

ÜBERGANGSMETALL–HETEROALLEN-KOMPLEXE

XII *. SYNTHESE UND STRUKTUR VON BIS-(CYCLOPENTADIENYL) η^2 (C,N)-KETENIMIN|VANADIUM-KOMPLEXEN. STRUKTURVERGLEICH MIT EINEM PENTACARBONYL η^1 (N)-KETENIMIN|CHROM-KOMPLEX

THOMAS SIELISCH und ULRICH BEHRENS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 24. Februar 1986)

Summary

The reaction of the "carbenoid" $[(C_5H_5)_2V]$ with ketene imines $[R_2C=C=NR']$ leads to complexes of the type $[(C_5H_5)_2V(R_2C=C=NR')]$ containing an $\eta^2(C,N)$ -bonded ketene imine ligand, as confirmed by X-ray analysis. The structure of the vanadium complex is compared with that of a pentacarbonyl $\eta^1(N)$ -ketene imine]chromium compound.

Zusammenfassung

Die Reaktion des "Carbenoids" $[(C_5H_5)_2V]$ mit Ketenimininen $[R_2C=C=NR']$ führt zu Komplexen des Typs $[(C_5H_5)_2V(R_2C=C=NR')]$, die einen $\eta^2(C,N)$ -gebundenen Keteniminliganden enthalten, was durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Die Struktur des Vanadiumkomplexes wird mit der einer Pentacarbonyl $\eta^1(N)$ -ketenimin]chrom-Verbindung verglichen.

Einleitung

Im Zusammenhang mit Fragen der CO_2 -Fixierung und -Aktivierung an Übergangsmetallzentren und der metallorganischen Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese werden die Ligandeneigenschaften von Ketenen $[R_2C=C=O]$ seit etwa 10 Jahren intensiver untersucht [2]. Verwandt mit den Ketenen sind die Thioketene $[R_2C=C=S]$ und die Ketenimine $[R_2C=C=NR]$, deren metallorganische Kom-

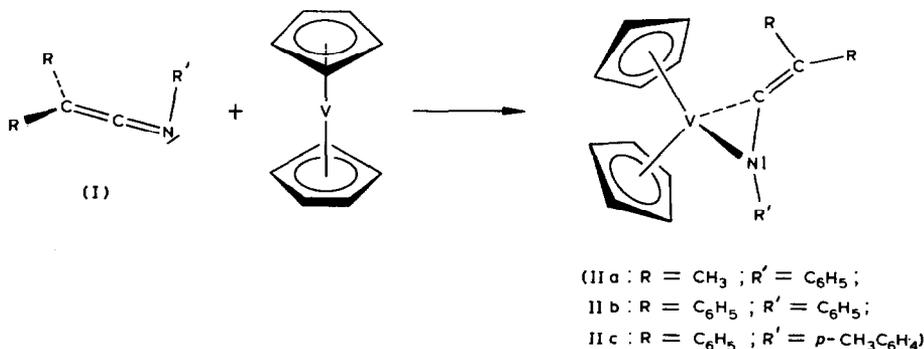
* Teil XI siehe Ref. 1.

plexchemie weit weniger gut erforscht ist. Vor einigen Jahren begannen wir mit Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten stabiler Thioketene [3].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Keteniminkomplexen, die damit in unsere systematischen Untersuchungen an Heteroallen-Übergangsmetall-Komplexen einbezogen werden. In der Literatur wurden schon vereinzelt Keteniminkomplexe erwähnt. Diese entstehen bei der Reaktion von Carbenkomplexen mit Isonitrilen [4]. Lediglich eine japanische Arbeitsgruppe beschreibt in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1967 die direkte Umsetzung eines Ketenimins mit einer Übergangsmetallverbindung [5]. Ferner wurde vor kurzem auch die Reaktion von Ketenimininen mit Carbonylmetallaten beschrieben, die jedoch nicht zu Keteniminkomplexen führt, sondern Metallaazetidin-Anionen liefert [6].

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Wir fanden nun, dass Vanadocen mit den Ketenimininen I in Toluol bei 0°C zu den paramagnetischen Komplexen II reagiert, die sich bei Zugabe von Hexan in Form schwarzer Kristalle abscheiden. Die drastische Senkung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande auf 1670 (IIa), 1680 (IIb) bzw. 1685 cm^{-1} (IIc) zeigt, dass der Keteniminligand $\eta^2(\text{C,C})$ - oder $\eta^2(\text{C,N})$ -koordiniert vorliegt. Die Röntgenstrukturanalyse, die an dem Komplex IIa durchgeführt wurde, bestätigt die $\eta^2(\text{C,N})$ -Koordination des Liganden. Ähnliche Vanadiumkomplexe bilden die Heteroallene Diphenylketen [7] und Di-*t*-butylthioketen [8]. Die ESR-Spektren der Verbindungen II weisen wegen der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{51}V -Kern (Häufigkeit 99,8%, $I = 7/2$) acht Linien auf. Die *g*-Faktoren (1.9951, IIa; 2.0088, IIb; 1.9956, IIc) und die Hyperfeinaufspaltungen ($A_{\text{iso}} = 45.2$, IIa; 44.7; IIb; 44.6, IIc) gleichen Werten, wie sie für die Additionsprodukte des Vanadocens mit Diphenylketen [9] und Di-*t*-butylthioketen [8] gefunden werden.



Röntgenographische Untersuchungen [10]

Strukturbestimmung von Bis(cyclopentadienyl)(N-phenyl-2,2-dimethylketenimin)vanadium (IIa) und Pentacarbonyl(N-cyclohexyl-2-methoxy-2-methyl-ketenimin)chrom (III)

Zur Gewinnung genauer struktureller Daten von einfachen Ketenimin-Komplexen wurde die Struktur des $\eta^2(\text{C,N})$ -koordinierten Vanadium-Komplexes IIa röntgenographisch bestimmt und mit der Struktur des $\eta^1(\text{N})$ -koordinierten Chrom-

Komplexes III verglichen. Einkristalle von IIa wurden durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung der Verbindung in Toluol mit Hexan erhalten. Einkristalle von III konnten durch Abkühlen einer Lösung des Komplexes in Pentan gewonnen werden.

Kristalldaten von IIa. $C_{20}H_{21}NV$; Kristallgrösse $1.0 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Orthorhombisch, $Pc2_1b$; a 804.7(4), b 932.5(5), c 2232.6(12) pm; V $1675(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $d(\text{ber.})$ 1.29 g cm^{-3} ; lin. Absorptionskoeff. μ 5.9 cm^{-1} .

Kristalldaten von III. $C_{15}H_{17}CrNO_6$; Kristallgrösse $0.7 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Monoklin, $C2/c$; a 3079.0(15), b 953.4(3), c 1261.9(5) pm, β 101.57(3)°; V $3629(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 8$; $d(\text{ber.})$ 1.32 g cm^{-3} ; lin. Absorptionskoeff. μ 6.1 cm^{-1} .

Auf einem Vierkreisdiffraktometer wurden 999 (IIa) bzw. 1478 (III) unabhängige, signifikante Reflexe ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ gemessen. Die Lösung beider Strukturen erfolgte durch direkte Methoden (Programmsystem SHELX [11]). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit dem Programmteil AFIX des Programmsystems SHELX berechnet und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt [$U_{\text{H-Atome}}$ 0.09 (IIa) bzw. 0.14 (III)]. Die Verfeinerung aller Atome (ausser Wasserstoff) mit anisotropen Temperaturfaktoren bei konstanten Wasserstoffatom-Parametern konvergierte für IIa gegen $R = 0.047$ ($R_w = 0.041$; Gewichtung $w = [\sigma^2(F) + 0.0003F^2]^{-1}$), für III gegen $R = 0.062$ ($R_w = 0.052$; Gewichtung $w = [\sigma^2(F) + 0.0002F^2]^{-1}$).

Der Keteniminligand von Komplex III ist im Kristall fehlgeordnet. Die Struktur IV zeigt die Art der Fehlordnung. Die mit a gekennzeichneten Atomlagen sind zu

TABELLE 1
ATOMKOORDINATEN VON IIa

Atom	x/a	y/b	z/c
V	0.83665(14)	0.75000(0)	0.12929(5)
N	0.8814(8)	0.9595(7)	0.1537(3)
C(1)	0.7832(8)	0.9594(9)	0.1035(3)
C(2)	0.6965(9)	1.0482(8)	0.0697(3)
C(3)	0.6793(11)	1.2071(8)	0.0815(4)
C(4)	0.5951(11)	0.9925(10)	0.0175(3)
C(5)	1.0259(9)	1.0343(8)	0.1645(3)
C(6)	1.0770(10)	1.1494(8)	0.1289(4)
C(7)	1.2217(11)	1.2237(11)	0.1412(4)
C(8)	1.3200(12)	1.1898(10)	0.1891(4)
C(9)	1.2739(10)	1.0764(12)	0.2252(4)
C(10)	1.1277(10)	0.9992(9)	0.2125(3)
C(11)	1.0968(12)	0.6582(14)	0.1152(4)
C(12)	0.9819(15)	0.5615(11)	0.0908(6)
C(13)	0.9002(14)	0.6285(16)	0.0439(5)
C(14)	0.9730(14)	0.7667(16)	0.0390(4)
C(15)	1.0889(13)	0.7797(11)	0.0815(5)
C(16)	0.7306(14)	0.6936(15)	0.2219(4)
C(17)	0.7295(16)	0.5731(13)	0.1880(6)
C(18)	0.6233(14)	0.5909(15)	0.1413(5)
C(19)	0.5534(11)	0.7271(17)	0.1454(5)
C(20)	0.6240(13)	0.7879(10)	0.1966(5)

TABELLE 2
ATOMKOORDINATEN VON III

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cr	0.11404(4)	0.07898(12)	0.06707(9)
O(1)	0.1043(2)	0.3897(6)	0.0513(7)
O(2)	0.0215(2)	0.0676(7)	0.1217(4)
O(3)	0.0693(2)	0.0809(7)	-0.1713(4)
O(4)	0.2038(2)	0.1170(7)	0.0032(5)
O(5)	0.1577(2)	0.1245(7)	0.3025(5)
O(6a)	0.0360(3)	-0.3578(9)	-0.0782(8)
O(6b)	0.0235(5)	-0.3537(16)	-0.0061(16)
N	0.1202(2)	-0.1484(5)	0.0783(5)
C(1a)	0.0853(5)	-0.2248(13)	0.0490(11)
C(1b)	0.0937(6)	-0.2292(23)	0.0167(13)
C(2a)	0.0510(5)	-0.3020(15)	0.0162(12)
C(2b)	0.0605(6)	-0.2995(18)	-0.0438(19)
C(3)	0.0634(3)	-0.3364(10)	-0.1551(7)
C(4)	0.0202(2)	-0.3290(9)	0.0969(7)
C(5)	0.1622(2)	-0.2180(8)	0.1388(7)
C(6)	0.1531(3)	-0.3060(10)	0.2288(7)
C(7)	0.1972(3)	-0.3767(11)	0.2902(7)
C(8)	0.2184(3)	-0.4619(10)	0.2140(8)
C(9)	0.2263(3)	-0.3743(11)	0.1206(8)
C(10)	0.1829(3)	-0.3028(10)	0.0615(7)
C(11)	0.1082(3)	0.2684(9)	0.0593(8)
C(12)	0.0563(2)	0.0691(9)	0.1012(5)
C(13)	0.0862(2)	0.0729(9)	-0.0811(6)
C(14)	0.1705(3)	0.0951(10)	0.0278(6)
C(15)	0.1411(2)	0.1006(9)	0.2149(7)

etwa 60%, die mit b gekennzeichneten zu etwa 40% besetzt. Das Stickstoffatom N und der Cyclohexylring C(5)–C(10) des Keteniminliganden ist beiden Konformeren gemeinsam. Wegen der Art der Fehlordnung sind die Lagen von C(3a) und C(3b) bzw. C(4a) und C(4b) fast identisch und liessen sich nicht mehr getrennt verfeinern.

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON IIa

V–N	206.0(6)	V–C(1)	208.0(8)
V–Cp	197.1(6) ^a	V–C(Cp)	229.3(5) ^a
C(Cp)–C(Cp)	137.6(9) ^a	N–C(1)	137.1(9)
N–C(5)	137.7(9)	C(1)–C(2)	132.0(9)
C(2)–C(3)	151.2(7)	C(2)–C(4)	151.4(7)
C(Ph)–C(Ph)	138.8(6) ^a		
N–V–C(1)	38.7(2)	V–N–C(1)	71.5(4)
V–C(1)–N	69.9(4)	V–N–C(5)	132.4(5)
V–C(1)–C(2)	148.9(6)	N–C(1)–C(2)	140.5(8)
C(1)–N–C(5)	129.1(6)	C(1)–C(2)–C(3)	124.3(7)
C(1)–C(2)–C(4)	120.6(7)	C(3)–C(2)–C(4)	114.9(7)

^a Mittelwerte.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON III

Cr-N	217.9(5)	N-C(5)	151.7(8)
N-C(1a)	129.0(14)	N-C(1b)	126.8(21)
C(1a)-C(2a)	128.6(19)	C(1b)-C(2b)	132.8(26)
Cr-C(11)	181.6(9)	C(11)-O(1)	116.4(8)
Cr-C(12)	191.4(8)	C(12)-O(2)	115.2(7)
Cr-C(13)	189.5(8)	C(13)-O(3)	115.4(7)
Cr-C(14)	190.8(9)	C(14)-O(4)	114.6(8)
Cr-C(15)	189.5(8)	C(15)-O(5)	114.4(7)
N-C(1a)-C(2a)	177.7(13)	N-C(1b)-C(2b)	170.2(17)
Cr-N-C(1a)	119.1(7)	Cr-N-C(1b)	121.8(9)
C(5)-N-C(1a)	118.4(7)	C(5)-N-C(1b)	115.0(10)
C(5)-N-Cr	121.5(4)	N-Cr-C(11)	179.0(4)
N-Cr-C(12)	90.5(3)	N-Cr-C(13)	92.9(3)
N-Cr-C(14)	91.4(3)	N-Cr-C(15)	91.7(3)
C(11)-Cr-C(12)	88.6(4)	C(11)-Cr-C(13)	87.5(4)
C(11)-Cr-C(14)	89.5(4)	C(11)-Cr-C(15)	88.0(4)
C(12)-Cr-C(13)	88.0(3)	C(12)-Cr-C(14)	177.3(3)
C(12)-Cr-C(15)	91.6(3)	C(13)-Cr-C(14)	90.1(3)
C(13)-Cr-C(15)	175.5(3)	C(14)-Cr-C(15)	90.2(3)
Cr-C(11)-O(1)	178.2(10)	Cr-C(12)-O(2)	177.9(8)
Cr-C(13)-O(3)	174.4(8)	Cr-C(14)-O(4)	174.0(9)
Cr-C(15)-O(5)	174.7(8)		

Aufgrund der Fehlordnung sind die Abstände und Winkel im Bereich der Atome C(2), C(3), C(4) und O(6) mit einem zusätzlichen systematischen Fehler behaftet und somit ungenau.

Die Atomkoordinaten von IIa und III finden sich in den Tabellen 1 und 2. Die Tabellen 3 und 4 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel von IIa und

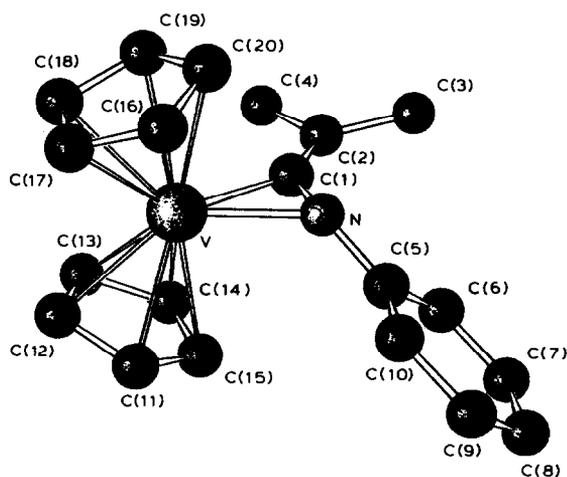


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von IIa.

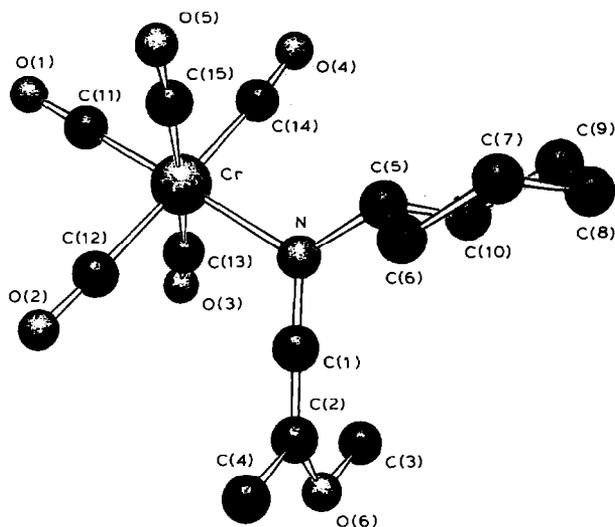


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von III.

III. Die Figuren 1 und 2 zeigen SCHAKAL-Zeichnungen [12] der Moleküle mit Angabe der Atomnumerierung.

Diskussion der Molekülstrukturen von IIa und III

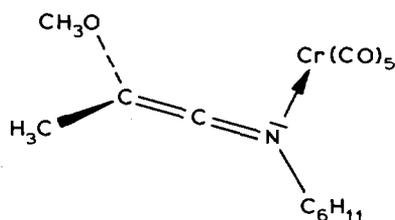
In Verbindung IIa stehen die beiden C_5H_5 -Ringe auf Lücke und sind gegeneinander geneigt (43.1°), um Raum für den Keteniminliganden zu schaffen. Für die analog gebauten Keten- und Thioketen-Vanadium-Komplexe wird der gleiche Winkel zwischen den Cyclopentadienylringen gefunden [7,8]. Die V–C(Cp) (229.3(5) pm) und V–Cp (Zentrum)-Abstände (197.1(6) pm) sowie die C–C-Längen (137.6(9) pm) innerhalb der ebenen C_5H_5 -Ringe fallen in den üblichen Bereich [7,8,13]. Durch die $\eta^2(C,N)$ -Koordination des Ketenimins wird das im freien Liganden annähernd lineare Heteroallensystem [14] stark abgewinkelt ($140.5(8)^\circ$). Noch stärkere Abknickungen des Heteroallensystem werden bei den $(C_5H_5)_2V(\text{Keten})$ - und $(C_5H_5)_2V(\text{Thioketen})$ -Komplexen ($135.9(5)$ bzw. $132.5(4)^\circ$) gefunden [7,8]. Im einzigen weiteren röntgenographisch gesicherten $\eta^2(C,N)$ -koordinierten Keteniminkomplex $[Ni\{\eta^2-(NC)_2C=C-NBu^1\}(CNBu^1)_2]$ [15] wird dagegen nur ein Winkel von $144.2(4)^\circ$ beobachtet. Die Einheit V,N,C(1),C(2) ist nicht eben. Das Atom C(2) liegt signifikant ausserhalb (12.6(7) pm) der durch die Atome V, N und C(1) definierten Ebene. Verbunden mit der η^2 -Koordination ist eine starke Aufweitung des C(1)–N-Abstandes von 121–124 pm in freien Keteniminen [14] auf 137.1(9) pm im Komplex IIa. Damit besitzt die C(1)–N-Bindung weitgehend Einfachbindungscharakter. Der V–C(1)-Abstand (208.0(8) pm) von Komplex IIa ist deutlich länger als der im $(C_5H_5)_2V(\text{Keten})$ -Komplex (201.3(6) pm) [7], aber kürzer als der in der $(C_5H_5)_2V(\text{Thioketen})$ -Verbindung (217.2(5) pm) [8]. Die Stärke der V–C(1)-Bindung steigt also vom Thioketenkomplex über den Keteniminkomplex zum Ketenkomplex hin an.

Wie in freien N-Phenyl-ketenimininen [16] ist auch im Komplex IIa der Winkel zwischen der C(1)–N–C(5)-Ebene und dem Phenylring klein (14.0°). Mit 137.7(9) pm wird für die N–C(5)-Bindung ein Wert gefunden, der deutlich kleiner ist, als für eine N–C-Einfachbindung zu erwarten ist. Es liegt also Konjugation zwischen dem π -System des Phenylrings und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff vor. Die Atome V, C(1), N und C(5) bilden eine flache Pyramide, wobei das N-Atom 42.5(6) pm oberhalb der Dreiecksfläche aus den Atomen V, C(1), C(5) liegt.

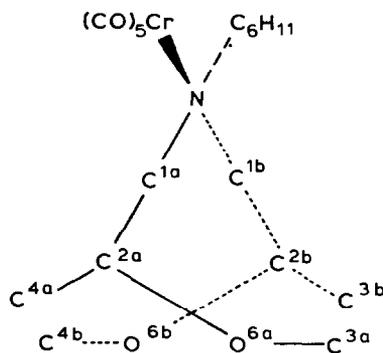
Verbindung III (Fig. 2) enthält einen $\eta^1(\text{N})$ -gebundenen Keteniminliganden. Bei dieser Koordinationsweise ändert sich die Geometrie des Ketenimins weniger drastisch als bei der $\eta^2(\text{C},\text{N})$ -koordinierten Verbindung IIa. Das Heteroallensystem ist wie in freien Ketenimininen fast linear gebaut. Im Konformer a beträgt der N–C(1)–C(2)-Winkel $177.7(13)^\circ$, im Konformer b $170.2(17)^\circ$. Für Ketenimine werden Abweichungen von $5\text{--}10^\circ$ von der Linearität gefunden [14–16]. Die N–C(1)-Bindung ist im Komplex III auf 129.0(14) pm (Konformer a) bzw. 126.8(21) pm (Konformer b) aufgeweitet und besitzt damit reinen Doppelbindungscharakter. Ketenimine haben auffällig kurze C=N-Abstände von 121–124 pm [14]. Die C(1)–C(2)-Bindung im Komplex III (128.6(19) pm (Konformer a) bzw. 132.8(26) pm (Konformer b)) ist im Vergleich zu freien Ketenimininen unverändert.

In einem System mit zwei kumulierten Doppelbindungen sind die Ebenen der beiden π -Bindungen um 90° gegeneinander verdreht. Somit sollten die Ebenen, die durch die Atome Cr, N, C(5) und C(2a), O(6a), C(4) bzw. C(2b), O(6b), C(3) definiert werden, senkrecht aufeinander stehen. Gefunden wird ein Wert von 90.1° (Konformer a) bzw. 90.9° (Konformer b).

Die Anordnung der Liganden um das zentrale Chromatom gleicht anderen Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{CrL}$. Die mittleren Bindungslängen Cr–C (190.3(5) pm) und C–O (114.9(4) pm) der vier *cis*-ständigen CO-Liganden entsprechen denen im $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Cr–C 190.9(3), C–O 113.7 (4) pm) [17]. Für die *trans*-ständige CO-Gruppe wird ein wesentlich kürzerer Cr–C-Abstand (181.6(9) pm) sowie ein etwas längerer C–O-Abstand (116.4(8) pm) gefunden. Derart deutliche Unterschiede in den Bindungslängen *cis*- und *trans*-ständiger CO-Gruppen beobachtet man bei Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{CrL}$, wenn der Ligand L ein sehr geringes π -Akzeptorvermögen besitzt [18].



(III)



(IV)

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: Ketenimine [19], Pentacarbonyl(*N*-cyclohexyl-2-methoxy-2-methylketenimin)chrom [III] [20], $(C_5H_5)_2V$ [21]. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. ESR-Spektren: ESR 200 TT (Bruker). Röntgen: Syntex P2₁. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 16 diffraktometrisch zentrierten Reflexen. Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: Direkte Methoden, LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [11]); LSQ-Ebenen (PARST 7 [22]); Zeichnungen (SCHAKAL [12]).

Synthese der Ketenimin-Vanadiumkomplexe II

Unter N_2 -Schutz gibt man bei 0°C zu einer Lösung von 5 mmol $[(C_5H_5)_2V]$ in 20 ml Toluol 5.3 mmol des Ketenimins Ia, Ib bzw. Ic. Dabei tritt sofort ein Farbwechsel von violett nach dunkelbraun ein. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur, engt im Vakuum auf ca. 10 ml ein und überschichtet mit 10 ml n-Hexan. Die Substanzen kristallisieren nach 2 Tagen bei 5°C aus und werden nach dem Abgiessen der überstehenden Lösung im Vakuum getrocknet. Die Komplexe II sind in Toluol und Dichlormethan leicht, in Hexan schwer löslich.

Bis(cyclopentadienyl)(N-phenyldimethylketenimin)vanadium (IIa). Schwarze Nadeln, Ausb. 87%, Fp. 102–105°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 73.27; H, 6.60; N, 4.27. $C_{20}H_{21}NV$ (326.3) ber.: C, 73.61; H, 6.49; N, 4.29%.

Bis(cyclopentadienyl)(N-phenyldiphenylketenimin)vanadium (IIb). Schwarzes Kristallpulver, Ausb. 91%, Fp. 155–157°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 79.10; H, 5.67; N, 3.16. $C_{30}H_{25}NV$ (450.5) ber.: C, 79.99; H, 5.59; N, 3.11%.

Bis(cyclopentadienyl)(N-p-tolyldiphenylketenimin)vanadium (IIc). Schwarzes Kristallpulver, Ausb. 95%, Fp. 152–154°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 79.21; H, 5.91; N, 3.04. $C_{31}H_{27}NV$ (464.5) ber.: C, 80.16; H, 5.86; N, 3.02%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C9.
- 2 A. Miyashita, H. Shitara und H. Nohira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 850; A. Miyashita, H. Shitara und H. Nohira, *Organometallics*, 4 (1985) 1463; I. Bkouche-Waksman, J.S. Rici, T.F. Koetzle, J. Weichmann und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1492 und dort zitierte Literatur.
- 3 Siehe Lit. 1 und dort zitierte Literatur.
- 4 C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1223; R. Aumann, H. Heinen und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 234; R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 952 und dort zitierte Literatur.
- 5 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 339; K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabe, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 991.

- 6 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Völkl, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 251.
- 7 S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173.
- 8 R. Drews, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C40.
- 9 P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 1821.
- 10 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51810 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 G. Sheldrick, *SHEL-X, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 12 E. Keller, *SCHAKAL*, ein Program für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1981.
- 13 B.F. Fieselmann und G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 43; G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2282.
- 14 W. Runge in S. Patai (Hrsg.), *Structural Chemistry, The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Wiley, New York, 1980, S. 45.
- 15 D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8590.
- 16 J.C. Jochims, J. Lambrecht, U. Burkner, L. Zsolnai und G. Huttner, *Tetrahedron*, 40 (1984) 893.
- 17 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 977.
- 18 U. Schubert, P. Friedrich und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 175.
- 19 H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 24.
- 20 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
- 21 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press New York und London, 1965, S. 64.
- 22 M. Nardelli, *PARST 7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.