

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXXXXII *. GEOMETRISCHE UND OPTISCHE ISOMERE IN DER DI-BENZOL-CHROM-REIHE

HENRI BRUNNER*, JOHANNES ERNST, THOMAS WISCHERT,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
 D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

und ULF THEWALT

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

By cocondensation of chromium and arenes new diarenechromium(0) complexes were prepared. The arenes used were benzene, *o*-methyl acetophenone, tetralone, methyl *o*-methyl benzoate, and menthyl *o*-methyl benzoate. When two different arenes Ar and Ar' were used in the cocondensation, three complexes CrAr₂, CrAr'₂, and CrArAr', which could be separated by chromatography, resulted. Titration with iodine gave the corresponding chromium(I) complexes. The unsymmetrically 1,2-substituted arenes upon coordination give rise to geometrical and optical isomers which were separated by fractional crystallization and chromatography. The *cis*-isomer of ditetralonechromium(0) was characterized by X-ray crystal structure analysis.

Zusammenfassung

Durch Kokondensation von Chrom und Aromaten wurden die neuen Diaromat-Chrom(0)-Komplexe dargestellt. Als Aromaten wurden Benzol, *o*-Methylacetophenon, Tetralon, *o*-Toluylsäuremethylester und *o*-Toluylsäurementhylester eingesetzt. Bei Verwendung von zwei verschiedenen Aromaten Ar und Ar' in der Kokondensation entstanden die drei Komplexe CrAr₂, CrAr'₂ und CrArAr', die durch Chromatographie getrennt werden konnten. Durch Titration mit Iod wurden die entsprechenden Chrom(I)-Komplexe erhalten. Die unsymmetrisch 1,2-substituierten Aromaten ergeben bei der Koordination geometrische und optische Isomere, die durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie getrennt

* LXXXXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

wurden. Das *cis*-Isomere von Di-tetralon-chrom(0) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Einleitung

Bei der Einführung von Substituenten in das Ferrocengerüst treten, je nach Art und Stellung der Substituenten, neben Konstitutionsisomeren auch geometrische und optische Isomere auf. Besondere Bedeutung besitzt die Spaltung unsymmetrisch 1,2- und 1,3-substituierter Ferrocen-Derivate in ihre Enantiomeren [2–4]. So werden zum Beispiel PPFa und BPPFA, die Diphenylphosphino- und Alkylamino-Substituenten enthalten, als optisch aktive Liganden in der enantioselektiven Katalyse eingesetzt [5]. Ähnliche Isomerentrennungen sind für andere Aromatenkomplexe bekannt, insbesondere für Benchrotren- und Cymantren-Derivate [3,4]. Über die Trennung von geometrischen und optischen Isomeren in der Di-benzol-chrom-Reihe wird in der vorliegenden Veröffentlichung berichtet [6,7].

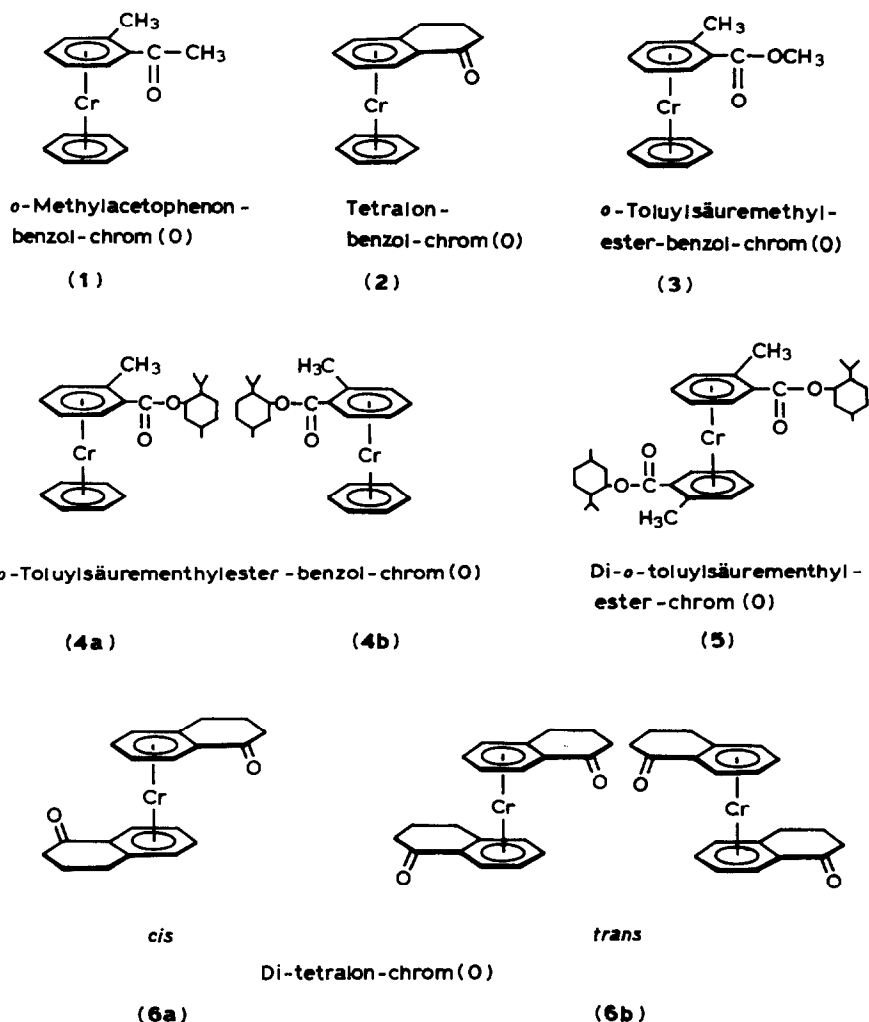
Synthesen

Im Verlauf der Untersuchungen wurden die in Schema 1 abgebildeten neuen Di-aromat-chrom-Komplexe dargestellt und charakterisiert. Zur Synthese wurden ausschliesslich Aromaten und metallisches Chrom in der bereits beschriebenen Kokondensationstechnik umgesetzt [8]. Als Aromaten dienten Benzol, *o*-Methylacetophenon, Tetralon, *o*-Toluylsäuremethylester und *o*-Toluylsäurementhylester [9]. Die Di-aromat-chromkomplexe **1**, **2**, **3** und **4**, die neben dem substituierten Aromaten noch einen Benzol-Liganden enthalten, wurden durch Kokondensation mit Benzol und dem substituierten Aromaten dargestellt [8]. Die entstehenden Gemische aus Di-benzol-chrom(0), Aromat-benzol-chrom(0) und Di-aromat-chrom(0) liessen sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen [8]. Falls erforderlich, wurden die Di-aromat-chrom(0)-Verbindungen durch die bereits beschriebene Titration mit Iod in die entsprechenden Di-aromat-chrom(I)-iodide überführt [8].

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** bilden Enantiomerenpaare, von denen in Schema 1 nur jeweils ein Enantiomer gezeigt ist. Die Isomerisierungssituation für den Komplex **5** entspricht der von **6**, die im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutiert wird. Zunächst werden die Versuche über die Racematspaltung der Kationen von **1** und **2** und die Trennung der beiden Diastereomere **4a** und **4b**, die sich nur in der Konfiguration der planaren Chiralität der unsymmetrisch 1,2-substituierten Ringe unterscheiden, beschrieben. Dann wird über die Trennung der *cis/trans*-Isomeren von **6a** und **6b** und die Strukturanalyse von **6a** berichtet.

Diastereomerentrennungen mit Hilfe des optisch aktiven 3-Bromcampher-10-sulfonat-Anions

In den Komplexen *o*-Methylacetophenon-benzol-chrom(I)-iodid und Tetralon-benzol-chrom(I)-iodid wurde das Iodid-Anion durch das 3-Bromcampher-10-sulfonat-Anion ersetzt. Zur Darstellung des Silbersalzes der 3-Bromcampher-10-sulfonsäure wurde 3-Bromcampher-10-sulfonsäure mit frisch gefälltem Silberoxid umgesetzt. Bei der Vereinigung wässriger Lösungen der Chrom(I)-iodide mit Silber-



SCHEMA 1

3-bromcampher-10-sulfonat fiel Silberiodid aus, das abfiltriert wurde. Die orange gefärbte Lösung wurde jeweils eingengt und der Rückstand anschliessend aus Aceton/Ether umkristallisiert. *o*-Methylacetophenon-benzol-chrom(I)-3-bromcampher-10-sulfonat ($\nu(\text{CO}(\text{Campher}))$ 1748, $\nu(\text{CO}(\text{Komplex}))$ 1690 cm^{-1} in KBr) ist durch folgende Drehwerte charakterisiert: $[\alpha]_{578}^{20} + 57^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 66^\circ$ (c 0.6, CH_2Cl_2). Für Tetralon-benzol-chrom(I)-3-bromcampher-10-sulfonat ($\nu(\text{CO}(\text{Camp-her}))$ 1745, $\nu(\text{CO}(\text{Komplex}))$ 1692 cm^{-1} in KBr) sind die entsprechenden Drehwerte $[\alpha]_{578}^{20} + 18^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 27^\circ$ (c 1.3, CH_2Cl_2).

Bei der fraktionierten Fällung des in Methylenchlorid gelösten Diastereomerengemischs mit Ether wurde zwischen Feststoff und Mutterlauge kein Drehwertunterschied festgestellt. Erfolgreicher ist die fraktionierte Kristallisation mit Aceton/Ether. Auch nach drei fraktionierten Kristallisationen betragen jedoch die Unterschiede in den Drehwerten zwischen den Kristallisaten und Mutterlauge in

beiden Fällen nur einige Grad, wobei die Lichtempfindlichkeit die Diastereomerentrennung zusätzlich erschwert [6].

Eine Fraktion, die mit der schwerer löslichen Komponente des Diastereomeren-gemisches von *o*-Methylacetophenon-benzol-chrom(I)-3-bromcampher-10-sulfonat angereichert war, wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zum Neutralkomplex reduziert, der im Hochvakuum sublimiert wurde. Die anschliessende Oxidation mit Iod lieferte *o*-Methylacetophenon-benzol-chrom(I)-iodid mit kleinen negativen Drehwerten, in dem eines der beiden Enantiomeren angereichert ist [6].

Diastereomerentrennung von *o*-Toluylsäurementhylester-benzol-chrom(I)-iodid

o-Toluylsäurementhylester-benzol-chrom(I)-iodid liegt als Gemisch der beiden Diastereomeren **4a** und **4b** vor (Schema 1). Die Trennung durch fraktionierte Kristallisation wurde mit Methylenechlorid/Ether (1/3) durchgeführt. Dazu wurde das in CH_2Cl_2 gelöste Diastereomeren-gemisch unter Rühren tropfenweise mit der dreifachen Menge Ether versetzt. Eine auftretende Trübung wurde durch Zugabe von etwas CH_2Cl_2 beseitigt. Dann wurde die Lösung zur Kristallisation auf -35°C abgekühlt. Das genaue Vorgehen bei der achtmaligen fraktionierten Kristallisation ist in den Refs. [6] und [7] beschrieben. Es ergaben sich relativ grosse Unterschiede in den Drehwerten zwischen Kristallisaten und Mutterlaugen, die mit zunehmender Anzahl von Fraktionierungsschritten immer kleiner wurden. Als höchste Werte wurden erreicht:

Kristallisat: $[\alpha]_{578}^{20} + 120.8^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 171.3^\circ$ (*c* 0.5; CH_2Cl_2).

Mutterlauge: $[\alpha]_{578}^{20} - 85.6^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 113.2^\circ$ (*c* 0.5; CH_2Cl_2).

cis / *trans*-Isomerentrennung von Di-tetralon-chrom(0)

Bei tetrasubstituierten Di-aromat-chrom Komplexen vom Typ Di-tetralon-chrom(0) liegen geometrische Isomere **6a** und **6b** vor, von denen die *trans*-Form wiederum ein Enantiomerenpaar bildet (Schema 1). Die Trennung der *cis* / *trans*-Isomeren von Di-tetralon-chrom(0) gelang durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Ether (7/1). Es entwickelten sich zwei etwa gleich breite rote Zonen. Jede dieser Zonen enthielt nur jeweils ein Isomeres, die erste das *cis*-Isomere und die zweite das *trans*-Isomere. Die beiden Diastereomeren unterscheiden sich in ihren Farben und IR-Spektren deutlich voneinander. *cis*-Form: dunkelrot, $\nu(\text{CO})$ 1652 cm^{-1} (KBr); *trans*-Form: hellrot, $\nu(\text{CO})$ 1660 cm^{-1} (KBr).

Die Zuordnung der *cis*-Konfiguration für das bei der Chromatographie schneller wandernde Isomere ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse. Dazu wurde aus 140 mg **6a** in 10 ml Toluol/30 ml Ether bei -30°C ein Einkristall gezogen. Das Di-tetralon-chrom(0)-Isomere **6a** ist zentrosymmetrisch gebaut. Die C-Atome der aromatischen Sechsringe stehen auf Deckung. Die beiden Liganden nehmen eine *anti*-Anordnung zueinander ein. Das Cr-Atom liegt im Inversionszentrum des Moleküls. Figur 1 zeigt ein einzelnes Molekül mit der gewählten Atomnumerierung. Die Angaben zur Molekülgeometrie sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der aromatische Ring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar *. Die grösste Abweichung

* Abweichungen (in Å) der einzelnen Atome von der besten Ebene, die durch die Atome C(5) bis C(10) definiert ist: Cr 1.632, O 0.068, C(1) 0.041, C(2) -0.028 , C(3) 0.574, C(4) -0.021 , C(5) 0.004, C(6) -0.005 , C(7) 0.003, C(8) 0.000, C(9) -0.001 , C(10) -0.001 .

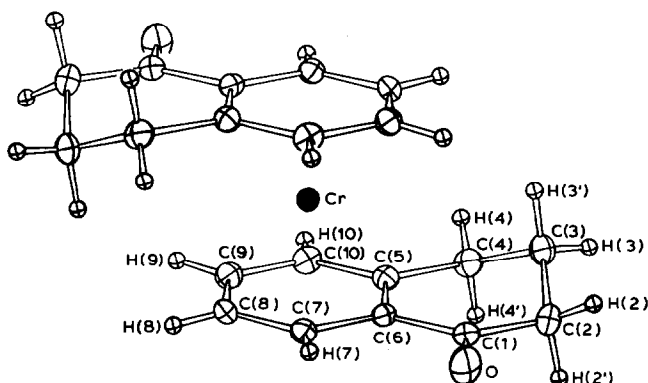


Fig. 1. Struktur von **6a** im Kristall.

eines C-Atoms aus der errechneten besten Ringebene ist 0.005 Å. Die C-Atome und das O-Atom des ankondensierten Rings liegen mit Ausnahme des C(3)-Atoms nur geringfügig ausserhalb der "Benzolebene" (maximal 0.041 Å) *. C(3) ist 0.574 Å weit herausgeklappt, und zwar auf der dem Cr-Atom zugewandten Seite. Die durchschnittliche C–C-Bindungslänge im aromatischen C₆-Ring ist 1.41 Å.

Der Cr–Ring-Abstand ist mit 1.632 Å ähnlich gross wie bei den Di-aromat-chrom-Komplexen Cr(C₆H₆)₂ mit 1.609 Å [10] und Cr(C₁₀H₁₀)₂ mit 1.665 Å [11], aber etwas kleiner als in (Tetralon)Cr(CO)(CS)(PPh₃) [12]. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, dass der Cr–Ring-Abstand in Di-aromat-chrom-Komplexen allgemein etwas geringer ist als in den entsprechenden (Aromat)Cr(CO)₃-Verbindungen [13].

TABELLE 1

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) FÜR KOMPLEX **6a**

Cr–C(5)	2.170(2)	C(6)–C(1)–O	120.5(2)
Cr–C(6)	2.161(2)	C(6)–C(1)–C(2)	117.3(2)
Cr–C(7)	2.149(2)	O–C(1)–C(2)	122.0(2)
Cr–C(8)	2.163(2)	C(1)–C(2)–C(3)	113.8(2)
Cr–C(9)	2.160(2)	C(2)–C(3)–C(4)	111.6(2)
Cr–C(10)	2.154(2)	C(3)–C(4)–C(5)	112.9(2)
		C(4)–C(5)–C(6)	120.4(2)
C(1)–O	1.221(3)	C(4)–C(5)–C(10)	121.7(2)
C(1)–C(2)	1.499(3)	C(10)–C(5)–C(6)	117.9(2)
C(2)–C(3)	1.518(4)	C(5)–C(6)–C(1)	120.8(2)
C(3)–C(4)	1.514(4)	C(5)–C(6)–C(7)	120.3(2)
C(4)–C(5)	1.508(3)	C(1)–C(6)–C(7)	118.8(2)
C(5)–C(6)	1.426(3)	C(6)–C(7)–C(8)	120.8(2)
C(6)–C(1)	1.495(3)	C(7)–C(8)–C(9)	119.5(2)
C(6)–C(7)	1.415(3)	C(8)–C(9)–C(10)	120.2(2)
C(7)–C(8)	1.409(3)	C(9)–C(10)–C(5)	121.4(2)
C(8)–C(9)	1.404(4)		
C(9)–C(10)	1.404(3)		
C(10)–C(15)	1.424(3)		

Experimenteller Teil

Die verwendete Kokondensationstechnik, die chromatographische Auftrennung der erhaltenen Di-aromat-chrom(0)-Verbindungen und die Darstellung der Di-aromat-chrom(I)-iodide wurden bereits detailliert beschrieben [8], so dass in den folgenden Vorschriften kurze quantitative Angaben ausreichen. Alle Arbeiten wurden in N₂-Atmosphäre durchgeführt.

o-Methylacetophenon-benzol-chrom(0) (1)

Kokondensation von 2.3 g Chrom, 13.0 g *o*-Methylacetophenon und 10.0 g Benzol. Die dunkelrote Lösung wird filtriert, eingengt und auf einer SiO₂-Säule so lange mit Toluol eluiert, bis alles Di-benzol-chrom abgetrennt ist. Die schwarze Zone am Säulenkopf dringt dabei nur wenige Zentimeter ins Kieselgel ein. Man hebt das schwarze Kieselgel vom übrigen ab und eluiert es mit Ether. Die rote Lösung wird eingengt und auf einer SiO₂-Säule (60 × 2 cm) bei -65 °C mit einem Toluol/Ether-Gemisch (5/1) chromatographiert. Die erste der beiden roten Zonen enthält *o*-Methyl-acetophenon-benzol-chrom(0).

1: Ausbeute: 430 mg (4%). Die roten Kristalle sind luftempfindlich und in allen Solventien gut löslich. Sie sublimieren in Hochvakuum bei 60–65 °C. IR: $\nu(\text{CO})$ 1650 cm⁻¹ (KBr). MS: M^+ 264. Gef.: C, 67.88; H, 5.59. C₁₅H₁₆CrO ber.: C, 68.17; H, 6.10%. Mol. -Gew. 264.29.

Bei der Titration von *o*-Methylacetophenon-benzol-chrom(0) mit etherischer Iodlösung erhält man hellrote Kristalle des Chrom(I)-iodids, die längere Zeite luftstabil sind. Sie lösen sich gut in polaren Solventien.

o-Methylacetophenon-benzol-chrom(I)-iodid. Ausbeute 500 mg (80%). Fp. 143 °C (Zers.). IR: $\nu(\text{CO})$ 1690 cm⁻¹ (KBr). Gef.: C, 45.86; H, 3.83. C₁₅H₁₆CrIO ber.: C, 46.06; H, 4.12%. Mol. -Gew. 391.19.

Tetralon-benzol-chrom(0) (2) und Di-tetralon-chrom(0) (6)

Kokondensation von 2.6 g Chrom, 20.0 g Tetralon und 10.0 g Benzol. Die dunkelrote Lösung wird filtriert, eingengt und an einer SiO₂-Säule (50 × 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol wird Di-benzol-chrom eluiert, mit Toluol/Ether (20/1) Tetralon-benzol-chrom als rote Zone. Durch Erhöhung des Etheranteils (Toluol/Ether (10/1)) wird Di-tetralon-chrom eluiert, das dabei in zwei etwa gleichintensive rote Zonen aufspaltet. Die in den beiden Zonen enthaltenen Isomeren werden zur vollständigen Trennung nochmals chromatographiert.

2: Ausbeute 550 mg (4%). Sublimation im Hochvakuum bei 70 °C. IR: $\nu(\text{CO})$ 1646 cm⁻¹ (KBr). MS: M^+ 276. Gef.: C, 69.61; H, 5.74. C₁₆H₁₆CrO ber.: C, 69.55; H, 5.84%. Mol. -Gew. 276.29.

6: Ausbeute 340 mg (2%). Sublimation im Hochvakuum bei 90 °C. Gef.: C, 69.75; H, 5.74. C₂₀H₂₀CrO₂ ber.: C, 69.76; H, 5.85%. Mol. -Gew. 344.37.

Die roten Kristalle von Tetralon-benzol-chrom(0) und Di-tetralon-chrom(0) sind luftempfindlich und lösen sich in allen organischen Solventien. In Pentan sind sie relativ schlecht löslich. Bei der Titration von Tetralon-benzol-chrom(0) und Di-tetralon-chrom(0) mit etherischer Iodlösung erhält man orange Niederschläge der Chrom(I)-iodide, die aus Methanol/Ether unkristallisiert werden können.

Tetralon-benzol-chrom(I)-iodid. Ausbeute 700 mg (87%). Fp. 166 °C (Zers.). IR: $\nu(\text{CO})$ 1694 cm⁻¹ (KBr). Gef.: C, 47.87; H, 3.63. C₁₆H₁₆CrIO ber.: C, 47.66; H, 4.00%. Mol. -Gew. 403.20.

Di-tetralon-chrom(I)-iodid. Ausbeute 370 mg (80%). Fp. 159° C (Zers.). Gef.: C, 50.61; H, 4.20%. $C_{20}H_{20}CrIO_2$ ber.: C, 50.97; H, 4.28%. Mol.-Gew. 471.27.

o-Toluylsäuremethylester-benzol-chrom(0) (3)

Kokondensation von 2.5 g Chrom, 15 ml *o*-Toluylsäuremethylester, erhalten durch H_2SO_4 -katalysierte Veresterung von käuflicher *o*-Toluylsäure mit Methanol. Bei der Säulenchromatographie an SiO_2 werden mit Toluol in der 1. Zone Di-benzol-chrom und in der 2. Zone *o*-Toluylsäuremethylester-benzol-chrom(0), mit Toluol/Ether in der 3. Zone Di-*o*-toluylsäuremethylester-chrom(0) eluiert.

3: Ausbeute 1.2 g (6%). Fp. 45–46° C. Die dunkelroten Kristalle sind luftempfindlich. Sie lösen sich gut in allen organischen Solventien. IR: $\nu(CO)$ 1704 cm^{-1} (KBr). MS: M^+ 280. Gef.: C, 63.98; H, 5.45%. $C_{15}H_{16}CrO_2$ ber.: C, 64.28; H, 5.75%. Mol.-Gew. 280.29.

o-Toluylsäuremethylester-benzol-chrom(I)-iodid. Ausbeute 1.54 g (88%). Fp. 165° C (Zers.). Oranges, relativ luftstabiles Pulver. IR: $\nu(CO)$ 1724 cm^{-1} (KBr). Gef.: C, 43.87; H, 4.00. $C_{15}H_{16}CrIO_2$ ber.: C, 44.25; H, 3.96%. Mol.-Gew. 407.19.

o-Toluylsäurementhylester-benzol-chrom(0) (4) und Di-o-toluylsäurementhylester-chrom(0) (5)

Kokondensation von 3.0 g Chrom, 15.0 g Benzol und 18.0 g *o*-Toluylsäurementhylester ($[\alpha]_{546}^{20} - 94.3^\circ$ (*c* 4; MeOH) [9]), aus (–)-Menthol hergestellt. Chromatographie an SiO_2 (60 × 3 cm). Bei Elution mit Toluol findet eine Aufspaltung in drei Zonen statt, die Di-benzol-chrom, *o*-Toluylsäurementhylesterbenzol-chrom(0) (Ausbeute 2.5 g, 10.7%) und Di-*o*-toluylsäurementhylester-chrom(0) (Ausbeute 1.0 g, 2.5%) enthalten.

o-Toluylsäurementhylester-benzol-chrom(0) und Di-*o*-toluylsäurementhylester-chrom(0) werden durch Titration mit Iod in Petrolether in die Chrom(I)-iodide überführt. Dabei bilden sich orange Feststoffe, die an Luft längere Zeit unzerstört haltbar sind und in polaren Solventien gut löslich sind.

o-Toluylsäurementhylester-benzol-chrom(I)-iodid. Ausbeute 2.2 g (85%). Fp. 53–54° C. IR: $\nu(CO)$ 1722 cm^{-1} (KBr). MS: M^+ 404. Gef.: C, 54.19; H, 6.05. $C_{24}H_{32}CrIO_2$ ber.: C, 54.24; H, 6.07%. Mol.-Gew. 531.41. Drehwerte: $[\alpha]_{578}^{20} - 15.9^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 18.8^\circ$ (*c* 0.5; CH_2Cl_2).

Di-o-toluylsäurementhylester-chrom(I)-iodid. Ausbeute 600 mg (80%). Fp. 69.5–71° C. IR: $\nu(CO)$ 1726 cm^{-1} (KBr). MS: M^+ 600. Gef.: C, 59.36; H, 7.16. $C_{36}H_{52}CrIO_4$ ber.: C, 59.42; H, 7.20. Drehwerte: $[\alpha]_{578}^{20} - 82.2^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 104.6^\circ$ (*c* 0.5; CH_2Cl_2).

Trennung der cis/trans-Isomeren 6a und 6b von Di-tetralon-chrom(0)

Di-tetralon-chrom(0), gelöst in Toluol, wird an einer 40 × 2 cm langen Kieselgelsäule mit Toluol/Ether (7/1) chromatographiert. Die rote Zone von Di-tetralon-chrom(0) spaltet dabei in zwei etwa gleichintensive Teilzonen auf, die getrennt aufgefangen und zur Vervollständigung der Diastereomerentrennung nochmals chromatographiert werden. Das *cis*-Isomere wandert unter diesen Bedingungen schneller als das *trans*-Isomere **6b**.

Strukturbestimmung von 6a

Der Kristall, Abmessungen 0.9 × 0.3 × 0.2 mm^3 , wurde mit einer Schicht von Klarlack überzogen. Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20° C auf einem Philips

TABELLE 2
ATOMKOORDINATEN FÜR KOMPLEX 6a

Atome	x	y	z
Cr	0.0	0.0	0.0
O	-0.3508(2)	0.1547(3)	-0.5210(3)
C(1)	-0.2979(3)	0.2131(3)	-0.3148(4)
C(2)	-0.4103(3)	0.2943(4)	-0.2136(5)
C(3)	-0.3603(3)	0.2760(4)	0.0267(5)
C(4)	-0.1700(3)	0.3541(4)	0.1847(4)
C(5)	-0.0520(3)	0.2788(3)	0.0878(4)
C(6)	-0.1133(3)	0.2161(3)	-0.1536(4)
C(7)	-0.0017(3)	0.1474(3)	-0.2440(4)
C(8)	0.1718(3)	0.1425(3)	-0.0982(4)
C(9)	0.2340(3)	0.2053(3)	0.1398(4)
C(10)	0.1240(3)	0.2726(3)	0.2314(4)
H(2)	-0.524(5)	0.237(4)	-0.294(5)
H(2')	-0.396(4)	0.431(4)	-0.217(5)
H(3)	-0.424(4)	0.333(4)	0.082(5)
H(3')	-0.379(4)	0.141(5)	0.034(5)
H(4)	-0.133(4)	0.334(4)	0.335(5)
H(4')	-0.149(4)	0.484(4)	0.191(5)
H(7)	-0.059(4)	0.099(4)	-0.406(6)
H(8)	0.246(4)	0.106(4)	-0.156(5)
H(9)	0.344(3)	0.186(3)	0.223(4)
H(10)	0.169(3)	0.310(4)	0.378(5)

PW-1100-Einkristalldiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_{α} -Strahlung, λ 0.71069 Å). Raumgruppe: $P\bar{1}$, triklin. Zellkonstanten: a 8.656(3), b 7.452(3), c 6.702(2) Å, α 102.09(3), β 115.24(2), γ 94.03(4)°. Moleküle pro Elementarzelle: 1.

Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb. $\theta(\max)$ 23°. Lp- und empirische Absorptionskorrektur angebracht [14]. Absorptionskoeffizient: 7.1 cm⁻¹. Unabhängige Reflexe: 1045.

Sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden in einer Pattersonsynthese lokalisiert. Nachdem diese Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert worden waren, liessen sich die Wasserstoffatome lokalisieren. Letztere wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Abschliessende Atomkoordinaten s. Tabelle 2*.

R 0.029, $R_w(F)$ 0.036; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.003F^2$ (alle 1045 Reflexe). Maximale Restelektronendichte in einer abschliessenden ΔF -Synthese = 0.27 e/Å³. Die bei den Rechnungen benutzten komplexen Formfaktorwerte stammen aus [15–17]. Rechenprogramme: SHELX-Programmsystem [18].

Literatur

- 1 H. Brunner, J. Wachter, J. Schmidbauer, G.M. Sheldrick und P.G. Jones, *Organometallics*, 5 (1986) 2212.

* Tabellen der Temperaturfaktoren und der F_0/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52251, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- 2 K. Schlögl, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 6 (1966) 479.
- 3 K. Schlögl, *Top. Stereochem.*, 1 (1967) 39.
- 4 K. Schlögl und H. Falk, *Methodicum Chemicum*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1974, Vol. 8, S. 433.
- 5 T. Hayashi und M. Kumada, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 395.
- 6 J. Ernst, Dissertation, Universität Regensburg, 1985.
- 7 T. Wischert, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1985.
- 8 H. Brunner und H. Koch, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 65.
- 9 J.B. Cohen und H.W. Dudley, *J. Chem. Soc.*, 97 (1910) 1732; R.W. Taft, M.S. Newman und F.H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4511.
- 10 E. Keulen und F. Jelinek, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 490.
- 11 C. Elschenbroich, R. Möckel, W. Massa, M. Birkhahn und U. Zenneck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 334.
- 12 J.D. Korp und I. Bernal, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 821.
- 13 M.J. Calhorda, C.F. Frazao und J.A. Martinho Simoes, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 305.
- 14 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., A*, 39 (1983) 158.
- 15 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., A*, 24 (1968) 321.
- 16 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 17 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 18 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.