

## Preliminary communication

### REAKTION DES HYDRIDODICOBALT-KATIONS $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$ MIT $C_2(CO_2Me)_2$ : BILDUNG UND KRISTALLSTRUKTUR EINES ZWEIKERNKOMPLEXES MIT $O=C(OMe)CH=C(CO_2Me)PMe_2$ ALS 6-ELEKTRONEN-DONORLIGAND

R. ZOLK und H. WERNER\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,  
 D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

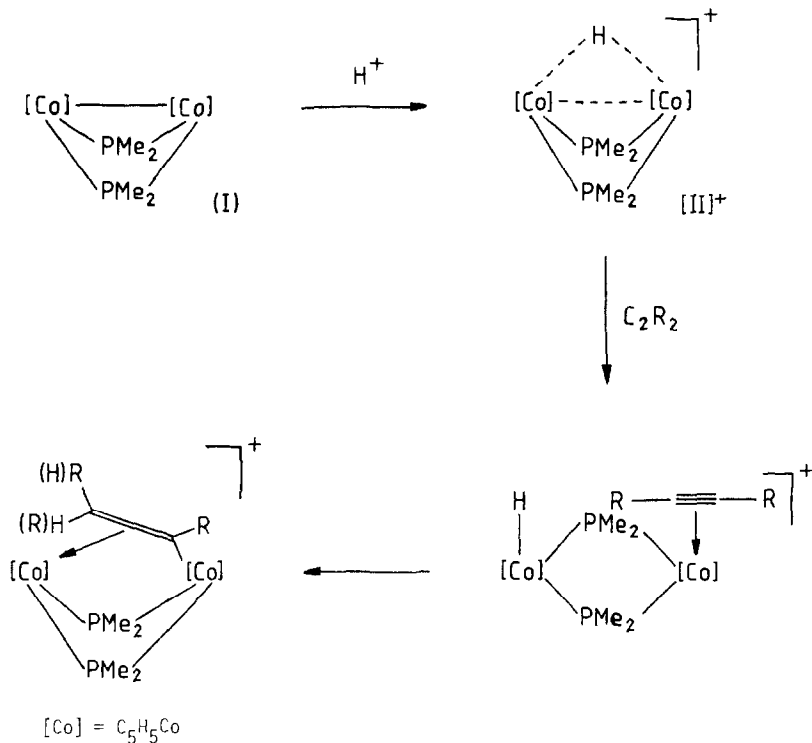
(Eingegangen den 24. Mai 1983)

#### Summary

$[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]BF_4$  ( $[II]BF_4$ ) reacts with  $C_2(CO_2Me)_2$  to give the products III and IV. The ionic compound III which formally is a 1/1 adduct of  $[II]BF_4$  and  $C_2(CO_2Me)_2$  has been characterized by X-ray structure analysis. III contains the group  $O=C(OMe)CH=C(CO_2Me)PMe_2$  as a 6-electron donor ligand chelated to a cobalt atom and  $\pi$ -bonded to the other cobalt atom. Complex IV is a neutral compound which also can be obtained from  $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$  (I) and  $C_2(CO_2Me)_2$ .

Mit der Protonierung des Zweikernkomplexes  $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$  (I) und der anschliessenden Umsetzung des Hydridodicobalt-Kations  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$  ( $[II]^+$ ) mit Phosphinen, Phosphiten [1], Kohlenmonoxid und Isonitrilen [2] zu den Verbindungen  $[C_5H_5(H)Co(\mu-PMe_2)_2Co(L)C_5H_5]^+$  ( $L = PMe_3, PMe_2H, P(OMe)_3, CO, CNMe$  etc.) war uns kürzlich die schrittweise Addition einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base an eine Metall—Metall-Bindung gelungen. In Fortführung dieser Arbeiten interessierte es uns, ob es möglich ist, die Öffnung der Hydridobrücke auch mit einfachen ungesättigten organischen Molekülen zu erreichen und z.B. mit Alkinen die Reaktionssequenz wie in Schema 1 zu realisieren.

Das  $BF_4$ -Salz des Komplexkations  $[II]^+$  reagiert mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Methanol bei 50°C unter Bildung zweier Verbindungen, die chromatographisch getrennt werden können und die Zusammensetzung  $[(C_5H_5)_2Co_2(PMe_2)_2(H)C_2(CO_2Me)_2]BF_4$  (III) und  $[(C_5H_5)_2Co_2(PMe_2)_2C_2(CO_2Me)_2]$  (IV) besitzen. III bildet schwarzbraune, luftstabile Kristalle, die in Nitromethan die für einen 1/1-Elektrolyten zu erwartende Leitfähigkeit zeigen.

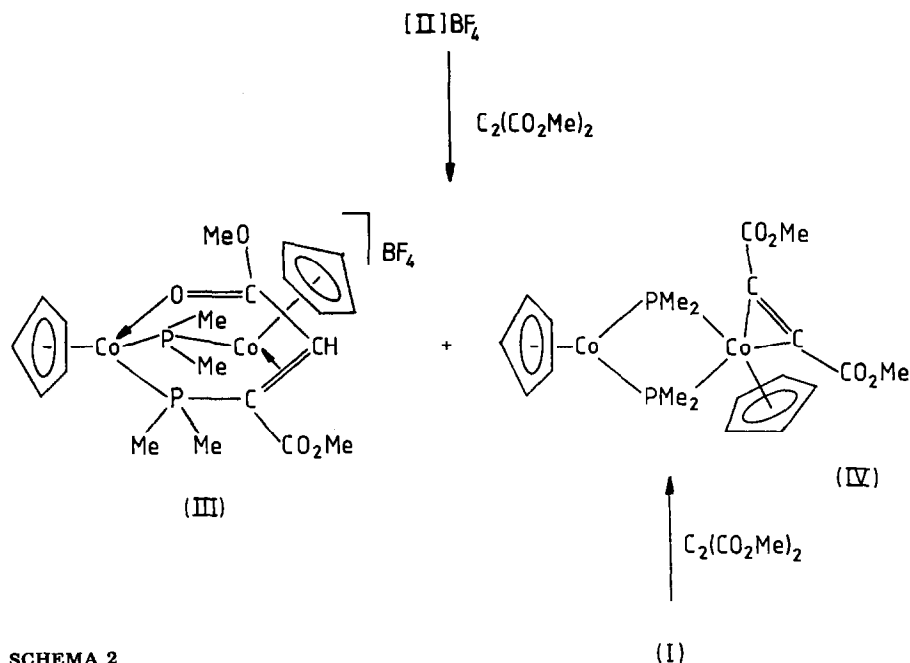


SCHEMA 1

IV ist ein Neutralkomplex, der thermisch sehr stabil ist und auch durch Umsetzung von I mit  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  entsteht. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak mit relativ hoher Intensität und nachfolgend die durch  $\text{CH}_3$ -Abspaltung gebildeten Bruchstücke.

Zur Ermittlung der Struktur der Verbindungen III und IV wurden zunächst die NMR-Spektren vermessen. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachtet man für die Cyclopentadienylprotonen in jedem Fall zwei Signale, so dass ein symmetrischer Aufbau (für IV z.B. entsprechend  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)\text{CoC}_5\text{H}_5]$ ) ausscheidet. Charakteristisch für das Spektrum von III ist ausserdem, dass 2 Signale für die  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Protonen und 4 intensitätsgleiche Signale für die Protonen der  $\text{PCH}_3$ -Gruppen auftreten, von denen die letzteren unterschiedliche PH-Kopplungen zeigen. Für das ursprünglich in [II]<sup>+</sup> vorhandene hydridische Proton wird schliesslich ein Dublett-von-Dubletts bei  $\delta$  4.05 ppm (d.h. im olefinischen Bereich) gefunden, was mit der Annahme der Bildung einer durch Alkin-Insertion entstandenen Vinylgruppierung übereinstimmen könnte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IV ist im Vergleich mit demjenigen von III wesentlich einfacher strukturiert und lässt sowohl eine äquivalente Anordnung der Phosphidobrücken als auch eine gleichartige Koordination der beiden Alkinhälften erkennen. Im Einklang damit zeigt auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal, das bei Raumtemperatur aufgrund des Quadrupolmoments der



SCHEMA 2

Cobaltatome sehr breit, bei  $-60^{\circ}\text{C}$  jedoch als scharfes Singulett zu erkennen ist. Die Lage des Signals bei  $\delta$  11.74 ppm deutet an, dass sehr wahrscheinlich keine Metall–Metall-Bindung vorliegt [3]. Ein Strukturvorschlag ist in Schema 2 wiedergegeben,

Zur Bestimmung der Struktur von III haben wir eine Kristallstrukturanalyse [4] durchgeführt, deren Ergebnis in Fig. 1 sowie Tab. 1 und 2 zusammengestellt ist. Danach liegt neben einer Dimethylphosphidobrücke ein Dimethylvinylphosphan  $\text{O}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{PMe}_2$  als Chelatligand vor, das zusätzlich über die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an ein Metall  $\pi$ -gebunden ist. In dem Metallacyclus sind C(8), C(6), C(5) und P(2) annähernd koplanar. Co(2) liegt stark (98.5(1) pm), O(3) wenig (23.1(4) pm) über dieser Ebene. Der Cobalt–Cobalt-Abstand von 363.7(1) pm ist um ca. 110 pm grösser als in I (254.4 pm) und [II]<sup>+</sup> (251.7 pm) [5] und weist auf keine Metall–Metall-Wechselwirkung hin. Der Winkel P(1)–Co(2)–P(2) besitzt mit  $86.4(1)^{\circ}$  fast den gleichen Wert wie in [II]<sup>+</sup> ( $86.5(1)^{\circ}$ ), während der Winkel Co(1)–P(1)–Co(2) mit  $111.0(1)^{\circ}$  im Vergleich mit  $72.2(1)^{\circ}$  in [II]<sup>+</sup> deutlich aufgeweitet ist. Der Abstand C(5)–C(6) liegt mit 146.1(9) pm etwa zwischen den Abständen einer  $\text{C}=\text{C}$ -Doppel- und einer  $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindung. Auch die Abstände C(5)–C(7) und C(6)–C(8) sind mit 150.4(9) bzw. 143.9(10) pm kürzer als die einer  $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindung und lassen eine gewisse Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen vermuten. Als Folge der Koordination von O(3) an Co(2) ist der Abstand C(8)–O(3) mit 125.7(8) pm deutlich grösser als derjenige von C(7) zu O(1), was sich auch im IR-Spektrum durch das Auftreten einer zweiten CO-Bande bei niedrigerer Frequenz ( $1577\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen gibt. Wie man aus den hohen Standardabweichungen der Lagekoordinate und den *B*-Werten ersehen kann, ist das BF<sub>4</sub>-Anion fehlgeordnet. Es wurde nur eine Lage pro Fluor-Atom bestimmt.

TABELLE 1. ATOMPARAMETER DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR IST DEFINIERT:

$$T = \exp[-1/4(h^2 a^* B_{11} + k^2 b^* B_{22} + l^2 c^* B_{33} + 2hka^* B_{13} + 2hla^* B_{13} + 2hkb^* c^* B_{23})]; B_{ij} \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Co(1)	0.0471(1)	0.2752(1)	0.3621(1)	3.00(5)	3.76(5)	2.85(5)	0.53(4)	0.60(3)	0.09(3)
Co(2)	0.3391(1)	0.1630(1)	0.2967(1)	3.24(5)	2.92(4)	3.04(4)	0.34(3)	0.57(3)	-0.26(3)
F(1)	0.1147(2)	0.1818(1)	0.2750(1)	3.08(8)	3.80(9)	3.02(8)	-0.12(7)	0.38(6)	-0.28(6)
F(2)	0.3515(2)	0.2986(1)	0.3263(1)	3.03(8)	2.96(7)	3.12(8)	0.02(6)	0.46(6)	-0.06(6)
C(1)	0.0557(8)	0.2009(5)	0.1654(4)	4.59(39)	6.10(42)	3.39(34)	0.41(34)	0.04(29)	-0.86(30)
C(2)	0.0372(8)	0.0774(5)	0.2898(6)	4.65(40)	3.91(36)	7.56(51)	-0.86(32)	0.71(36)	-1.01(34)
C(3)	0.5160(8)	0.3336(5)	0.7326(5)	3.46(35)	4.91(40)	6.69(47)	-0.25(31)	0.03(32)	-1.15(34)
C(4)	0.3115(8)	0.3690(5)	0.2390(4)	5.57(41)	3.67(33)	3.62(32)	-0.17(31)	0.39(30)	0.38(27)
C(5)	0.2339(7)	0.3196(4)	0.3998(4)	3.57(32)	2.62(27)	2.62(27)	0.32(24)	0.24(24)	-0.25(21)
C(6)	0.1929(7)	0.2520(4)	0.4540(4)	4.14(35)	3.34(32)	2.52(29)	0.57(27)	0.47(26)	-0.04(25)
C(7)	0.2339(8)	0.4065(4)	0.4396(5)	4.69(37)	3.14(33)	3.72(35)	0.63(28)	0.03(29)	0.09(27)
C(8)	0.2491(8)	0.1669(4)	0.4582(4)	5.11(38)	3.42(32)	2.60(30)	0.29(30)	-0.33(28)	0.38(26)
C(9)	0.2848(13)	0.5526(6)	0.4219(6)	13.94(92)	3.18(38)	7.17(55)	0.23(49)	3.05(58)	-1.22(36)
C(10)	0.2684(12)	0.0373(6)	0.5346(5)	11.83(77)	3.84(40)	5.38(44)	1.46(45)	1.79(47)	1.31(35)
C(11)	-0.0936(11)	0.3234(10)	0.4314(6)	5.64(54)	13.42(95)	3.95(45)	5.63(62)	0.53(40)	-1.46(57)
C(12)	-0.1436(9)	0.2483(8)	0.3932(7)	3.48(42)	10.87(77)	7.34(61)	1.25(46)	2.83(41)	3.53(58)
C(13)	-0.1467(8)	0.2623(7)	0.3105(6)	2.81(36)	7.58(60)	6.65(52)	1.10(36)	0.52(34)	-1.42(43)
C(14)	-0.1055(9)	0.3455(6)	0.2744(6)	4.44(40)	6.13(51)	5.50(47)	1.94(37)	-0.28(34)	1.17(38)
C(15)	-0.0763(10)	0.3822(6)	0.3734(7)	5.81(50)	5.97(49)	6.60(55)	2.39(41)	-0.20(43)	-0.91(45)
C(16)	0.4273(10)	0.0449(5)	0.2744(6)	7.40(56)	3.28(37)	7.54(55)	1.60(38)	3.12(45)	0.07(36)
C(17)	0.5319(8)	0.1075(6)	0.2932(5)	4.27(40)	5.60(46)	5.62(43)	2.06(36)	1.06(33)	-0.47(37)
C(18)	0.5106(8)	0.1700(5)	0.2346(5)	3.96(37)	4.57(38)	5.03(39)	0.36(31)	1.95(32)	-0.89(33)
C(19)	0.3947(9)	0.1497(6)	0.1788(5)	5.04(42)	6.05(48)	4.02(37)	0.92(37)	1.88(33)	-0.67(33)
C(20)	0.3480(9)	0.0718(6)	0.2037(6)	5.28(45)	5.45(47)	6.54(50)	0.07(39)	1.18(40)	-3.32(39)
01	0.1992(7)	0.4228(3)	0.5052(3)	9.14(40)	4.46(26)	3.37(25)	0.43(26)	1.81(25)	-0.74(20)
02	0.2783(6)	0.4689(3)	0.3907(3)	7.87(35)	2.74(21)	5.23(26)	-0.29(22)	2.09(34)	-0.56(20)
03	0.3136(5)	0.1288(3)	0.4067(3)	4.80(25)	3.30(20)	3.06(20)	0.72(19)	0.55(19)	0.12(17)
04	0.2233(6)	0.1254(3)	0.5260(3)	7.86(34)	3.68(23)	3.29(22)	1.00(23)	1.48(21)	0.94(19)
B	0.6045(30)	0.3082(10)	0.0695(9)	40.01(294)	9.63(82)	6.17(73)	15.86(139)	11.57(125)	4.80(68)
F(1)	0.7101(8)	0.2466(4)	0.0930(4)	12.86(57)	6.22(31)	11.86(44)	2.36(36)	3.74(42)	1.18(32)
F(2)	0.6035(10)	0.3560(5)	0.1430(6)	16.36(69)	9.96(46)	13.34(58)	2.15(47)	6.51(52)	-2.83(43)
F(3)	0.7668(18)	0.3687(12)	0.0911(9)	29.12(175)	27.95(166)	16.63(108)	-3.47(137)	-0.69(108)	8.07(108)
F(4)	0.6370(8)	0.3525(4)	0.0029(4)	13.13(54)	8.95(40)	7.73(36)	0.73(37)	1.29(36)	1.23(31)
H(6)	0.1681(60)	9.2694(35)	0.5063(37)	B(isotrop)	2.07(125)				

Insgesamt zeigt die Bildung von III, dass die Hydridobrücke in dem Dicobaltkation  $[II]^+$  auch durch  $\pi$ -Donoren wie z.B.  $C_2(CO_2Me)_2$  geöffnet werden kann. Dem Primärvorgang folgen vermutlich zwei Insertionsschritte, die zur Bildung der Dimethylvinylphosphan-Gruppierung führen. Durch die zusätzliche Koordination eines Sauerstoffatoms eines der  $CO_2Me$ -Substituenten an ein Cobaltatom entsteht ein Chelatsechseck, der an das zweite Cobaltatom  $\pi$ -gebunden ist und das charakteristische Strukturelement des neuartigen Zweikernkomplexes darstellt.

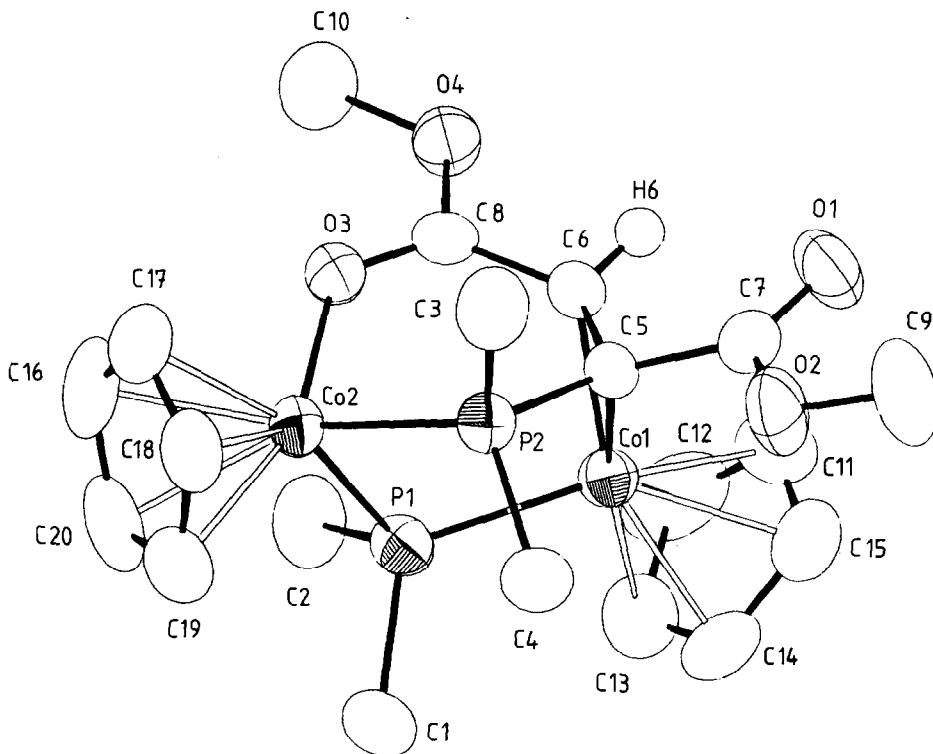


Fig. 1. Struktur von III. (Von den Wasserstoffatomen wurde nur H(6) gezeichnet. Das  $BF_4^-$ -Anion wurde ebenfalls der besseren Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.)

### Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

1. *Reaktion von  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-H)(\mu-PMe_2)_2]BF_4$  ( $[III]BF_4$ ) mit  $C_2(CO_2Me)_2$ .* Eine Lösung von 290 mg (0,63 mmol)  $[II]BF_4$  in 15 ml Methanol wird mit 155  $\mu$ l (1,26 mmol)  $C_2(CO_2Me)_2$  versetzt und 4 Std. bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende ölige Rückstand in 4 ml Aceton gelöst und die Lösung über  $Al_2O_3$  (Woelm, neutral, Akt.stufe V) chromatographiert. Eluation mit Benzol ergibt eine dunkle Fraktion, die eingedampft, in Benzol gelöst und noch einmal chromatographiert wird. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der verbleibende Feststoff in Toluol gelöst und die Lösung mit Pentan versetzt. Nach Stehenlassen bei -78°C bilden sich schwarze Kristalle, die mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute an IV: 68 mg (21%).

TABELLE 2

## ABSTÄNDE UND WINKEL IN III

Abstände (in pm)		Winkel (in Grad)	
Co(1)—Co(2)	363.7(1)	Co(1)—C(5)—C(6)	68.0(4)
Co(1)—P(1)	218.8(2)	Co(1)—C(6)—C(5)	69.0(4)
Co(1)—C(5)	200.3(6)	Co(1)—P(1)—Co(2)	111.0(1)
Co(1)—C(6)	198.9(7)	Co(2)—O(3)—C(8)	128.3(4)
Co(1)—M(1) <sup>a</sup>	168.5(1)	P(1)—Co(2)—P(2)	86.4(1)
Co(2)—P(1)	222.6(2)	P(2)—C(5)—C(7)	118.9(5)
Co(2)—P(2)	217.3(2)	P(2)—C(5)—Co(1)	112.3(3)
Co(2)—O(3)	190.8(4)	P(2)—C(5)—C(6)	121.0(5)
Co(2)—M(2) <sup>a</sup>	171.2(1)	C(1)—P(1)—C(2)	100.4(4)
C(5)—C(6)	146.1(9)	C(3)—P(2)—C(4)	104.6(4)
C(5)—C(7)	150.4(9)	C(5)—Co(1)—C(6)	42.9(3)
C(6)—H(6)	94.9(60)	C(5)—C(6)—C(8)	124.4(6)
C(6)—C(8)	143.9(10)	C(6)—C(8)—O(3)	128.9(6)
C(7)—O(1)	118.3(9)	C(8)—C(6)—H(6)	111.1(36)
C(8)—O(3)	125.7(8)		

<sup>a</sup> M(1) und M(2) repräsentieren die Schwerpunkte der Cyclopentadienyl-Ringe C(11)—C(15) bzw. C(16)—C(20).

Nach dem Abtrennen von IV wird eine zweite rotbraune Fraktion mit Aceton eluiert und die Lösung ebenfalls zur Trockne gebracht. Umkristallisation des festen Rückstandes aus Aceton/Ether/Pentan liefert dunkelbraune luftstabile Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute an III: 144 mg (38%).

III: Zers. ab 130°C.  $\Lambda$  72 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. (Gef.: C, 40.01; H, 4.87; Co, 18.86. C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>BCo<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> ber.: C, 40.03; H, 4.87; Co, 19.64%). <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 5.25(m) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]; 4.70(d), *J*(PH) 0.5 Hz [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]; 4.05(dd), *J*(PH) 16.4 und 2.4 Hz [=CH]; 3.69(s) [OCH<sub>3</sub>]; 3.56(s) [OCH<sub>3</sub>]; 2.21(d), *J*(PH) 9.8 Hz [PCH<sub>3</sub>], 2.14(dd), *J*(PH) 11.4 Hz, *J*(HH) 0.4 Hz [PCH<sub>3</sub>]; 2.06(ddd), *J*(PH) 10.7 und 1.2 Hz, *J*(HH) 0.4 Hz [PCH<sub>3</sub>]; 1.84(dd), *J*(PH) 10.0 und 1.1 Hz [PCH<sub>3</sub>]. <sup>31</sup>P-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>, -60°C): δ 82.71(d); 59.79(d), *J*(PP) 41.7 Hz. IR (KBr): ν(CO) 1691, 1577 cm<sup>-1</sup>.

IV: Schmp. 226°C. (Gef.: C, 47.09; H, 5.54; Co, 23.58; Mol.-Gew. massenspektr. 512. C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> ber.: C, 46.90; H, 5.51; Co, 23.01%; Mol.-Gew. 512.2). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 4.68(s) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]; 4.40(t), *J*(PH) 0.4 Hz [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]; 3.61(s) [OCH<sub>3</sub>]; 2.62(vt), *N* 11.6 Hz [PCH<sub>3</sub>]; 1.05(vt), *N* 8.4 Hz [PCH<sub>3</sub>]. <sup>31</sup>P-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, -60°C): δ 11.74(s). IR (KBr): ν(CO) = 1686 cm<sup>-1</sup>.

2. Darstellung von IV aus [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(μ-PMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (I). Eine Lösung von 740 mg (2.0 mmol) I in 15 ml Benzol wird mit 0.5 ml (4.0 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> versetzt und 20 Std. bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne gebracht, in Benzol gelöst und zweimal über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Akt.stufe V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgt die Aufarbeitung wie oben beschrieben. Ausbeute: 236 mg (23%).

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. U. Schubert danken wir sehr herzlich für seine Beratung bei der Bestim-

mung der Kristallstruktur, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für die Durchführung von NMR-Messungen, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren und Frau U. Neumann sowie Frl. R. Schedl für Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 158.
- 2 H. Werner und R. Zolk, *Manuskript in Vorbereitung.*
- 3 J.L. Petersen und R.P. Stewart jr., *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 186; P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 229; H.C. Foley, W.C. Finch, C.G. Pierpont und G.L. Geoffroy, *Organometallics*, **1** (1982) 1379; B. Klingert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **252** (1983) C47.
- 4 Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ),  $a$  989.0(4),  $b$  1562.5(6),  $c$  1623.7(5) pm,  $\beta$  96.48(3)°,  $V$  2493  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho$ (ber.) 1.60 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho$ (exp.) 1.57 g/cm<sup>3</sup>. 3259 unabhängige Reflexe ( $3^\circ \leq 2\theta < 45^\circ$ , Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda$  71.069 pm), Lage der Wasserstoffatome vorwiegend aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet (nur H(6) isotrop verfeinert).  $R_1 = 0.063$ ,  $R_2 = 0.087$  für 3047 Strukturfaktoren [ $I \geq 2.96 \sigma(I)$ ].
- 5 H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *Organometallics*, im Druck.