

STRUKTUREN ZWEIER $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -BISCARBEN-KOMPLEXE MIT TEILWEISE UNGEWÖHNLICHEN BINDUNGSVERHÄLTNISSEN AN DEN CARBEN-KOHLSTOFFATOMEN

ULRICH SCHUBERT*, KLAUS ACKERMANN, N. HOA TRAN HUY** und WERNER KÖLL
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*
 (Eingegangen den 2. Dezember 1981)

Summary

X-ray structure analyses of $(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OEt})$ (I) and $(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OEt})\text{CHPhCHPhC}(\text{OEt})$ (II) are presented. In I the five-membered chelate ring is planar and the complex is symmetrically built, both carbene moieties showing the same bonding parameters (Cr—C(carbene): 200.0(6) and 200.4(7) pm; C(carbene)—O: 131.8(8) and 130.8(8) pm). In II the C(carbene)—Cr bond lengths differ from each other: 198(1) and 202(1) pm. Electronic adjustment results from the corresponding alkoxy group (C(carbene)—O: 134(1) and 127(1) pm). The reason for this difference seems to be the sterically-induced twist of the five-membered chelate ring. Complex II is unsymmetrically distorted.

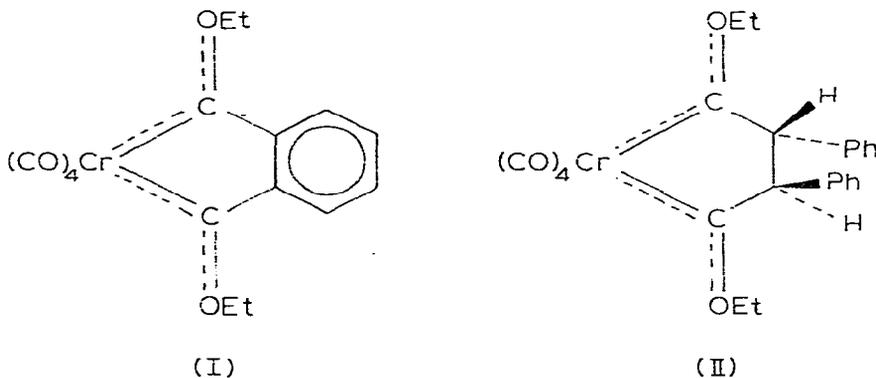
Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturanalysen der Biscarben-Komplexe $(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OEt})$ (I) und $(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})$ (II) werden diskutiert. In I ist der fünfgliedrige Chelat-Ring eben. Der Komplex ist symmetrisch gebaut und beide Carben-Einheiten weisen gleiche Bindungsparameter auf (Cr—C(Carben): 200.0(6) und 200.4(7) pm; C(Carben)—O: 131.8(8) und 130.8(8) pm. In II sind die beiden Carbenkohlenstoff—Chrom-Bindungslängen verschieden: 198(1) und 202(1) pm. Elektronischer Ausgleich erfolgt über die jeweilige Alkoxygruppe (C(Carben)—O: 134(1) und 127(1) pm). Ursache für die unterschiedliche Bindung der beiden Carben-Kohlenstoffatome scheint die sterisch bedingte Faltung des Chelat-Fünfrings zu sein. Der Komplex II ist unsymmetrisch verzerrt.

* Ständige Adresse: Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, F 91128 Palaiseau Cédex (France).

Seit etwa 10 Jahren ist eine Reihe von Komplexen dargestellt und strukturell charakterisiert worden, in denen zwei Carben-Liganden oder ein chelatisierender Biscarben-Ligand an ein Metall koordiniert sind. Will man aus den Strukturen derartiger Komplexe möglichst unverfälschte Aussagen über den gegenseitigen Einfluss der Carben-Liganden und über strukturelle Konsequenzen des Vorhandenseins zweier Carben-Liganden für das Metallkomplex-Fragment ableiten, so sollten die übrigen Liganden am Metall untereinander gleich sein. Bei allen Biscarben-Komplexen, die diese Voraussetzung erfüllen [1–7], sind jedoch, bis auf eine Ausnahme [1], stets zwei organische Reste an die Carbenkohlenstoff-Atome gebunden, die sehr gute π -Donor-Eigenschaften besitzen. Dies hat zur Folge, dass der Metall–Carbenkohlenstoff-Bindungsgrad nicht wesentlich grösser als eins ist [8]. Die in diesen Verbindungen beobachteten Strukturphänomene sind daher nicht typisch für Carben-Komplexe.

Kürzlich wurden zwei Chrom-Komplexe mit chelatisierenden Biscarben-Liganden, I [9,10] und II [10], dargestellt, die aufgrund der bisherigen Erfahrungen einen höheren π -Bindungsanteil zwischen Metall und Carbenkohlenstoff enthalten [8]. Mit der oben genannten Zielsetzung haben wir von I und II Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Über die Struktur von I wurde bereits in einer Kurzmitteilung [9] berichtet.



Experimentelles

Die Zellkonstanten von I und II wurden durch Präzessions-Aufnahmen bestimmt: I: Monoklin, a 716.5(5), b 2256(3), c 1087.5(6) pm, β 114.14(5)°, V 1604 $\times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}}$ 1.47 g/cm³. II: Monoklin, a 2798(2), b 939.4(5), c 1950(1) pm, β 122.38(5)°, V 4329 $\times 10^6$ pm³; Raumgruppe $C2/c$ ($Z = 8$), $d_{\text{ber.}}$ 1.41 g/cm³. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ (I: 2523, II: 3383 unabhängige Reflexe) erfolgte bei -20°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit Hilfe von Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der ω -scan-Methode ($\Delta\omega$ 0.9°). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur erfolgte die Lösung der Strukturen nach der Patterson-/Differenz-Fourier-Methode. Die Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert, wobei bei I anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome, bei II nur für das Metallatom und einen Teil der

(Fortsetzung s. S. 159)

TABELLE 1. ATOMKOORDINATEN VON I UND II

	I			II		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Cr	0.2193(2)	0.34127(5)	0.18836(10)	0.06642(7)	0.0626(2)	0.1819(1)
C(1)	0.5085(12)	0.3433(3)	0.2729(6)	0.0670(4)	0.1924(12)	0.2545(6)
O(1)	0.6801(9)	0.3481(3)	0.3191(5)	0.0683(3)	0.2744(8)	0.3000(5)
C(2)	0.2207(11)	0.3045(3)	0.0350(7)	-0.0124(5)	0.0550(13)	0.1206(6)
O(2)	0.2219(10)	0.2757(2)	-0.0522(5)	-0.0615(3)	0.0473(9)	0.0819(5)
C(3)	-0.0661(12)	0.3512(3)	0.1047(7)	0.0654(5)	-0.0767(14)	0.1143(6)
O(3)	-0.2368(9)	0.3604(2)	0.0527(6)	0.0664(4)	-0.1703(10)	0.0749(5)
C(4)	0.2083(12)	0.2622(4)	0.2407(7)	0.0665(4)	-0.0827(12)	0.2457(7)
O(4)	0.2091(10)	0.2125(2)	0.2607(5)	0.0634(3)	-0.1752(9)	0.2823(5)
C(5)	0.2124(10)	0.3811(3)	0.3512(6)	0.1487(4)	0.0818(11)	0.2292(6)
C(6)	0.2384(9)	0.4255(3)	0.1373(6)	0.0691(4)	0.2187(11)	0.1126(6)
O(5)	0.1985(7)	0.3648(2)	0.4635(4)	0.1962(3)	0.0414(8)	0.2976(4)
O(6)	0.2501(7)	0.4534(2)	0.0353(4)	0.0426(3)	0.3329(8)	0.0777(4)
C(51)	0.1853(11)	0.3022(3)	0.4934(7)	0.1976(5)	-0.0429(14)	0.3612(7)
C(52)	0.1703(13)	0.3014(3)	0.6268(7)	0.1949(5)	0.0488(16)	0.4190(8)
C(61)	0.2628(11)	0.4201(3)	-0.0754(6)	-0.0029(5)	0.3861(12)	0.0883(7)
C(62)	0.2845(12)	0.4645(3)	-0.1688(7)	0.0189(5)	0.5183(14)	0.1378(7)
C(7)	0.2402(10)	0.4709(3)	0.2382(6)	0.1174(4)	0.2002(11)	0.0980(6)
C(8)	0.2224(10)	0.4458(3)	0.3509(6)	0.1690(4)	0.1605(10)	0.1812(6)
C(9)	0.2212(11)	0.4841(3)	0.4537(6)			
C(10)	0.2374(11)	0.5440(3)	0.4405(7)			
C(11)	0.2575(11)	0.5682(3)	0.3278(7)			
C(12)	0.2557(10)	0.5310(3)	0.2266(6)			
C(71)				0.2172(4)	0.1013(10)	0.1791(6)
C(72)				0.2694(4)	0.1593(12)	0.2162(6)
C(73)				0.3141(5)	0.0979(12)	0.2121(7)
C(74)				0.3043(5)	-0.0255(13)	0.1728(7)
C(75)				0.2538(5)	-0.0894(13)	0.1360(7)
C(76)				0.2093(5)	0.0314(13)	0.1387(6)
C(81)				0.1285(4)	0.3205(11)	0.0582(5)
C(82)				0.1444(4)	0.4547(12)	0.0915(6)
C(83)				0.1538(4)	0.5645(14)	0.0540(6)
C(84)				0.1455(5)	0.5418(14)	0.0192(7)
C(85)				0.1340(5)	0.4128(13)	-0.0542(7)
C(86)				0.1240(4)	0.2963(12)	-0.0166(6)
H(511)	0.0523	0.2824	0.4123	0.1626	0.0987	0.3379
H(512)	0.3188	0.2864	0.4919	0.2281	0.1008	0.3889
H(521)	0.0395	0.3200	0.6133	0.2074	0.0007	0.4698
H(521)	0.2748	0.3237	0.6934	0.1567	0.0808	0.3996
H(523)	0.1683	0.2625	0.6600	0.2180	0.3313	0.4319
H(611)	0.1085	0.3982	-0.1247	0.0349	0.4166	0.0411
H(612)	0.3916	0.3842	-0.0510	-0.0082	0.3270	0.1197
H(621)	0.4024	0.4900	-0.1274	0.0456	0.5137	0.1910
H(622)	0.1635	0.4899	-0.1984	0.0124	0.5723	0.1336
H(623)	0.2875	0.4461	-0.2455	0.0343	0.5817	0.1141
H(9)	0.2200	0.4612	0.5437			
H(10)	0.2428	0.5706	0.5272			
H(11)	0.2500	0.6145	0.3333			
H(12)	0.2646	0.5474	0.1463			
H(7)				0.1074	0.1150	0.0624
H(8)				0.1871	0.2407	0.2157
H(72)				0.1492	0.4717	0.1440
H(73)				0.1653	0.6605	0.0843
H(74)				0.1570	0.6142	0.0465
H(75)				0.1246	0.2888	-0.1084
H(76)				0.1177	0.1973	0.0377
H(82)				0.2769	0.2475	0.2470
H(83)				0.3518	0.1440	0.2378
H(84)				0.3313	0.0710	0.1609
H(85)				0.2463	0.1822	0.1085
H(86)				0.1719	0.0787	0.1068

TABELLE 2. INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad)

	I	II		I	II
Cr—C(1)	189.3(9)	186.2(11)	C(1)—Cr—C(3)	171.7(3)	175.8(6)
Cr—C(2)	186.6(8)	186.4(13)	C(1)—Cr—C(5)	88.7(3)	92.9(5)
Cr—C(3)	188.1(9)	184.7(12)	C(1)—Cr—C(6)	85.7(3)	92.6(5)
Cr—C(4)	188.3(8)	184.5(12)	C(3)—Cr—C(5)	87.7(3)	88.1(5)
Cr—C(5)	200.4(7)	197.6(13)	C(3)—Cr—C(6)	86.4(3)	91.7(5)
Cr—C(6)	200.0(6)	202.4(10)	C(2)—Cr—C(5)	179.0(3)	170.0(5)
C(5)—O(5)	131.8(8)	133.8(12)	C(2)—Cr—C(6)	98.5(3)	93.1(5)
C(5)—C(8)	146.2(9)	152.1(16)	C(4)—Cr—C(6)	178.4(3)	177.8(5)
C(6)—O(6)	130.8(8)	127.3(13)	C(4)—Cr—C(5)	97.9(3)	99.9(5)
C(6)—C(7)	149.7(9)	153.3(18)	C(5)—Cr—C(6)	81.3(3)	78.2(5)
C(7)—C(8)	140.3(9)	153.1(14)	C(2)—Cr—C(4)	82.3(3)	88.7(5)
			Cr—C(5)—O(5)	137.1(5)	136.6(8)
			Cr—C(5)—C(8)	115.2(5)	118.8(8)
			O(5)—C(5)—C(8)	107.6(6)	104.6(9)
			Cr—C(6)—O(6)	136.8(5)	138.5(8)
			Cr—C(6)—C(7)	115.3(5)	113.1(7)
			O(6)—C(6)—C(7)	107.9(5)	108.4(9)
			C(6)—C(7)—C(8)	112.8(6)	104.8(9)
			C(7)—C(8)—C(5)	115.3(6)	108.7(8)

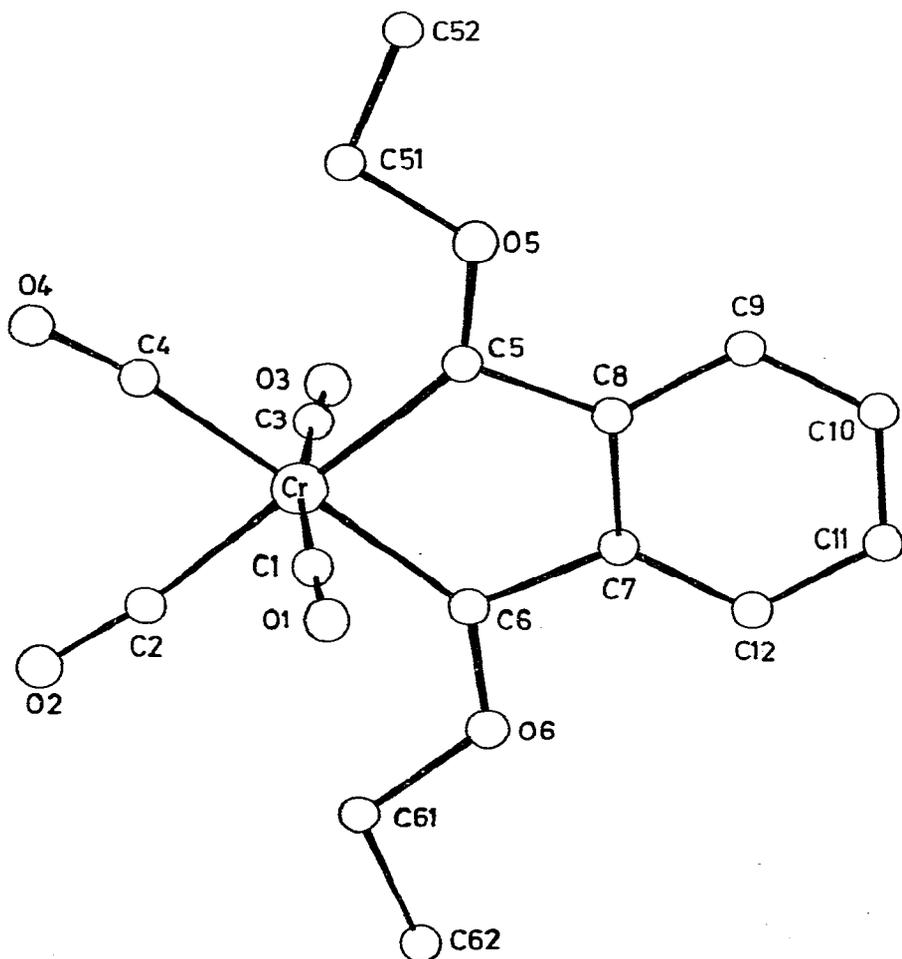


Fig. 1. Ansicht von I. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

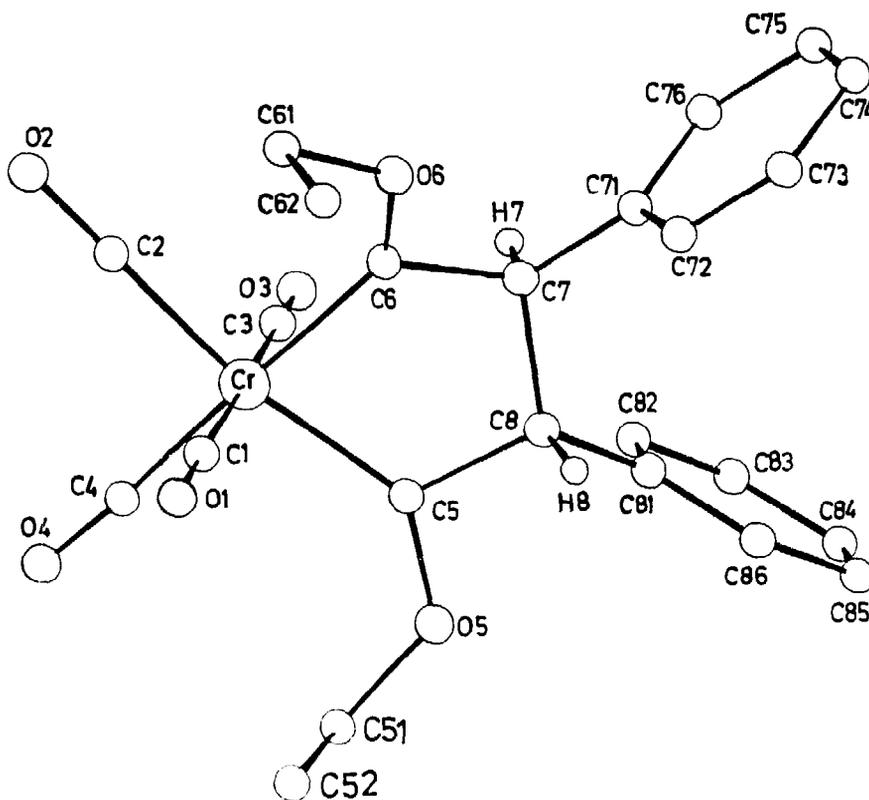


Fig. 2. Ansicht von II. Die meisten Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

Kohlen- und Sauerstoffatome angewandt wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Für 1722 (I) bzw. 1803 Reflexe (II) mit $F_o \geq 3.9\sigma(F_o)$ waren die abschliessenden R -Faktoren bei I: $R = 0.066$, $R_w = 0.059$, bei II: $R = 0.094$, $R_w = 0.087$. Die Atomkoordinaten von I und II sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Eine Liste der Temperaturfaktoren kann von den Autoren angefordert werden. In Tabelle 2 sind wichtige Abstände und Winkel in I und II gegenübergestellt; Abbildungen 1 und 2 zeigen Ansichten der Komplexe I und II.

Beschreibung der Strukturen und Diskussion

Die Strukturen von I und II unterscheiden sich in überraschender Weise voneinander: Während I annähernde C_{2v} -Symmetrie besitzt (nichtkristallographische Spiegelebene durch C(1), C(3), Cr und senkrecht zum Biscarben-Liganden), beide Molekülhälften also ungefähr gleich sind, ist II völlig unsymmetrisch gebaut und die beiden Carben-Einheiten innerhalb des Komplexes II sind deutlich verschieden. Es soll daher zuerst die Struktur von I diskutiert werden; die

Interpretation der dort beobachteten Strukturparameter soll anschliessend die bei II gefundenen Abweichungen zu verstehen helfen.

Bei I liegen alle Nichtwasserstoff-Atome ausser den beiden CO-Liganden C(1), O(1) und C(3), O(3) annähernd in einer Ebene. Eine deutliche Abweichung von der least-squares Ebene dieser Atome findet sich mit 13.4(7) pm lediglich bei O(4). Das Koordinations-Oktaeder am Chromatom ist innerhalb dieser Ebene in der Weise verzerrt, dass (1) der Winkel C(Carben)—Cr—C(Carben) auf 81.3° verkleinert ist, (2) der Winkel zwischen den dazu *trans*-ständigen CO-Liganden annähernd gleich gross ist (82.3°) (d.h. die Winkel C(2)—Cr—C(5) und C(4)—Cr—C(6) weichen nur geringfügig von 180° ab) und als Folge davon (3) die Winkel C(4)—Cr—C(5) und C(2)—Cr—C(6) stark aufgeweitet sind (97.9 bzw. 98.5°). Die "axialen" CO-Liganden schliessen untereinander einen Winkel C(1)—Cr—C(3) von 171.7° ein und sind symmetrisch zum Biscarben-Liganden hingebogen. Die beobachtete C_{2v} -Verzerrung des Koordinations-Oktaeders am Chrom ist eine Folge der Bindungs-Eigenschaften der beiden Carben-Einheiten, denn: "the $M(CO)_n$ fragment [in $M(CO)_nL$] will adjust its geometry according to the quality of the bonding provided to it by L" [11].

Die Abstände der beiden Carbenkohlenstoffatome C(5) und C(6) zum Chromatom und zu den jeweiligen Sauerstoffatomen der Ethoxygruppen sind in I innerhalb der Standardabweichungen gleich und entsprechen den in $(CO)_5CrC(OAlkyl)R$ -Komplexen gefundenen Werten, wenn R keine oder nur schwache π -Donor-Eigenschaften besitzt (vgl. [8]). Der Unterschied im π -Donor-Verhalten des $(CO)_5Cr$ -Restes und des $(CO)_4(\text{Carben})Cr$ -Restes ist demnach bei I zu gering, um signifikante Auswirkungen auf die Cr—C(Carben) bzw. C(Carben)—O-Bindungen zu haben. Die gefundenen Abstände um die Carbenkohlenstoffatome lassen auch vermuten, dass der Phenylen-Ring nichts oder nur wenig zur elektrostatischen Stabilisierung der Carbenkohlenstoffe beiträgt, diese also hauptsächlich π -Wechselwirkung mit dem Metallatom und den jeweiligen Alkoxygruppen eingehen.

Die Bindungswinkel an den Carbenkohlenstoffen werden sicher durch die Ausbildung des CrC_4 -Fünfrings beeinflusst. Bei $(CO)_5CrC(OAlkyl)R$ -Komplexen, in denen wie in I der Alkyl-Rest und die Gruppe R *trans*-ständig relativ zur C≡O-Bindung sind, betragen die Cr—C(Carben)—O-Winkel 126 – 134° (vgl. [8]). Die in I gefundene leichte Aufweitung dieser Winkel wäre aber auch ohne Ringschluss wegen der koplanaren Anordnung der Carben- und CO-Liganden und der damit verbundenen sterischen Wechselwirkungen zu erwarten gewesen. Da Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff relativ "weich" sind (vgl. [12]), hat dies aber keine nennenswerten Auswirkungen auf die Festigkeit der Bindungen.

Nach theoretischen Überlegungen [13,14] sollte in $(CO)_5Cr$ Carben-Komplexen für die Rotation des Carben-Liganden um die Cr—C(Carben)-Achse höchstens eine sehr geringe Barriere bestehen. Die in Röntgenstrukturanalysen solcher Komplexe gefundene Stellung der Carben-Ebene relativ zum $Cr(CO)_5$ -Rest (meist auf Lücke zwischen zwei CO-Liganden) wird daher hauptsächlich durch sterische Effekte bestimmt. Für *cis*- $(CO)_4Cr(CH_2)_2$ wurde ein Energieminimum für die Konformation berechnet [14], bei der beide Carben-Ebenen koplanar zu den Ebenen der CO-Liganden sind, jedoch aufeinander senkrecht stehen. Es wurde aber auch festgestellt, dass dieses Ergebnis nicht generell auf Komplexe *cis*- $(CO)_4Cr(CR_2)_2$ mit $R \neq H$ übertragbar ist, dass die im Einzelfall zu erwar-

tende Konformation vielmehr von den sterischen und elektronischen Eigenschaften von R stark beeinflusst werden sollte [14]. In I sind die beiden Carben-Ebenen (Cr, C(5), C(8), O(5) bzw. Cr, C(6), C(7), O(6)) koplanar mit der "Äquatorebene" am Chrom (Cr, C(2), C(4), C(5), C(6)), eine Anordnung, die offensichtlich durch die sp^2 -Hybridisierung der beiden Phenylen-Kohlenstoffatome C(7) und C(8) begünstigt wird.

Der Biscarben-Ligand in II unterscheidet sich von dem in I dadurch, dass die Ring-Kohlenstoffatome C(7) und C(8) sp^3 - statt sp^2 -hybridisiert sind. Obwohl auch bei sp^3 -Hybridisierung dieser beiden Kohlenstoffatome ein planarer CrC_4 -Fünfring möglich wäre, bei dem sich Bindungslängen und -winkel nicht stark von dem in I unterscheiden sollten, wird diese Konformation nicht gefunden. Die dafür notwendige eclipsed-Anordnung der Substituenten entlang der C(7)–C(8)-Bindung ist offensichtlich (zumindest im Kristall) zu ungünstig. Vielmehr wird in II staggered-Konformation entlang C(7)–C(8) beobachtet. Dies hat zur Folge, dass der Chelat-Fünfring gewellt ist und die beiden Carben-Ebenen 40.9° gegeneinander verdreht sind. Ein naheliegender Kompromiss für die Orientierung der Carben-Ebenen wäre, dass beide mit der Ebene der CO-Liganden gleich grosse Torsionswinkel einschliessen würden. Statt dessen wird jedoch die Ebene um den Carbenkohlenstoff C(6) um 37.1° , die Ebene um C(5) aber nur um 16.2° gegen die Koordinations-Ebene des Metalls verdreht. Damit werden die Bindungsverhältnisse um die beiden Carbenkohlenstoffe deutlich voneinander verschieden: Aus dem langen Cr–C(6)-Abstand (202 pm) und dem kurzen Cr–C(5)-Abstand (198 pm) ist zu folgern, dass das p -Orbital an C(5) wegen des geringeren Torsionswinkels besser zur Ausbildung einer π -Bindung mit dem entsprechenden Metallorbital geeignet ist als das p -Orbital an C(6). Als Folge des geringeren Cr–C(6)-Bindungsgrades muss die Ethoxy-Gruppe an C(6) stärker π -Elektronendichte an den Carbenkohlenstoff abgeben als die an C(5), was mit der verkürzten C(6)–O(6)-Bindungslänge (127 pm gegenüber 134 pm bei C(5)–O(5)) auch experimentell gefunden wird. Tatsächlich ist C(6)–O(6) der kürzeste bisher in Alkoxy-carben-Komplexen gefundene C(Carben)–O-Abstand (vgl. [8]). Durch die schlechten Acceptor-Eigenschaften des Carbenkohlenstoffs C(6) verbleibt in II mehr Elektronendichte am Metall als in I und führt dazu, dass in II die Cr–C(5)-Bindungslänge kürzer ist als die Cr–C(Carben)-Abstände in I.

Die unterschiedlichen Bindungs-Eigenschaften der beiden Carbenkohlenstoffe wirken sich auf die Bindungswinkel am Chrom als stark unsymmetrische Verzerrung des Metalloktäeders aus. Die stärksten Abweichungen finden sich in der Ebene C(2), C(4), Cr, C(5), C(6), wo der C(5)–Cr–C(6)-Winkel von 78.2° weitgehend durch eine Vergrösserung von C(5)–Cr–C(4) auf 99.9° ausgeglichen wird.

Folgerungen

Aufgrund des Vergleichs der Strukturparameter in I und II ist offensichtlich, dass die bei II beobachtete Ungleichheit der beiden Carben-Reste durch die Substituenten an C(7) und C(8) erzwungen wird. Da im ^{13}C -NMR-Spektrum von II keine Aufspaltung von Signalen zu beobachten ist [10], kann man davon ausgehen, dass im Kristallgitter von II ein Zustand "eingefroren" ist, der in Lösung

nur kurzzeitig durchlaufen wird. Die mit der Verdrillung der Carben-Ebene gegen das Metalloctaeder verbundene Änderung der Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung ist durch die "Puffer"-Wirkung der Alkoxy-Gruppe möglich: Vergrößerung des Carbenkohlenstoff–Sauerstoff-Bindungsgrades über das etwa bei I beobachtete "Normal"-Mass hinaus stabilisiert den Carbenkohlenstoff auch dann noch ausreichend, wenn der Carbenkohlenstoff–Metall-Bindungsgrad abnimmt. Die zweite Carben-Einheit "spürt" die Verdrillung der ersten durch Verstärkung der Rückbindung vom Metall, worauf ihre Carbenkohlenstoff–Sauerstoff-Bindung durch Abbau der π -Wechselwirkung reagiert. Über das Metallatom hinweg sind also die beiden Carben-Einheiten elektronisch miteinander gekoppelt und die Bindungsverhältnisse des einen Carbenkohlenstoffatoms stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit denen des anderen.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dres. E.O. Fischer, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn J. Riede für die Durchführung der Diffraktometermessungen und Herrn Prof. Dr. P. Hofmann, Erlange, für wertvolle Diskussionen. N. Hoa Tran Huy dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- 1 V.B. Pukhnavich, Yu.T. Struchkov, G.G. Aleksandrov, S.P. Sushchinskaya, E.O. Tsetlina und M.G. Voronkov, *Koord. Khim.*, 5 (1979) 1535.
- 2 W.M. Butler und J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2416; 12 (1973) 540.
- 3 L. Manojlović-Muir, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C45.
- 4 P. Domiano, A. Musatti, M. Nardelli und G. Predieri, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2165.
- 5 J. Miller, A.L. Balch und J.H. Enemark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4613.
- 6 M.F. Lappert, P.L. Pye und G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1272.
- 7 M.F. Lappert, P.L. Pye, A.J. Rogers und G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981) 701.
- 8 U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) 373, und die dort zit. Lit.
- 9 E.O. Fischer, W. Röhl, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 611.
- 10 E.O. Fischer, W. Röhl, N.H. Tran Huy und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 M. Elia und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1058.
- 12 E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3209.
- 13 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 14 Maynard M.L. Chen, Ph. D. Thesis, Cornell Univ., 1975.