(12)$ Å³, $Z = 4$ and $\rho = 1.271$ g cm⁻³. Mononuclear **7b** features a $\text{Ni}(0)$ centre in a pseudo-tetrahedral environment, caused by the CO and $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_3$ ligands. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**1**) $\{\text{Ti} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\}$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) im molaren Verhältnis von 1:1 ergibt den heterobimetallichen Komplex $\{[\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]\text{Ni}(\text{CO})$ (**3**), der neben einem frühen (Ti) ein spätes (Ni) Übergangsmetallatom aufweist. Der niedervalente $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein wird durch einen koordinativ gebundenen Chlor- und einen η^2 -koordinierten $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden stabilisiert. Als Nebenprodukte werden $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**8**) und $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ni}(\text{CO})$ (**5**) gebildet. Der letztgenannte Komplex ist auch durch die Reaktion von $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ (**4**) mit äquimolaren Mengen an **2** zugänglich. Wird **3** mit stöchiometrischen Mengen an $\text{P}(\text{OR})_3$ (**6a**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; **6b**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2$; **6c**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-}2$) zur Reaktion gebracht, so lassen sich das Bis(alkynyl)-Titanocen **4**, $(\text{CO})_2\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ (**7a**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; **7b**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2$; **7c**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-}2$), der Komplex **8**, $\{[\text{Ti}](\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**9**) sowie $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**10**) isolieren. Eine denkbare Möglichkeit zur Bildung dieser Spezies wird vorgestellt. Das Resultat der Festkörperstrukturanalyse von **7b** wird beschrieben. Komplex **7b** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\text{-}42_1c$ mit folgenden Parametern: $a = 14.852(2)$, $b = 14.852(2)$, $c = 19.410(4)$ Å, $V = 4281.5(12)$ Å³, $Z = 4$ und $\rho = 1.271$ g cm⁻³. Einkerniges **7b** weist ein $\text{Ni}(0)$ -Zentrum in pseudo-tetraedrischer Umgebung auf, welche durch die Liganden CO und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_3$ vorgegeben ist. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

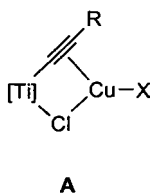
Schlüsselwörter: Alkyne; Butadi-1,3-yne; Carbonyl; Chloride; Nickel; Phosphite; Titanocene

* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

1. Einleitung

Über die Darstellung und das Reaktionsverhalten von heterobimetallischen Komplexen der Art $\{[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})\}\text{CuX}$ $\{\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{einbindiger organischer Rest}; [\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}; [\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}\}$ (Typ A Molekül) ist kürzlich berichtet worden.[1,2] In Komplexen dieser Art liegt ein frühes (Titan) und ein spätes (Kupfer) Übergangsmetallatom vor, welche über eine Cl-Brücke und eine μ, η^2 -gebundene $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Einheit miteinander verknüpft sind. Während das Titan(IV)-Zentrum eine pseudo-tetraedrische Umgebung aufweist, liegt das Kupferatom in einer trigonal-planaren Anordnung vor. Die $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{C})(\text{Cl})\text{CuX}$ -Gruppierung repräsentiert dabei einen 16-Valenzelektronen-Komplexbaustein [1,2].



Es stellt sich die Frage, ob in Analogie zur Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})$ mit $[\text{CuX}]$, bei der Reaktion von $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ebenfalls neuartige heterobimetallische Moleküle (Typ A Molekül) zugänglich sind, nachdem das Reaktionsverhalten der entsprechenden Bis(alkinyl)-Titanocene $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}, (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}, [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]\text{Ti}, \dots\}$ gegenüber $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eingehend untersucht worden ist [3–6]. So konnte z. B. gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ mit Phosphanen bzw. Phosphiten in Abhängigkeit des Tolman-Kegelwinkels Übergangsmetallkomplexe zugänglich sind, in denen den Alkinylen eine verknüpfende Funktion in Bezug auf die entsprechenden Übergangsmetalle zukommt [3–6].

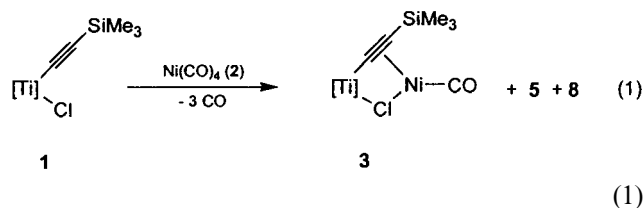
Wir berichten hier über die Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\}\text{Ni}(\text{CO})$ sowie dessen Umsetzung mit den Phosphiten $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-2}$).

2. Resultate und Diskussion

2.1. Synthese und Charakterisierung von **3** und **5**

Das Monoalkinyl-Titanocen $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**1**) $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\}$ ist durch die Umsetzung äquimolarer Mengen an $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ und $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ bei tiefer Temperatur unter Abscheidung von LiCl zugänglich [2a]. Komplex **1** reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) in äquimolarem Verhältnis in einem Lösungsmittelgemisch beste-

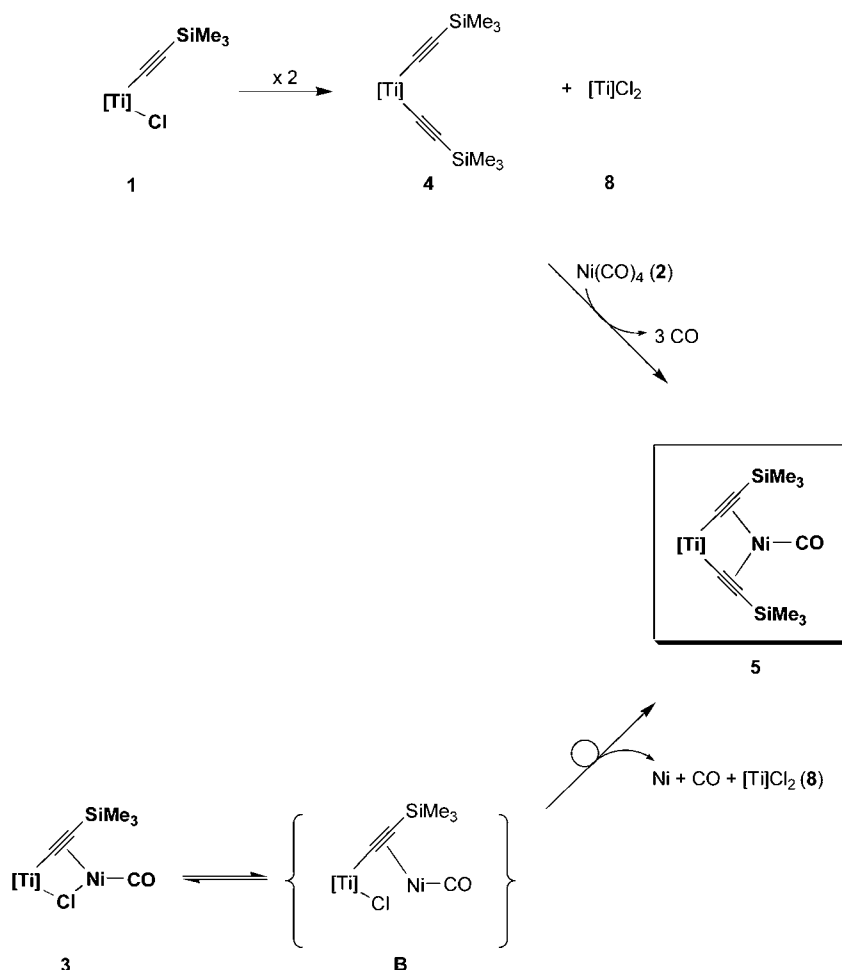
hend aus *n*-Pentan und Toluol im Mischungsverhältnis von 1:1 bei 25 °C unter Freisetzung von CO zu dem braunen, heterobimetallischen Titan(IV)-Nickel(0)-Komplex $\{[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\}\text{Ni}(\text{CO})$ (**3**) (Rkt. 1), in dem ein frühes [Ti(IV)] und ein spätes [Ni(0)] Übergangsmetallzentrum über die Liganden Cl und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ miteinander verknüpft sind.



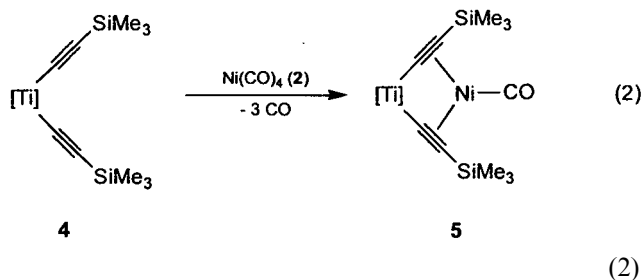
Als weitere Produkte können die Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ (**5**) und $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**8**) isoliert werden. Denkbare Möglichkeiten für die Bildung von **5** und **8** bei der Umsetzung von **1** mit **2** sind dadurch gegeben, daß einerseits als einleitender Schritt ein Austausch der in **3** vorhandenen Liganden Cl und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ in der Koordinationssphäre von $\text{Ni}(\text{CO})$ stattfindet bzw. auf der anderen Seite, und dies erscheint plausibler, daß **1** in Lösung bei 25 °C unter Ligandenaustausch zunächst zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**4**) und $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**8**) (Schema 1) reagiert. Über den Ligandenaustausch von $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})$ -Spezies in Lösung unter Bildung der entsprechenden Titanocendichloride und Bis(alkinyl)-Titanocene wurde kürzlich berichtet [2,7]. Einkerniges **4** reagiert in einem Folgeschritt als metallorganische π -Pinzette mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zum heterobimetallischen Komplex **5**. Aufgrund dieser Tatsache wird die Bildung von **4** und **8** bei der Umsetzung von **1** mit **2** favorisiert, obwohl ein Ligandenaustausch aus dem zweikernigen System **3** nicht ganz auszuschließen ist (Schema 1). Würden jedoch **5** und **8** ausgehend von **3** gebildet, so müssten mehrere Bindungen in **3** gespalten $[\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}, \text{Ti}-\text{Cl}, (\eta^2\text{-C}\equiv\text{C})\text{Ni}, \text{Ni}-\text{Cl}$ bzw. $\text{Ni}-\text{CO}]$ und wieder neu geknüpft werden, welches allerdings nicht als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann. Das dabei in Freiheit gesetzte 'Ni(CO)'-Fragment würde zudem mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Freisetzung von CO vollständig zu metallischem Nickel abgebaut werden.

Während die Abtrennung von gebildetem **8** aus dem erhaltenen Produktgemisch durch fraktionierende Kristallisation bei –30 °C gelingt, läßt sich **3** infolge des zu **5** ähnlichen Lösungsverhaltens in unpolaren Solventien nicht vollständig von **5** abtrennen. Selbst durch Chromatographie an Kieselgur bei tiefer Temperatur (–30 °C) gelingt eine vollständige Trennung des Komplexes **3** von **5** nicht. Chromatographieversuche an Kieselgel führten zur Zersetzung von **3**.

Eine gezielte Darstellung von **5** ist durch die Umsetzung des Pinzettenmoleküls $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**4**) [8] mit stöchiometrischen Mengen an **2** unter zu oben analogen Reaktionsbedingungen gegeben [5]. Der Titan(IV)–

Schema 1. Denkbare Entstehung von **5** und **8** ausgehend von **1** bzw. **3**.

Nickel(0)-Komplex $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ (**5**) wird dabei in 90% Ausbeute erhalten (Rkt. 2). In **5** sind beide $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden des $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ -Fragmentes an den niedervalenten $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein η^2 -koordiniert.

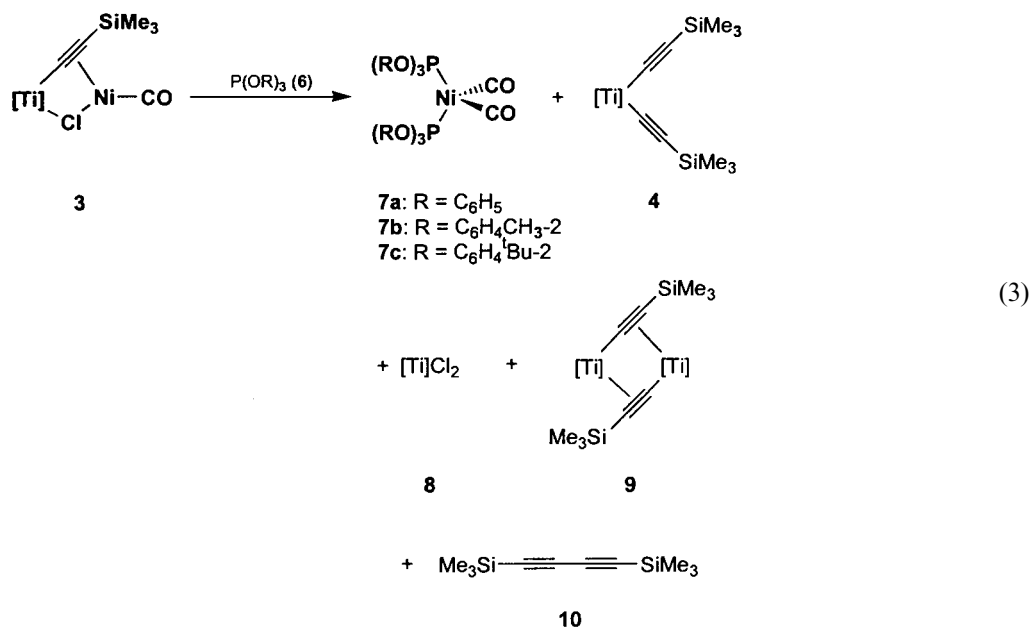


Während heterobimetalliches **3** in Lösung und im Festkörper selbst bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nur begrenzt haltbar ist, kann **5** unter Schutzgas über Monate ohne Zersetzungserscheinungen aufbewahrt werden; unter Luftzutritt zersetzt sich **5** jedoch allmählich zu nicht näher identifizierten Produkten.

Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten [IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR] belegen die Zusammensetzung von **3** und **5** eindeutig.

Das IR-Spektrum liefert den ersten Hinweis auf die η^2 -Koordination der $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden an einen niedervalenten $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein in **3** und **5**, entsprechend den Beobachtungen, die an anderen zweikernigen Komplexen des Typs **3** bzw. **5** gemacht werden [1–6]. Für **3** wird die Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bei 1816 cm^{-1} beobachtet, während sie für **5** bei 1836 cm^{-1} gefunden wird. Dies belegt, daß die Alkynyl-Liganden in **5** fester an das $\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragment binden als in **3**. Vergleicht man die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenzen von **1** mit **3** bzw. **4** mit **5**, so sind die entsprechenden Banden in **3** und **5** langwellig verschoben (**1**: 2018 cm^{-1} , **4**: 2009 cm^{-1}) [2,8,9]. Dies entspricht einer Abnahme der Bindungsordnung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung beim Wechsel von **1** nach **3** bzw. **4** nach **5** und ist charakteristisch für die side-on Koordination von Alkinen an Übergangsmetallkomplexfragmente [1–4,10]. Die ν_{CO} -Bande des Carbonyl-Liganden in **3** bzw. **5** wird bei 1983 bzw. 1993 cm^{-1} als Bande mit starker Intensität gefunden [3,4]. Im Vergleich zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) sind diese Banden, wie erwartet, langwellig verschoben $\{\nu_{\text{CO}}[\text{Ni}(\text{CO})_4]: 2052\text{ cm}^{-1}\}$ [3d].

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen eindeutig die den organischen Resten C_5H_5 und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ entsprechenden Signale mit den erwarteten Intensitäten. Die alkinylischen sp-hybridisierten Kohlenstoffatome in **5** treten bei 127.3 und 202.6 ppm in Resonanz, wobei das bei tieferem Feld erscheinende Signal den titanständigen Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Im Vergleich zu **4** sind die zum Titan α -ständigen Kohlenstoffatome zu tieferem Feld und die β -ständigen Kohlenstoffatome hochfeld verschoben ($\text{TiC}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$) [1,4]. Dies entspricht dem allgemeinen Verhalten solcher Komplexe beim Übergang von **4** nach **5** [1,4]. Im Gegensatz dazu lassen sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufnahmen die Resonanzsignale für die Alkinyl-Kohlenstoffkerne der $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Gruppierungen in **3** wegen der geringen Stabilität von **3** in Lösung nicht eindeutig zuordnen. Das Signal der CO-Gruppe des Nickelmonocarbonyl-Bausteins tritt bei 209.5 (**3**) bzw. 208.7 ppm (**5**) in Resonanz.



Die EI- bzw. FD-Massenspektren der Komplexe **3** und **5** zeigen jeweils den Peak für das Molekülion M^+ bei $m/z = 396$ bzw. 459; als weiteres Fragmentation wird für beide Komplexe $\text{M}^+ - \text{CO}$ gefunden. Den Peak mit der höchsten Intensität stellt für **3** $\text{M}^+ - \text{CO}$ und für **5** M^+ dar.

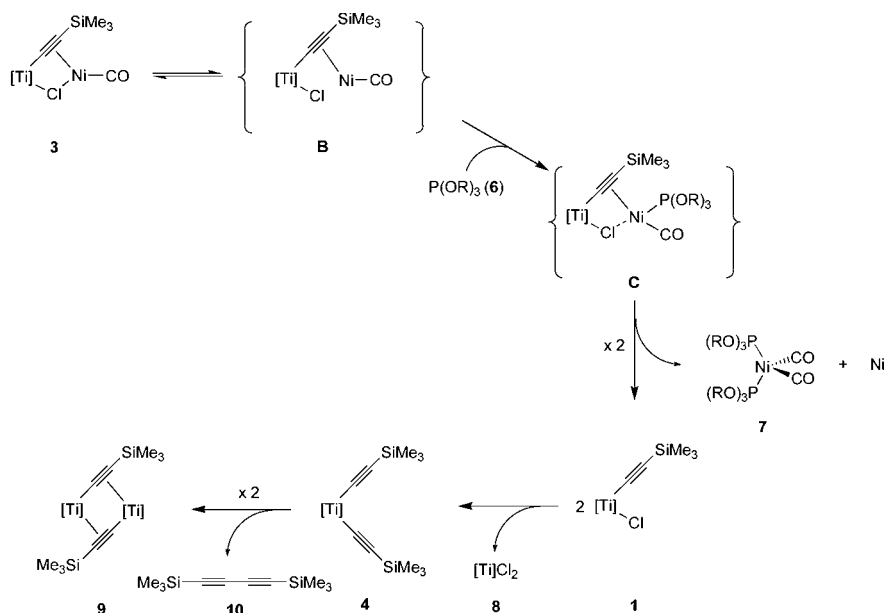
2.2. Umsetzung von **3** mit P(OR)_3

Über das Reaktionsverhalten von Komplexen der Art $\{\text{[Ti]}\{\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3\}_2\}\text{Ni(CO)}$ (**5**) gegenüber Lewis-Basen L (L = Phosphane, Phosphite, ...) wurde kürzlich berichtet [1,3,4,6]. In Abhängigkeit der räumlichen

und elektronischen Gegebenheiten [13] von L werden neuartige heterobimetallische Übergangsmetallkomplexe gebildet, in denen die Alkinyle $\text{RC}\equiv\text{C}$ die entsprechenden Übergangsmetalle miteinander verknüpfen (vide supra). Auf Grund dieser Tatsache war es für uns von Interesse zu zeigen, ob **3** mit Phosphiten bzw. Phosphanen ebenfalls zu neuartigen heterobimetallischen Verbindungen reagieren wird.

Während die Phosphite P(OR)_3 (**6a**, R = C_6H_5 ; **6b**, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -2; **6c**, R = $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ -2) mit $\{\text{[Ti]}\{\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3\}_2\}\text{Ni(CO)}$ (**3**) in Toluol bei 25 °C keine Reaktion eingehen, reagiert **3** mit **6a–6c** bei 60 °C zu den einkernigen Nickel-Komplexen $(\text{CO})_2\text{Ni}\{\text{P(OR)}_3\}_2$ (**7a**, R = C_6H_5 ; **7b**, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -2; **7c**, R = $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ -2). Als weitere Produkte können, wenngleich in geringer Ausbeute, die Titanocene $\text{[Ti]}\{\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3\}_2$ (**4**) [8], [Ti]Cl_2 (**8**) [11], $\{\text{[Ti]}(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\}_2$ (**9**) [6,9,12] und das Butadiin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**10**) isoliert werden (Rkt. 3).

Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches gelingt durch fraktionierende Kristallisation und säulenchromatographisch an Kieselgel bei -20 °C. Die Komplexe **7a–7c** lassen sich aus *n*-Pentan bei -30 °C kristallisieren. Die Verbindungen **4** sowie **8–10** bleiben im Gegensatz dazu in *n*-Pentan gelöst. Deren Separation gelingt durch eine anschließende chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel, wobei mit *n*-Pentan das Butadiin **10**, mit *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1 das Bis(alkinyl)-Titanocen **4**, mit *n*-Pentan/Methylenchlorid (1:1) das dimere Monoalkinyl-Titanocen **9** und mit Methylenchlorid das Titanocendichlorid **8** eluiert werden kann.



Schema 2. Reaktion von **3** mit **6**; Synthese von **4** und **7–10**.

Denkbare Reaktionsschritte zur Bildung von **4** und **7–10** durch die Umsetzung von **3** mit **6** sind in Schema 2 aufgeführt.

Als einleitender Schritt addiert sich vermutlich das zugesetzte Phosphit $\text{P}(\text{OR})_3$ (**6**) an den niedervalenten $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein in **3**, wobei zunächst das Intermediat **C** gebildet wird (Schema 2). Ausgehend von **C** entsteht unter Freisetzung von $[\text{Ni}(\text{CO})\text{P}(\text{OR})_3]$ das Monoalkynyl-Titanocenchlorid **1**. Intermediär gebildetes $[\text{Ni}(\text{CO})\text{P}(\text{OR})_3]$ stabilisiert sich unter Ligandenaustausch und Abscheidung von metallischem Nickel zu $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3$ (**7**), einer Verbindungsklasse, die wohl dokumentiert ist [13,14]. Von Verbindung **1** ist bekannt, daß in Lösung unter Austausch der Liganden Cl und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ die Komplexe $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**4**) und $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**8**) entstehen (Schema 1) [1,2]. Ausgehend von **4** erhält man unter reduktiver Eliminierung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ zunächst die Bausteine $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ und $[\text{Ti}]\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, die in einem nachfolgenden Schritt unter Kopplung zu dem Butadiin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**10**) sowie dem dimeren Titanocenmonoalkynyl $\{[\text{Ti}](\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**9**) reagieren [6,9,12]. In **9** sind zwei $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ -Einheiten über σ,π -gebundene Alkynyle miteinander verknüpft. Der Nachweis von **9** basiert auf spektroskopischem Vergleich mit authentischem **9**, welches durch die Umsetzung von $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit **10** in Gegenwart von Magnesium, durch die Reaktion von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$ mit $\text{NaC}\equiv\text{CSiMe}_3$ bzw. durch die Umsetzung des Titanocengenerators $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ mit **10** zugänglich ist [6,9a,b,12].

Die Komplexe **7b** und **7c** wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, MS) vollständig charakterisiert, wobei gefunden wurde, daß die durchgeführten analytisch-physikalischen

Untersuchungen bezüglich des Baus der Verbindungen **7a–7c** keine Besonderheiten aufweisen [13,14].

Von **7b** wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, deren Resultat in Abb. 1 gezeigt ist. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] sind der Legende von Abb. 1 zu entnehmen; Kristall- und Meßdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Exp. Teil).

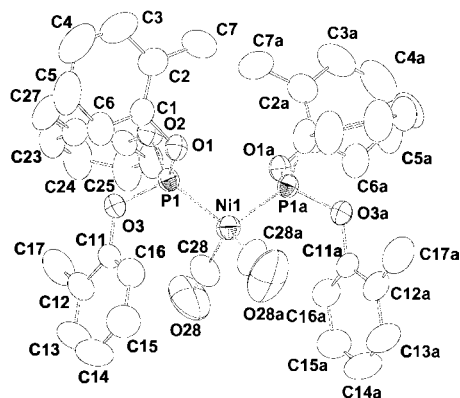


Abb. 1. ZORTEP-Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) der Festkörperstruktur von **7b** mit molekularer Geometrie und Atomnummerierungsschema. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Ni(1)–C(28) 1.778(4), Ni(1)–P(1) 2.1363(7), P(1)–O(1) 1.615(2), P(1)–O(2) 1.624(2), P(1)–O(3) 1.625(2), C(28)–O(28) 1.140(4); C(28)–Ni(1)–C(28a) 113.6(3), P(1)–Ni(1)–C(28) 106.4(1), Ni(1)–C(28)–O(28) 178.9(4), O(1)–P(1)–O(2) 97.58(9), O(1)–P(1)–O(3) 103.95(9), O(2)–P(1)–O(3) 96.39(9), P(1)–Ni(1)–P(1a) 111.14(4), P(1)–O(1)–C(1) 123.8(2), P(1)–O(2)–C(21) 121.6(2), P(1)–O(3)–C(11) 122.7(2). Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Dezimalen an.

Tabelle 1
Kristall- und Meßdaten für Komplex **7b**

Empirische Formel	C ₄₄ H ₄₂ NiO ₈ P ₂
Molmasse	819.43
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> -4 ₂ <i>c</i>
Maßeinheitenzellenmaße	
<i>a</i> (Å)	14.852(2)
<i>b</i> (Å)	14.852(2)
<i>c</i> (Å)	19.410(4)
<i>V</i> (Å ³)	4281.5(12)
<i>Z</i>	4
ρ (berechnet, g cm ⁻³)	1.271
Kristallgröße (mm)	0.40 × 0.30 × 0.30
Strahlung (Å)	Mo-K α (0.71073)
Linear Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.578
Temperatur (K)	173(2)
Diffraktometer	Bruker SMART CCD
Scan-Modus	ω scans
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max/min transmission	0.8458, 0.8019
Gemessene Reflexe	21118
Unabhängige/beobachtete (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) Reflexe	3632/3413
<i>R</i> _{int}	0.0308
Winkelbereich (°)	1.73–24.69
Vollständigkeit (Theta _{max} = 24.69°) (%)	99.7
Index ranges	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –13 < <i>k</i> ≤ 17, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
<i>F</i> (000)	1712
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.0300, 0.0678
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^a	0.0334, 0.0695
Verwendete Reflexe/Parameter	3632/252
Goodness-of-fit (<i>S</i>) ^b	1.157
Max., min Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.162 und –0.164

^a $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$, $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^4)]^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0222P)^2 + 1.2965P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

^b $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, *n* = verwendete Reflexe, *p* = verwendete Parameter.

Verbindung **7b** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P*-4₂*c*. Die durch die kristallographische C₂-Achse erzeugten symmetrieäquivalenten Atome sind mit dem Suffix *a* gekennzeichnet (Abb. 1). In **7b** weist das Nickel(0)-Zentrum eine annähernd tetraedrische Umgebung auf, welche durch die Liganden CO und P(OC₆H₄CH₃-2)₃ aufgebaut wird. Die Abstände Ni(1)–P(1) und Ni(1)–C(28) entsprechen mit 2.1363(7) und 1.778(4) Å Werten, wie sie für andere Nickel(0)-Carbonyl- oder -Phosphit- bzw. -Phosphan-Komplexe {z. B. Ni(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂ (1.76 Å) [15a], Ni[P(C₆H₄CH₃-2)₃]₂(N≡CCH=CH₂) (2.10, 2.12 Å) [15b]} typisch sind [14]. Der C–O-Abstand der Carbonyl-Einheit [C28–O28 1.140(4) Å] liegt im Bereich von Bindungslängen, wie sie auch z. B. für Ni(CO)₄ [15] (1.15 Å) berichtet wurden.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Fa. Merck; Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N₂) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether: Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylchlorid: CaH₂). Zur Chromatographie wurde Kieselgur (Fa. Baker Chemicals) bzw. Kieselgel (Fa. Merck) verwendet. IR (KBr): Perkin–Elmer, Modell 893G. ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR: Bruker AC 200; ¹H-NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃ δ = 7.27); ¹³C{¹H}-NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃ δ = 77.0); ³¹P{¹H}-NMR: 81.015 MHz, Standard extern durch P(OCH₃)₃ mit δ = 139 ppm rel. zu H₃PO₄ mit δ = 0 ppm. EI- bzw. FD-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp Typ MFB 595 010 M bestimmt.

Vorbemerkungen: Die Komplexe **1** [1,2] und **4** [8,9] wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert; alle weiteren Verbindungen sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.1. Umsetzung von [Ti](Cl)(C≡CSiMe₃) (**1**) mit Ni(CO)₄; Darstellung von {[Ti](Cl)}Ni(CO) (**3**), {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}Ni(CO) (**5**) und [Ti]Cl₂ (**8**)

Zu 20 ml eines Lösungsmittelgemisches bestehend aus *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1 werden 2.0 g (6.44 mmol) **1** bei 25 °C gegeben. Nach Zugabe von 1.10 g (6.44 mmol) Ni(CO)₄ (**2**) in einer Portion erfolgt heftige CO-Entwicklung und die Farbe der Reaktionslösung wechselt von gelb nach rot. Nach 30 Min Rühren bei 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man einen olivbraunen Feststoff. Das IR-Spektrum des erhaltenen Rückstandes zeigt das Vorliegen von {[Ti](Cl)(C≡CSiMe₃)}Ni(CO) (**3**), {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}Ni(CO) (**5**) und [Ti]Cl₂ (**8**) nebeneinander an, wobei die Separation von **8** von **3** und **5** durch fraktionierende Kristallisation bei –30 °C gelingt. Im Vergleich dazu gelang die Isolierung von **3** von **5** durch chromatographische Aufarbeitung an Kieselgur bisher nicht. Versuche an Kieselgel bei –30 °C eine chromatographische Isolierung der beiden Komponenten vorzunehmen mißlingen ebenfalls, da sich **3** an Kieselgel zersetzt. Aufgrund der Tatsache, daß **5** durch die Umsetzung

von **4** mit Ni(CO)₄ (**2**) analytisch rein zugänglich ist (Abschnitt 3.2), war es möglich, die IR- und NMR-Daten für **3** eindeutig durch Vergleich der Spektren des Gemisches bestehend aus **3** und **5** und reinem **5** zuzuordnen.

Ausbeute: 2.46 g für **3** und **5** [6.18 mmol, 96% bezogen auf eingesetztes [Ti](Cl)(C≡CSiMe₃)]. (Anm.: laut ¹H-NMR-Studien liegen **3** und **5** im Verhältnis von 5:1 vor).

IR (KBr, cm⁻¹): 1983 (s) [ν_{CO}], 1816 (w) [$\nu_{\text{C=C}}$] — ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.29 (s, SiMe₃, 9 H), 5.61 (s, C₅H₅, 10 H) — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 1.6 (SiMe₃), 114.0 (C₅H₅), 209.5 (CO) — EIMS; *m/z* (rel.Int.): 396 (12), 368 (100) M⁺ -CO. C₁₆H₁₉ClNiO (397.43).¹

3.2. Synthese von {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}Ni(CO) (**5**)

Zu 200 mg (0.5 mmol) [Ti](C≡CSiMe₃)₂ (**4**) in 20 ml eines Lösungsmittelgemisches von *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1 werden bei 25 °C in einer Portion 100 mg (0.6 mmol) Ni(CO)₄ (**2**) gegeben. Nach Ende der zu Beginn der Reaktion heftigen CO-Entwicklung wird noch 20 Min gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **5** (207 mg, 0.45 mmol, 90% bezogen auf eingesetztes **4**) als braunen Feststoff.

5. Smp.: 117 °C — IR (KBr, cm⁻¹): 1993 (s) [ν_{CO}], 1836 (w) [$\nu_{\text{C=C}}$] — ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.49 (s, SiMe₃, 18 H), 5.40 (s, C₅H₅, 10 H) — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 0.0 (SiMe₃), 103.1 (C₅H₅), 127.3 (TiC≡C), 202.6 (TiC≡C), 208.7 (CO) — FDMS; *m/z* (rel. Int.): 459 (100), M⁺; 431 (30), M⁺ - CO — Elementaranalyse für C₂₁H₂₈Si₂TiNiO (459.19): C: ber.: 54.93%, gef.: 54.52%; H: ber.: 6.15, gef.: 6.15%.

3.3. Umsetzung von **3** mit **6a–6c**; Synthese von (CO)₂Ni[P(OR)₃]₂ (**7a**, R = C₆H₅; **7b**, R = C₆H₄CH₃-2; **7c**, R = C₆H₄Bu-2) sowie **4** und **8–10**

Die Umsetzung von **3** mit den Phosphiten **6a–6c** wird beispielhaft anhand der Umsetzung von **3** mit **6b** beschrieben.

Bei 25 °C werden 500 mg (1.26 mmol) **3** und 1.36 g (3.83 mmol) **6b** in 20 ml Toluol gelöst und 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Konzentration des Filtrats auf 5 ml und Kristallisation bei -30 °C erhält

man farblose Prismen von **7b** (0.28 g, 0.30 mmol, 24% bezogen auf **3**) sowie ein gelbes Öl, aus dem sich IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch **4** sowie **8–10** nachweisen lassen. Die weitere Reinigung dieses Gemisches gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Säulendimension: 20 × 2.5 cm, -20 °C, *n*-Pentan). Mit *n*-Pentan kann zunächst als farblose Zone **10** eluiert werden. Mit *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1 läßt sich gelbes **4**, mit *n*-Pentan/Methylenchlorid (1:1) rotes **9** und mit reinem Methylenchlorid rotes **8** eluieren. Der Nachweis dieser Substanzen basiert auf Spektrenvergleich mit authentischen Proben.

7b: Die analytischen und spektroskopischen Daten von **7b** sind Ref. [13,14] zu entnehmen.

3.3.1. Röntgenstrukturanalyse von **7b**

Die Kristall- und Meßdaten von **7b** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS 2.01 durchgeführt [16]. Die Lösung der Struktur von **7b** erfolgte durch direkte Methoden, Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (Programmsystem: SHELX97) [17]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop und abhängig von ihre Nachbaratomen verfeinert. Die in Abb. 1 wiedergegebene Struktur wurden mit dem Programm ZORTEP angefertigt [18].

7a [13,14]: 500 mg (1.26 mmol) **3** und 1.17 g (3.78 mmol) **6a** werden, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach zu oben entsprechender Aufarbeitung können 0.24 g (0.33 mmol, 26% bezogen auf eingesetztes **3**) **7a** isoliert werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten von **7a** können Ref. [13,14] entnommen werden.

7c: 500 mg (1.26 mmol) **3** und 1.81 mg (3.78 mmol) **6c** werden, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach zu oben entsprechender Aufarbeitung können 0.21 g (0.20 mmol, 16% bezogen auf eingesetztes **3**) **7c** isoliert werden.

Smp.: 142 °C — IR (KBr, cm⁻¹): 2038 (s), 1982 (s) [ν_{CO}] — ¹H-NMR (C₆D₆): δ 2.22 (s, ^tBu, 54 H), 6.8–7.0 (m, C₆H₄, 24 H) — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 16.6 (C/^tBu), 16.7 (CH₃/^tBu), 121.6 (d, ³J_{CP} = 6.2 Hz, C₆H₄), 125.4, 127.3, 131.6, 131.8, 151.8 (d, ²J_{PC} = 9.2 Hz, C₆H₄), 211.6 (CO) — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 150.0 — Elementaranalyse für C₆₂H₇₈NiO₈P₂ (1071.91) C: ber.: 69.47%, gef.: 68.97%; H: ber.: 7.33%, gef.: 7.56%.

4. Ergänzungsmaterial

Die Strukturdaten (ohne Strukturaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 167318 unter folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union

¹ Da **3** in Lösung Umlagerungsreaktionen eingeht, konnten die Resonanzsignale für die Kohlenstoffatome der C≡C-Dreifachbindungen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Thomas Jannack (Arbeitsgruppe Prof. Huttner, Universität Heidelberg) sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. H.L. dankt der University of Canterbury in Christchurch, New Zealand für ein 'University of Canterbury Visiting Erskine Fellowship'.

Literatur

- [1] (a) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1;
 (b) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* (1999) 341;
 (c) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* 206–207 (2000) 101–197;
 (d) H. Lang, Th. Stein, Abhath Al-Yarmouk J. (2002) (im Druck).
- [2] (a) H. Lang, W. Frosch, I.Y. Wu, S. Blau, B. Nuber, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6266;
 (b) H. Lang, Chr. Weber, *Organometallics* 14 (1995) 4415.
- [3] (a) H. Lang, W. Imhof, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1307;
 (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 429;
 (c) H. Lang, M. Herres, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 465 (1994) 283;
 (d) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, *Organometallics* 14 (1995) 3216;
 (e) H. Lang, I.Y. Wu, S. Weinmann, Chr. Weber, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* 341 (1997) 157.
- [4] H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113.
- [5] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2664.
- [6] U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov, *Organometallics* 14 (1995) 2961.
- [7] K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 31.
- [8] (a) H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch.* 45b (1995) 212;
 (b) A. Sebal, P. Fritz, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta* 41A (1985) 1405;
 (c) R. Jimenez, M.C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 281;
- (d) A.D. Jenkins, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 165;
 (e) J.H. Teuben, H.J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 87;
 (f) M. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 383.
- [9] (a) G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 382;
 (b) H. Lang, E. Meichel, T. Stein, S. Back, E. Hovestreydt, *J. Organomet. Chem.* 633 (2001) 71.
- [10] z.B.: (a) J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79;
 (b) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219;
 (c) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* 105 (1993) 969;
 (d) A.J. Kati, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 113;
 (e) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 89;
 (f) S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 245;
 (g) R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 323.
- [11] (a) M.F. Lappert, Ch.J. Piclett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 805;
 (b) P.M. Druce, D.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spanding, R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2106.
- [12] (a) U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* 439 (1992) C36;
 (b) U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, *J. Organomet. Chem.* 468 (1994) C4;
 (c) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett.* (1996) 111;
 (d) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V.V. Burlakov, *Organometallics* 13 (1994) 2903.
- [13] C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2956.
- [14] (a) J. Olechowski, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) 269;
 (b) J.R. Wilkinson, A.R. Garber, L.J. Todd, *J. Organomet. Chem.* 77 (1974) 1;
 (c) L.J. Todd, J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 77 (1974) 25;
 (d) L.S. Meriwether, J.R. Leto, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3192;
 (e) P.C. Ellgen, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 232;
 (f) M. Bigorgne, C. Messier, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 79;
 (g) R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc, C.R. Hebd, *Seances Acad. Sci. Ser. C* 266 (1968) 806.
- [15] (a) C. Krüger, Y.H. Tsay, *Cryst. Struct. Commun.* 3 (1974) 455;
 (b) L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 499.
- [16] G.M. Sheldrick, SADABS V2.01, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2000.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELX97, Program for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [18] L. Zsolnai, G. Huttner, University of Heidelberg, Germany, 1994.