

*Journal of Organometallic Chemistry*, 362 (1989) 117–124  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## Die Protonierung von Ylidkomplexen des Mangans mit $\text{HBF}_4$ . Die Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$

Helmut G. Alt \*, Heidi E. Engelhardt

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,  
D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

und Robin D. Rogers \*

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

(Eingegangen den 5. Juli 1988)

### Abstract

The protonation of the ylide complexes  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnCHCH}(\text{PEt}_3)$  (I) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  (a),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$  (b)) with  $\text{HBF}_4$  yields the ylidic metallacyclopropane salts  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$  (II). The crystal structure of IIa is described.

### Zusammenfassung

Die Protonierung der Ylidkomplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnCHCH}(\text{PEt}_3)$  (I) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  (a),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$  (b)) mit  $\text{HBF}_4$  führt zu den ylidischen Metallacyclopropan-Komplexsalzen  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$  (II). Die Molekülstruktur von IIa wird diskutiert.

### Einleitung

Die Acetylenkomplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$  reagieren mit Phosphanen  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), wobei unter Addition des Phosphans an den  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Liganden die Ylidkomplexe  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnCHCH}(\text{PR}_3)$  gebildet werden [1]. In dieser Arbeit berichten wir über die Protonierung der Carbenkomplexe I.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Protonierung von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnCHCH}(\text{PEt}_3)$ (I)

Die Ylidkomplexe Ia,b reagieren mit  $\text{HBF}_4$  in Diethyletherlösung, wobei die Addukte IIa,b gebildet werden, die salzartige ylidische Metallacyclopropankomplexe darstellen.

Tabelle 1

IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Komplexe IIa und IIb

Verbindung	$\text{IR}^a$		$^1\text{H-NMR}^b$		$^{31}\text{P-NMR}^c$	
	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{Cp}')$	$\delta(-\text{CH}_2-)$ [J(H,H)](J(P,H))	$\delta(-\text{CH-P-})$ [J(H,H)](J(P,H))	$\delta(\text{PEt}_3)$ [J(H,H)](J(P,H))	$\delta(\text{PEt}_3)$
$[\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$ (IIa)	1976/1907	5.13	3.44(3,3)[8.9/1.7]{23.3} 2.25(d,d)[8.1]{n.e.}	3.09(m)[10.7/10.3] {10.2}	2.21(q)/1.33(t)[7.3] {17.9}	50.1
$[\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$ (IIb)	1974/1905	5.11/5.05/ 4.93/4.85/ 2.01	3.24(d,d)[9]{23} 2.23(m)[n.e.]{n.e.}	3.01(m)[12.5/11.5] {11.7}	2.23(q)/1.34(t)[6.6] {17.6}	46.2

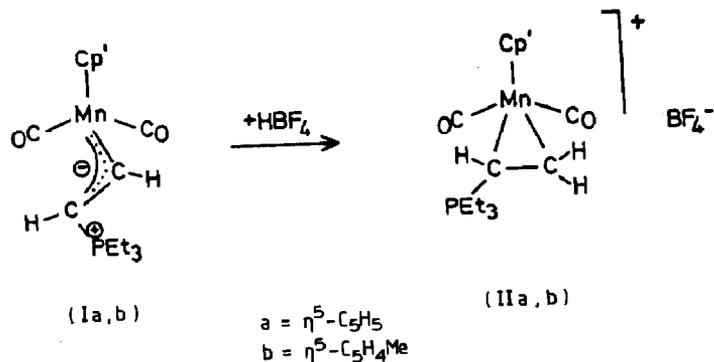
$^a$  In THF-Lösung ( $\text{cm}^{-1}$ ).  $^b$  In Aceton- $d_6$ , bei  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ (ppm) rel. Resiprotonensignal ( $\delta$  2.04); J in Hz.  $^c$  In Aceton- $d_6$ , bei  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  (ppm) rel. ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ . dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, n.e. = nicht eindeutig.

Tabelle 2

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von IIa und IIb sowie Festpunkt- und Ausbeutebestimmungen

Verbindung	$^{13}\text{C-NMR}^a$		$\delta(\text{Mn-CH}_2-)$ [J(P,C)]	$\delta(\text{M-CH-P-})$ [J(P,C)]	Zers. <sup>b</sup> ( $^\circ\text{C}$ )	Ausb. (%)
	$\delta(\text{Cp}')$	$\delta(\text{CO})$				
$[\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$ (IIa)	87.5	233.9/231.0	36.1	24.4(71.0)	13.4[50.8], 5.9[4.9]	159 68
$[\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$ (IIb)	103.2/88.2/ 86.5/12.6	234.1/231.2	37.0	26.0(71.8)	13.3[50.9], 5.9[5.1]	136 73

$^a$  In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ (ppm) rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$  53.8); J in Hz.  $^b$  Zersetzungspunkt ( $^\circ\text{C}$ ) in Stickstoff-Atmosphäre.



Bei dieser Reaktion erfolgt offenbar direkte Protonierung am C<sub>α</sub>-Atom des Ylidliganden, der sich dann die Cyclisierung über C<sub>β</sub> anschließt.

Das Kation des Komplextyps II besitzt grosse Ähnlichkeit mit den neutralen Metallacyclopropankomplexen Cp'(CO)<sub>2</sub>M(COMe)CHCH(PR<sub>3</sub>) (M = Mo, W; R = Me, Et), die bei der Umsetzung der metallacyclischen Alkenylketonkomplexe Cp'(CO)<sub>2</sub>MCHCHC(O)Me mit PR<sub>3</sub> entstehen [2].

## Spektroskopische Charakterisierung von IIa,b und Diskussion der Ergebnisse

### IR-Spektren

Die IR-Spektren zeigen für IIa,b zwei nahezu gleich intensive ν(CO)-Banden (vgl. Tab. 1), so wie dies für zwei zueinander *cis*-ständige CO-Liganden in einem tetragonal-pyramidal gebauten Molekül erwartet wird. Bei den sehr ähnlichen, aber neutralen Wolframkomplexen Cp'(CO)<sub>2</sub>W(COMe)CHCH(PR<sub>3</sub>) sind die ν(CO)-Banden um etwa 100 cm<sup>-1</sup> nach niedriger Energie verschoben.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Der Cyclopentadienylligand und der Triethylphosphansubstituent liefern Signale im üblichen Bereich (vgl. Tab. 1). Die drei Manganacyclopropanprotonen von IIa,b treten als ABX-Spinsystem in Erscheinung, das zusätzlich durch die Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphor aufgespalten wird. Es ist schwierig ein eindeutiges Signalmuster zu erkennen, insbesondere auch deshalb, weil die Signale – offenbar aufgrund einer <sup>2</sup>J(Mn,H)-Kopplung (<sup>55</sup>Mn: I = 5/2) – verbreitert in Erscheinung treten. Die <sup>31</sup>P-entkoppelten Spektren liefern eine Reduzierung der Linien und erlauben Kopplungszuordnungen: Eine relativ grosse Kopplung von 23 Hz dürfte von einer *trans* <sup>3</sup>J(P,H)-Kopplung stammen. Die entsprechende *cis*-Kopplung ist mit 9–10 Hz deutlich kleiner. Die <sup>3</sup>J(H,H)-Kopplungen besitzen mit 8–9 Hz dieselbe Größenordnung. Die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringprotonen von IIb sind diastereotop, weil der Fünfring auch bei der Rotation um die π-Bindungsachse chiral bleibt.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Das Auftreten von zwei CO-Signalen ist ein Hinweis auf das Vorliegen eines starren, chiralen Dreirings. Von den zwei C-Atomen des Metallacyclopropanes ist nur das eine, das an den Phosphor gebunden ist, zum Dublett aufgespalten (<sup>1</sup>J(P,C) ≈ 71 Hz). Die Verbindung IIb zeigt für den C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me-Liganden aufgrund seiner Chiralität fünf Signale für das C<sub>5</sub>-Gerüst (vgl. Tab. 2).

**Massenspektren**

Von IIb konnte ein Fragment bei  $m/e = 368$  beobachtet werden, das offenbar vom Kation  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnCH}_2\text{CH}(\text{PEt}_3)]^+$  stammt, das drei H-Atome eliminiert hat.

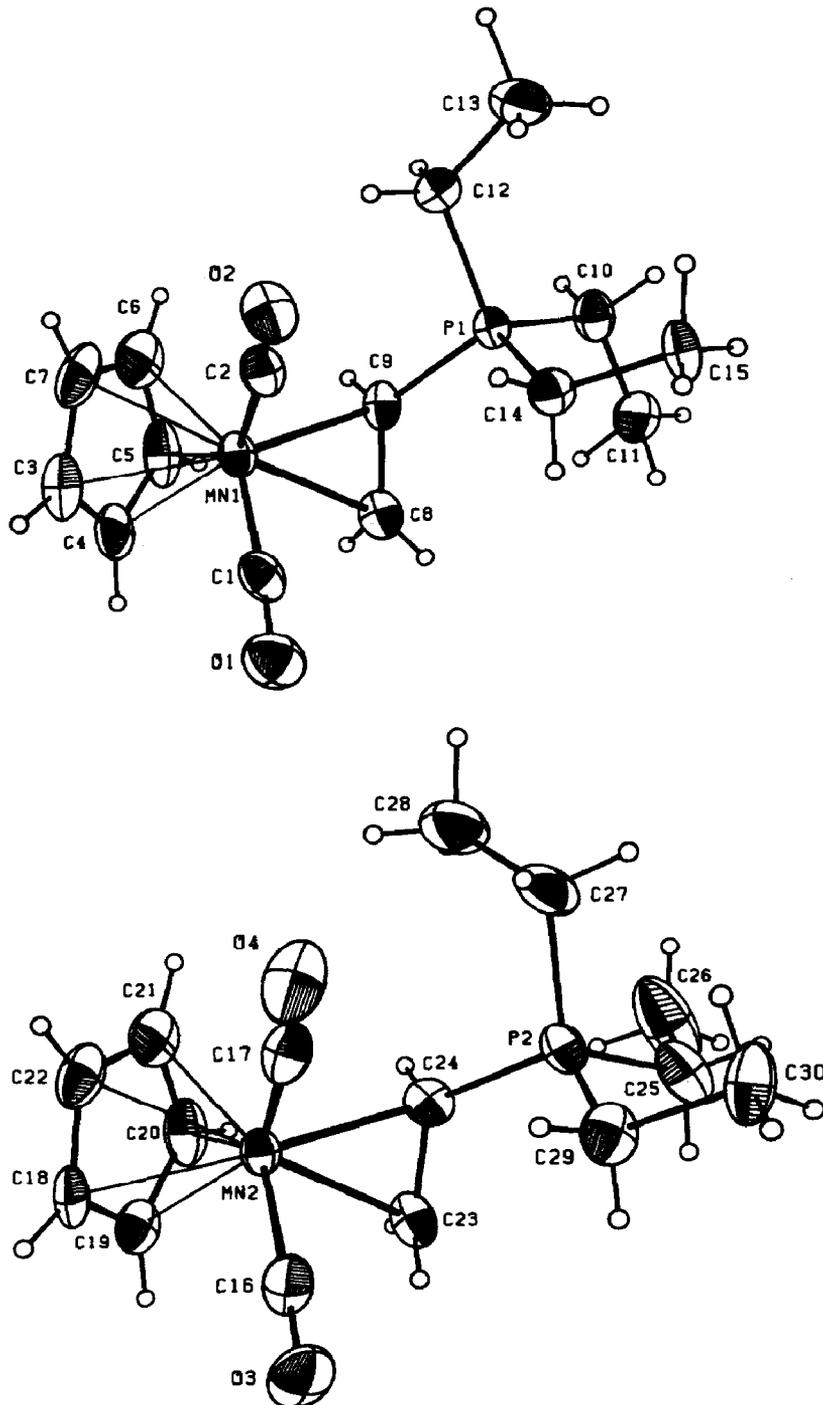


Fig. 1. Molekülstrukturen der zwei verschiedenen Kationen in IIa.

Tabelle 3

Atomabstände (Å) und Winkel (°) in den zwei verschiedenen Kationen von IIa

Mn(1)–C(1)	1.774(7)	Mn(1)–C(2)	1.783(6)
Mn(1)–C(3)	2.127(7)	Mn(1)–C(4)	2.139(7)
Mn(1)–C(5)	2.149(6)	Mn(1)–C(6)	2.161(8)
Mn(1)–C(7)	2.139(7)	Mn(1)–C(8)	2.151(5)
Mn(1)–C(9)	2.128(6)	Mn(2)–C(16)	1.789(7)
Mn(2)–C(17)	1.784(6)	Mn(2)–C(18)	2.137(6)
Mn(2)–C(19)	2.143(7)	Mn(2)–C(20)	2.168(7)
Mn(2)–C(21)	2.162(7)	Mn(2)–C(22)	2.139(7)
Mn(2)–C(23)	2.131(5)	Mn(2)–C(24)	2.141(6)
P(1)–C(9)	1.800(6)	P(1)–C(10)	1.803(7)
P(1)–C(12)	1.822(7)	P(1)–C(14)	1.790(6)
P(2)–C(24)	1.786(6)	P(2)–C(25)	1.812(7)
P(2)–C(27)	1.802(8)	P(2)–C(29)	1.784(7)
B(1)–F(1)	1.397(9)	B(1)–F(2)	1.377(9)
B(1)–F(3)	1.384(8)	B(1)–F(4)	1.364(9)
B(2)–F(5)	1.370(9)	B(2)–F(6)	1.382(8)
B(2)–F(7)	1.380(8)	B(2)–F(8)	1.399(9)
O(1)–C(1)	1.157(9)	O(2)–C(2)	1.152(7)
O(3)–C(16)	1.151(9)	O(4)–C(17)	1.148(7)
C(3)–C(4)	1.409(9)	C(3)–C(7)	1.39(1)
C(4)–C(5)	1.40(1)	C(5)–C(6)	1.40(1)
C(6)–C(7)	1.40(1)	C(8)–C(9)	1.41(1)
C(1)–C(11)	1.518(9)	C(12)–C(13)	1.50(1)
C(14)–C(15)	1.548(8)	C(18)–C(19)	1.405(9)
C(18)–C(22)	1.38(1)	C(19)–C(20)	1.41(1)
C(20)–C(21)	1.41(1)	C(21)–C(22)	1.43(1)
C(23)–C(24)	1.41(1)	C(25)–C(26)	1.49(1)
C(27)–C(28)	1.49(1)	C(29)–C(30)	1.556(9)
Cent1 <sup>a</sup> –Mn(1)	1.78	Cent2–Mn(2)	1.79
C(1)–Mn(1)–C(2)	88.0(3)	C(1)–Mn(1)–C(8)	79.4(3)
C(2)–Mn(1)–C(8)	115.0(2)	C(1)–Mn(1)–C(9)	111.0(3)
C(2)–Mn(1)–C(9)	94.3(2)	C(8)–Mn(1)–C(9)	38.4(3)
C(16)–Mn(2)–C(17)	90.2(3)	C(16)–Mn(2)–C(23)	80.0(3)
C(17)–Mn(2)–C(23)	117.6(2)	C(16)–Mn(2)–C(24)	107.4(3)
C(17)–Mn(2)–C(24)	90.7(3)	C(23)–Mn(2)–C(24)	38.4(3)
C(9)–P(1)–C(10)	108.8(3)	C(9)–P(1)–C(12)	107.5(3)
C(10)–P(1)–C(12)	106.3(3)	C(9)–P(1)–C(14)	110.4(3)
C(10)–P(1)–C(14)	110.1(3)	C(12)–P(1)–C(14)	113.4(3)
C(24)–P(2)–C(25)	106.8(3)	C(24)–P(2)–C(27)	111.7(3)
C(25)–P(2)–C(27)	113.1(4)	C(24)–P(2)–C(29)	112.8(3)
C(25)–P(2)–C(29)	105.1(3)	C(27)–P(2)–C(29)	107.3(3)
F(1)–B(1)–F(2)	107.6(6)	F(1)–B(1)–F(3)	107.5(5)
F(2)–B(1)–F(3)	111.0(5)	F(1)–B(1)–F(4)	109.4(6)
F(2)–B(1)–F(4)	110.7(6)	F(3)–B(1)–F(4)	110.6(6)
F(5)–B(2)–F(6)	110.9(6)	F(5)–B(2)–F(7)	110.3(6)
F(6)–B(2)–F(7)	109.3(5)	F(5)–B(2)–F(8)	108.8(5)
F(6)–B(2)–F(8)	107.7(5)	F(7)–B(2)–F(8)	109.8(6)
Mn(1)–C(1)–O(1)	176.5(6)	Mn(1)–C(2)–O(2)	173.2(5)
C(4)–C(3)–C(7)	107.2(7)	C(3)–C(4)–C(5)	108.6(7)
C(4)–C(5)–C(6)	107.4(6)	C(5)–C(6)–C(7)	108.0(8)
C(3)–C(7)–C(6)	108.8(7)	Mn(1)–C(8)–C(9)	70.0(3)
Mn(1)–C(9)–P(1)	121.7(3)	Mn(1)–C(9)–C(8)	71.7(3)
P(1)–C(9)–C(8)	121.7(4)	P(1)–C(10)–C(11)	114.3(5)
P(1)–C(12)–C(13)	116.8(5)	P(1)–C(14)–C(15)	116.6(4)

Tabelle 3. (fortgesetzt)

Mn(2)–C(16)–O(3)	176.8(6)	Mn(2)–C(17)–O(4)	174.5(5)
C(19)–C(18)–C(22)	107.7(6)	C(18)–C(19)–C(20)	109.0(6)
C(19)–C(20)–C(21)	107.4(6)	C(20)–C(21)–C(22)	107.0(7)
C(18)–C(22)–C(21)	108.9(6)	Mn(2)–C(23)–C(24)	71.2(3)
Mn(2)–C(24)–P(2)	123.6(3)	Mn(2)–C(24)–C(23)	70.4(3)
P(2)–C(24)–C(23)	118.3(5)	P(2)–C(25)–C(26)	117.5(6)
P(2)–C(27)–C(28)	115.6(5)	P(2)–C(29)–C(30)	111.5(5)
Cent1 <sup>a</sup> –Mn(1)–C(1)	119.2	Cent1–Mn(1)–C(2)	119.7
Cent1–Mn(1)–C(8)	122.0	Cent1–Mn(1)–C(9)	118.3
M(89) <sup>b</sup> –Mn(1)–C(1)	95.2	M(89)–Mn(1)–C(2)	105.3
M(89)–Mn(1)–Cent1	122.1		
Cent2–Mn(2)–C(16)	121.7	Cent2–Mn(2)–C(17)	118.2
Cent2–Mn(2)–C(23)	119.1	Cent2–Mn(2)–C(24)	120.7
M(2324) <sup>b</sup> –Mn(2)–C(16)	93.8	M(2324)–Mn(2)–C(17)	104.5
M(2324)–Mn(2)–Cent2	121.9		

<sup>a</sup> Cent1 ist das Zentrum der Fläche, die durch die fünf Kohlenstoffatome C(3)–C(7) bzw. C(18)–C(22) definiert wird. <sup>b</sup> M(89) ist die Mitte der C(8)–C(9)-Bindung, M(2324) die Mitte der C(23)–C(24)-Bindung.

### Festkörperstruktur des Kations $[C_5H_5(CO)_2\overline{MnCH_2CH(PEt_3)}]^+$

Eine Röntgenstrukturanalyse, die am Komplex  $[C_5H_5(CO)_2\overline{MnCH_2CH(PEt_3)}]BF_4$  (IIa) durchgeführt wurde, ergab, dass die Verbindung im Kristall in Form von zwei unterschiedlichen Molekülen vorlag. Die Unterschiede resultierten aufgrund der verschiedenen Orientierungen der Ethylgruppen im  $PEt_3$ -Substituenten (vgl. Fig. 1).

Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das Kation  $[C_5H_5(CO)_2\overline{MnCH_2CH(PEt_3)}]^+$  kann als verzerrter Tetraeder betrachtet werden, dessen Ecken vom Zentrum des  $C_5H_5$ -Rings, der beiden CO-Liganden und der Mitte der C–C Bindung des Ylidliganden gebildet werden (vgl. Fig. 1).

Ein Vergleich der Metallacyclopropan-Atomabstände von  $[C_5H_5(CO)_2\overline{MnCH_2CH(PEt_3)}]^+$  und  $C_5H_5(CO)\overline{W(COMe)CHCH(PMe_3)}$  zeigt, dass im Mangankomplex die Metall–Kohlenstoffatom-Abstände deutlich kleiner sind als im Wolframkomplex, aber im Bereich von Mn–C-Einfachbindungen liegen. Als Referenz für Mn–C- $\sigma$ -Bindungen können  $(\eta^1-CH_2CMe_2Ph)_2Mn(PMe_3)_2$  (Mn–C: 2.149(6) Å [3]) und  $(\eta^1-C_6H_2Me_3)Mn(PMe_3)_2Br_2$  (Mn–C: 2.089(8) Å [4]), sowie die Manganacyclopropanen  $(CO)_4\overline{MnPPPh_2(CH_2)_3}$  (Mn–C: 2.161(9) Å [5]) und  $(CO)_3\overline{Mn}\{[C(CO_2Me)]_4SPMe_2\}$ , der ein Thiaphosphanorbordien-Gerüst enthält (Mn–C: 2.131(2) bzw. 2.150(3) Å [6]), herangezogen werden.

Auch in den Ylidkomplexen  $C_5H_5(CO)_2Mn[C(PPh_3)(CCPh_2)]$  (Mn–C: 2.065(2) Å [7]) und  $C_5H_5(CO)_2Mn[C(COOMe)CH(PPh_3)]$  (Mn–C: 1.985(3) Å [8]) werden ähnlich große Mn–C-Abstände gefunden.

Demgegenüber ist der Mn–C-Abstand im Dimanganacyclopropankomplex  $[C_5H_4Me(CO)_2Mn]_2CH_2$  (2.013(4) Å [9]) deutlich kürzer als in IIa.

Der C–C-Abstand im Manganacyclopropanring von IIa (1.41(1) Å) ist etwas kürzer als im Wolframacyclopropanring von  $C_5H_5(CO)_2\overline{W(COMe)CHCH(PMe_3)}$  (1.448(13) Å) [2], allerdings etwas größer als der C–C-Abstand der Olefinbindung im paramagnetischen Bis(butadien)komplex  $(C_4H_6)_2MnCO$  (1.39(1) Å [10]). Im Norbornadien-analogen Komplex  $(CO)_3\overline{Mn}\{[C(CO_2Me)]_4SPMe_2\}$  [6], der als Zweit-

terverbindung vorliegt, ist hingegen der C–C-Abstand (1.410(3) Å) fast genauso gross wie in IIa. Die Aufweitung der C–C-Bindungen in  $C_5H_5(CO)_2W(COMe)CHCH(PMe_3)$  [2] und  $(CO)_3Mn[(C(CO_2Me))_4SPMe_2]$  [6] ist vermutlich auf die elektronenziehende Wirkung des COMe- bzw. der COOMe-Substituenten in diesen Komplexen zurückzuführen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen I wurden nach bereits veröffentlichten Angaben dargestellt [1]. Zur spektroskopischen Charakterisierung dienten folgende Instrumente:

IR: Perkin–Elmer 983G; NMR: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB).

### Darstellung der Komplexe IIa,b

1 mmol des Komplexes  $Cp'(CO)_2MnCHCH(PEt_3)$  (I) wird in ca. 50 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge  $HBF_4$  (54%-ige Lösung in Diethylether) versetzt. Dabei entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Nach zweistündigem Rühren wird die Suspension auf  $-78^\circ C$  gekühlt, wobei das Produkt praktisch vollständig ausfällt. Die Mutterlauge wird vorsichtig abgegossen, der gelbe Niederschlag einmal mit Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute- und Festpunktbestimmungen sind in Tabelle 2 angegeben. Von IIa wurde eine Elementaranalyse erhalten. Gef.: C, 42.14; H, 5.48.  $C_{15}H_{23}BF_4O_2Mn$  (408.07) ber.: C, 44.15; H, 5.68%.

### Röntgenkristallographie von IIa

Von einem durch Kristallisation aus Methylenchlorid erhaltenem Einkristallfragment wurden bei  $-150^\circ C$  auf einem Enraf–Nonius CAD-4 Diffraktometer die Röntgenmessungen durchgeführt (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator). Kristallabmessungen:  $0.20 \times 0.40 \times 0.60$  mm. Kristalldaten für  $C_{15}H_{23}BF_4O_2PMn$  ( $M$  408.1): Raumgruppe  $Pbc2_1$ ; Gitterkonstanten:  $a$  19.733(8),  $b$  14.018(7),  $c$  12.982(7) Å. Für  $Z = 8$  berechnete Dichte:  $1.51$  g  $cm^{-3}$ , Zellvolumen  $3591.0$  Å<sup>3</sup>. Intensitätsdaten:  $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich:  $2 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ ; 3930 unabhängige Reflexe, 3147 Reflexe mit  $F_0 \geq 5\sigma(F_0)$  zu den weiteren Rechnungen benutzt. Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu$   $8.1$   $cm^{-1}$ ). Strukturbestimmung mit MULTAN [11]. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden durch Differenz-Fourier-Berechnungen lokalisiert und sind mit festen Beträgen ( $B = 5.5$  Å<sup>2</sup>) in der Verfeinerung enthalten. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab für  $R = 0.043$  und  $R_w = 0.048$  [12]. Die Untersuchung der inversen Konfiguration lieferte einen höheren  $R$ -Wert.

Die benutzten Formfaktorwerte für Neutralatome und die Korrekturwerte stammen aus Ref. 13. Benutztes Programmsystem SHELX-76-System [14].

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie dem U.S. National

Science Foundation Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers.

## Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und E. Steinlein, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 321.
- 2 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 3 C.G. Howard, G.S. Girolami und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2631.
- 4 R.J. Morris und G.S. Girolami, *Organometallics*, 6 (1987) 1815.
- 5 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 535.
- 6 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 534.
- 7 N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, O.M. Khitrova, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 271.
- 8 N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, I.N. Chechulina, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 223.
- 9 M. Creswick, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) C39.
- 10 G. Huttner, D. Neugebauer und A. Razavi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 352.
- 11 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A27 (1971) 368.
- 12 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshofen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53197, angefordert werden.
- 13 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. IV, pp. 72, 99, 149.
- 14 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.