

Synthese und Struktur eines stabilen 16-Elektronen- α -Acyl-Esterenolat-Iridium(III)-Komplexes (Cl)(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH=C(OEt)O

Elisabeth Lippmann, Jasna Milke, Karlheinz Sünkel* und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Dezember 1993)

Abstract

Elimination of HCl from the six-coordinated complex Cl₂(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH₂C(OEt)O gives the five-coordinated α -acyl ester enolate complex (Cl)(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH=C(OEt)O (1). The X-ray diffraction for 1 shows a distorted tetragonal pyramidal structure with the acyl group in the apical position. The 16-electron complex 1 adds CO and CH₃CN in a reversible manner.

Zusammenfassung

Eliminierung von HCl aus dem sechsfach koordinierten Komplex Cl₂(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH₂C(OEt)O liefert den α -Acylesterenolat-Komplex (Cl)(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH=C(OEt)O (1) mit der Koordinationszahl 5. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für 1 eine verzerrte tetragonal pyramidale Struktur mit der Acylgruppe an der Spitze. An den 16-Elektronen-Komplex 1 lassen sich (reversibel) CO und CH₃CN addieren.

Key words: Phosphorus; Iridium; X-ray diffraction; Crystal structure; Enolate; Metallacycle

1. Einleitung

Im Zuge unserer Arbeiten über acylverbrückte Komplexe [1] versuchten wir deprotonierte Malonyl-ester-Komplexe des Typs [L_nM-C(O)CHC(O)OR]⁻ als Chelat-Liganden einzusetzen. Die stabilen Malonylkomplexe (Ph₃P)(OC)₂(ON)FeC(O)CH₂CO₂Et [2] und Cl₂(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH₂C(OEt)O [3] sowie eine Reihe von malonyl-verbrückten-Komplexen L_nM-C(O)CH₂C(O)-M [4] sind bekannt.

Die Umsetzung des von Blake *et al.* durch oxidative Addition von ClC(O)CH₂CO₂Et an (Ph₃P)₂Ir(Cl)N₂ erhaltenen Komplexes Cl₂(Ph₃P)₂Ir-C(O)CH₂C(OEt)O [3] mit NaOMe in THF liefert unter Eliminierung von HCl die orangefarbene α -Acyl-esterenolat-Verbindung 1.

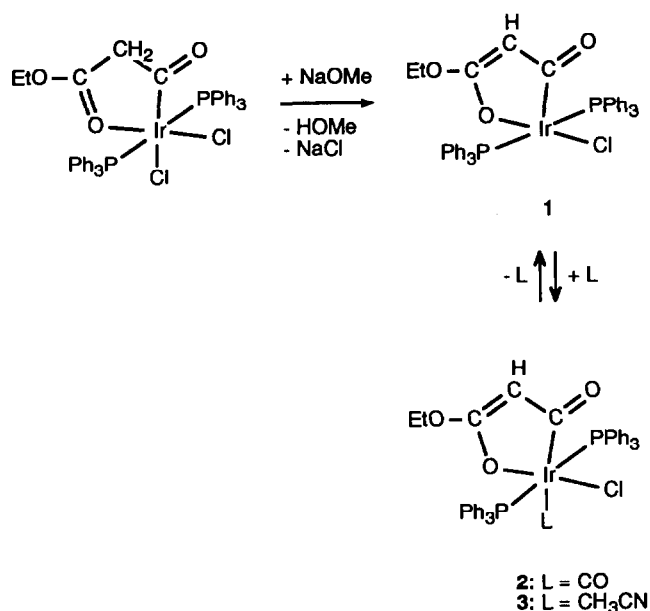
Verschiedene fünffach-koordinierte Acyl-Iridium(III)-Komplexe, Cl₂(Ph₃P)₂IrC(O)R wurden beschrieben [5]; sie sind wie 1 orangefarben und lagern sich zu den Alkylcarbonyl-Komplexen Cl₂(Ph₃P)₂Ir(CO)R mit K.Z. 6 um. Metallorganische Enolat-Komplexe finden z.Z. großes Interesse [6–11]. Der Komplex 1 läßt sich z.B. den α -Heteroatom-Esterenolat-Komplexen L_nM-XCH=C(OR)O (X = NR₂ [7], PR₂ [8]) an die Seite stellen.

Ein Cobalt-Komplex Cp(OC)CoC(O)C(CO₂R)=C(R)O mit dem gleichen Acylenolat-Liganden entsteht nach Herrmann [10] sowie Werner [11] in einer interessanten Reaktion aus CpCo(CO)₂ und Diazomalonsäuredialkylester bzw. Diazoketonen. Weitere Komplexe mit diesen Metallheterocyclen wurden auf verschiedenen Wegen erhalten [12].

Komplex 1 zeigt im IR-Spektrum die Carbonylbande bei 1512 cm⁻¹, die—wie erwartet—im Vergleich zum Ausgangskomplex (1544 cm⁻¹) bei kleineren Wellenzahlen auftritt.

Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.

* Röntgenstrukturanalyse.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** fällt die Hochfeldverschiebung der Signale der CH_2 -Atome der Ethylgruppe auf (vgl. Experimentellen Teil).

Der Chelatring, bestehend aus Ir–C1–C2–C3–O3 ist planar, mit einer mittleren Abweichung von 2.5 pm von der "besten" Ebene, und einem Chelatwinkel von $81.3(4)^\circ$ am Iridium-Atom. Einen ähnlichen planaren Chelatring weist auch $\text{Cp}(\text{OC})\text{Co}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{OEt})\text{O}$ auf [9]. Der Innenwinkel am Cobalt-Atom beträgt dort *ca.* 85° , entsprechend dem im Vergleich zu Ir(III) kleineren Ionenradius von Co(I). Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Chelatringes sind im Cobalt-Komplex deutlich länger (140 und 145 pm verglichen mit 134 und 137 pm), während die C–O-Bindungslängen im Ring in beiden Komplexen gleich sind und die *exocyclische* C–O-Bindung im Cobalt-Komplex deutlich kürzer ist. Im Iridium-Komplex ist damit die Delokalisierung der Elektronen im Ring ausgeprägter als im Cobalt-Komplex mit insgesamt höherer Elektronendichte innerhalb des Chelatringes.

Das Cl-Atom ist 12 pm aus der Chelatringebene in Richtung auf das Phosphor-Atom P2 verschoben, das seinerseits mit 236 pm etwas weiter von der Chelatebene entfernt ist als P1. Die *exocyclische* Ethoxygruppe ist fehlgeordnet, es lassen sich jeweils zwei Lagen für das Sauerstoffatom und das α -C-Atom C4 angeben. Bei der letzten Verfeinerung bleiben in der Differenz-Fouriersynthese zwei relativ starke Maxima in etwa 115 pm Abstand vom Iridium in Richtung auf die beiden Phosphoratome übrig, die wohl auf eine

unzureichende Absorptionskorrektur zurückzuführen sind. Es besteht eine nicht-bindende Wechselwirkung vom Iridium-Atom zu zwei *ortho*-ständigen H-Atomen an jeweils einem Phenylring beider PPh_3 -Liganden (Ir–H 306.4 pm, Ir–H 314,3 pm), die oberhalb und unterhalb der "fehlenden" Oktaederecke liegen.

Betrachtet man die Winkel am Iridiumatom, so sind die Winkel von P1 und P2 zu Cl und zu O3 nahezu gleich 90° ; die "trans-Winkel" zwischen beiden P-Atomen einerseits und Cl und O3 andererseits betragen etwa 170° und zeigen damit an, daß es sich nicht um eine quadratisch planare Anordnung mit dem Iridium im Zentrum handelt. Da gleichzeitig die Winkel ausgehend von Cl sowohl zu P1 als auch P2 und Cl deutlich größer als 90° sind, beschreibt man die Geometrie am besten als eine verzerrte quadratische Pyramide mit der Basis P1, P2, Cl und O3, dem Iridiumatom leicht oberhalb dieser Ebene und dem Kohlenstoffatom C1 an der Spitze, allerdings verschoben in Richtung auf O3 infolge der sterischen Zwänge eines Chelatringes.

Aufgrund der Bindungslängen C1–C2 (136.8(20)

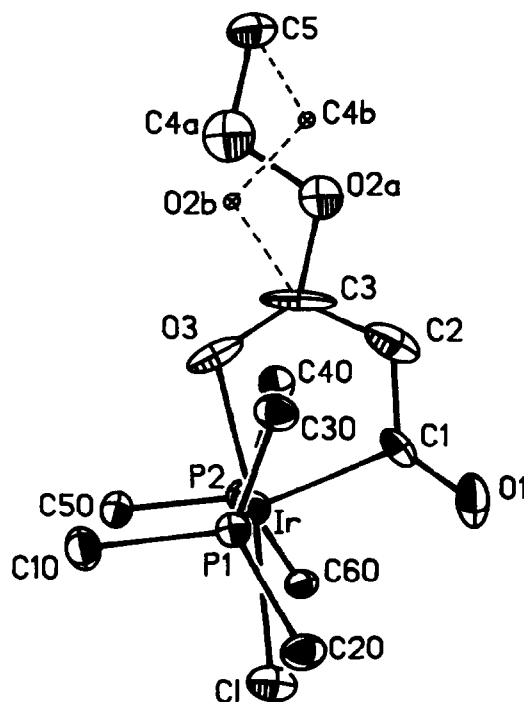


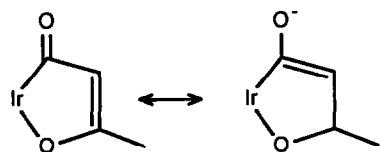
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$): Ir–C1 203.4(11), Ir–O3 206.9(8), Ir–Cl 233.8(3), Ir–P1 233.4(3), Ir–P2 234.0(3), C1–C2 136.8(20), C1–O1 117.8(14), C2–C3 133.9(27), C3–O3 129.8(24), P1–Ir–P2 169.3(1), C1–Ir–O3 171.4(3), C1–Ir–C1 107.4(3), C1–Ir–O3 81.3(4), Cl–Ir–P1 89.8(1), O3–Ir–P1 89.9(2), C1–Ir–P1 94.6(3), C1–Ir–P2 96.0(3), C1–Ir–O3 81.3(4), O3–Ir–P2 89.9(2), Ir–C1–C2 109.4(9), C1–C2–C3 118.2(14), C2–C3–O3 121.8(12), Ir–O3–C3 109.0(9).

TABELLE 1. Röntgenographische Daten von **1** [15]

Molekülformel	C ₄₁ H ₃₆ ClIrO ₃ P ₂
Molmasse	866.3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [pm]	1228.8(4)
b	1974.2(8)
c	1523.2(5)
β [°]	103.41(3)
Zellvolumen [nm ³]	3.594(2)
Z	4
$d_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.601
Strahlung	Mo-K α
μ [mm ⁻¹]	3.899
Kristalldimension [mm]	0.55 \times 0.20 \times 0.10
2 θ -Bereich	4–50°
Oktant	+ $h + k \pm l$
Gemessene Reflexe	7055
Davon unabhängig	6362
Davon beobachtet ($ F \geq 4\sigma F $)	4161
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
Min./Max. Transmission	0.056/0.090
Verwend. Programme	SHELXTL PLUS 4.11/V
Lösungsmethode	Patterson
Verfeinerung	full-matrix
Anisotrope Atome	alle außer H und O2/C4 ^a
H-Atome	berechnet ("riding model")
Anzahl verfeinerter Parameter	430
R	0.0494
R_w ($w = (\sigma^2(F) + g F ^2)^{-1/2}$)	0.0490
g	0.0004
Max./Min. Restelektronendichte	+ 2.88/– 0.80
[e Å ⁻³]	

^a Fehlordnung 54.8% Lage "A", 45.2% Lage "B".

pm), C2–C3 (133.9(27) pm) und C3–O3 (129.8(24) pm) lassen sich die Bindungsverhältnisse im Chelatring durch die folgenden mesomeren Grenzformeln beschreiben:



Die Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigt auch die von Blake *et al.* [3] aufgrund von IR-Daten für das Edukt Cl₂(Ph₃P)₂Ir–C(O)CH₂C(OEt)O angenommene Struktur mit koordinierter Ester-Gruppe. Sie ist auch eine Stütze für den von Mawby und Glyde [13] aufgestellten stereochemischen Verlauf der CO-Insertion-Reaktionen von IrCl₂(Et)(CO)₂L-Komplexen.

Wie an den interessanten 16-Elektronenkomplex (η^5 -C₅Me₅)Ru(acetylacetonat) [14] lässt sich an **1** ein weiterer Ligand wie CO sowie Acetonitril unter Bildung von **2** bzw. **3** addieren. Die neuen Liganden werden sehr leicht wieder abgespalten.

2. Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Geräte Jeol FX-90 Q, Jeol SX 270Q und Jeol EX 400; TMS bzw. deuterierte Lösungsmittel

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1**

	x	y	z	U_{eq}^*
Ir	126(1)	889(1)	2760(1)	44(1)
Cl	225(2)	930(2)	4311(2)	74(1)
C(1)	360(8)	1847(6)	2352(8)	55(4)
O(1)	477(7)	2304(4)	2863(7)	95(4)
C(2)	392(11)	1841(8)	1460(10)	90(7)
C(3)	217(12)	1250(12)	1016(8)	111(9)
O(2A)	282(11)	1430(8)	152(12)	75(3)
O(2B)	6(15)	864(10)	99(14)	75(3)
C(4A)	28(24)	868(16)	– 462(23)	106(7)
C(4B)	233(29)	1371(18)	– 530(28)	106(7)
C(5)	296(12)	1031(7)	– 1323(8)	102(7)
O(3)	11(6)	696(5)	1407(5)	77(4)
P(1)	– 1818(2)	982(1)	2474(2)	44(1)
C(10)	– 2409(10)	132(5)	2425(8)	62(5)
C(11)	– 3385(11)	– 47(7)	1818(9)	87(6)
C(12)	– 3805(15)	– 698(9)	1809(11)	124(9)
C(13)	– 3253(18)	– 1163(8)	2416(14)	124(11)
C(14)	– 2295(15)	– 988(7)	3039(14)	117(9)
C(15)	– 1865(11)	– 344(6)	3043(10)	89(6)
C(20)	– 2387(9)	1436(6)	3305(7)	56(4)
C(21)	– 3307(9)	1185(7)	3607(8)	75(5)
C(22)	– 3728(11)	1559(9)	4208(9)	95(7)
C(23)	– 3284(14)	2150(9)	4499(10)	107(8)
C(24)	– 2376(12)	2415(7)	4223(9)	90(6)
C(25)	– 1919(10)	2040(6)	3637(8)	68(5)
C(30)	– 2528(8)	1369(6)	1417(7)	51(4)
C(31)	– 3133(9)	1972(6)	1370(8)	63(5)
C(32)	– 3678(10)	2232(7)	545(9)	79(6)
C(33)	– 3645(12)	1899(9)	– 246(10)	96(7)
C(34)	– 3042(12)	1317(9)	– 203(9)	95(7)
C(35)	– 2478(9)	1051(6)	616(8)	71(5)
P(2)	2016(2)	580(1)	3084(2)	49(1)
C(40)	2798(8)	785(5)	2222(8)	59(4)
C(41)	3667(9)	1254(6)	2400(9)	76(5)
C(42)	4210(11)	1415(7)	1747(11)	92(7)
C(43)	3912(11)	1125(7)	917(9)	87(6)
C(44)	3054(11)	669(6)	736(9)	78(6)
C(45)	2493(10)	503(6)	1389(8)	65(5)
C(50)	2096(9)	– 351(5)	3183(7)	57(4)
C(51)	1411(10)	– 664(6)	3667(9)	79(5)
C(52)	1408(11)	– 1358(7)	3734(10)	94(7)
C(53)	2058(13)	– 1737(7)	3315(10)	96(7)
C(54)	2755(12)	– 1434(6)	2852(8)	80(6)
C(55)	2784(9)	– 738(5)	2785(7)	66(5)
C(60)	2883(8)	881(5)	4144(6)	49(3)
C(61)	2871(9)	1566(6)	4342(7)	62(5)
C(62)	3558(10)	1823(7)	5119(9)	76(5)
C(63)	4243(9)	1398(7)	5700(8)	76(6)
C(64)	4228(10)	718(6)	5535(9)	77(6)
C(65)	3568(9)	464(5)	4744(7)	60(4)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

als interner Standard. Die ^{31}P -NMR Spektren wurden gegen 85% H_3PO_4 als externer Standard gemessen.

Bis(triphenylphosphan)dichloromalonyliridium wurde nach Literaturvorschrift, wie beschrieben [3], hergestellt. Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon durchgeführt, das zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren durch eine Molekularsiebsäule (4 Å, Merck, bei 250°C im Hochvakuum ausgeheizt) und durch eine Chromoxidsäule (Cr(II) auf SiO_2) geleitet wurde.

Die Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Methoden.

2.1. $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\overline{\text{IrC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{O}}$ (1)

Zu 314 mg (0.34 mmol) $\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{IrC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OEt})\text{O}$ [3] in 10 ml THF gibt man 0.27 ml einer 1.37 M Lösung von NaOMe in MeOH. Die gelbe Lösung färbt sich dabei unmittelbar orange. Das Produkt wird mit viel Ether im Eisbad gefällt, abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml Ether und zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Das orangefarbene Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Lösen in THF und Übersichten mit Ether liefert orangefarbene Nadeln. Ausbeute: 298 mg (93%). Schmp. 191°C. Gef.: C, 56.02; H, 4.25. $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{ClIrO}_3\text{P}_2$ (866.38) ber.: C, 56.84; H, 4.20%. IR (Nujol, cm^{-1}): 1637s [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1512s [$\nu(\text{CO})$]. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.75\text{--}7.38\text{m}$ (30H, Ph), 2.94q (2H, CH_2), 2.93s (1H, CH), 0.77t (3H, CH_3). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 186.9$ (Ir-CO), 169.5 (CO_2Et), 135.4, 131.1, 128.8, 128.7 (Ph), 66.8 (CH), 63.4 (CH_2), 14.4 (CH_3).

2.2. $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\overline{\text{IrC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{O}}$ (2)

In eine orangefarbene Lösung von 260 mg 1 (0.3 mmol) in 10 ml THF leitet man 30 min CO ein. Aus der nun hellgelben Lösung wird das Lösungsmittel *im Vak.* entfernt. Man wäscht den Rückstand zweimal mit 10 ml Ether, anschließend zweimal mit 10 ml Pentan, und trocknet das orangefarbene Produkt im Hochvakuum.

Ausbeute: 223.6 mg (0.25 mmol) (83%). IR (Nujol, cm^{-1}): 2040s [$\nu(\text{CO})$]; 1625s [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1519vs [$\nu(\text{CO})$]. (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2043s [$\nu(\text{CO})$]; 1596s [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1524vs [$\nu(\text{CO})$]. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.6\text{--}7.3\text{m}$ (30H, Ph), 2.83q (2H, CH_2), 2.84s (1H, CH), 0.66t (3H, CH_3 , $^3J = 7.08$ Hz). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 185.8$, 184.0 (Ir-CO), 168.8 (CO_2Et), 134.3, 130.5, 127.9, 127.8 (Ph), 65.9 (CH), 62.3 (CH_2), 12.4 (CH_3). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.22$ (s) ppm. Durch Erwärmen der CH_2Cl_2 -Lösung der Verbindung 2 erhält man den Ausgangskomplex 1 quantitativ zurück.

2.3. $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})\overline{\text{IrC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{O}}$ (3)

Suspendiert man den orangefarbenen Komplex 1 in Acetonitril, so erhält man sofort eine Entfärbung des Niederschlages. Das farblose Produkt wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und *im Hochvak* getrocknet.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2343vw, 2305vw, 2253vw [$\nu(\text{CN})$], 1579s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1528vs [$\nu(\text{CO})$]. (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2255vw [$\nu(\text{CN})$], 1640s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1520vs [$\nu(\text{CO})$]. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.8\text{--}7.3\text{m}$ (30H, Ph), 2.93s (1H, CH), 2.90q (2H, CH_2), 1.99s (3H, CH_3), 0.8t (3H, CH_3 , $^3J = 7.08$ Hz). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 185.2$ (CO), 169.4 (CO_2Et), 117.4 (CN), 68.0 (CH), 64.4 (CH_2), 14.1 (CH_3), 2.2 (CH_3CN). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6$ (s) ppm. Versetzt man 3 mit Ether, so erhält man die Ausgangsverbindung 1 zurück.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur

- 1 E. Lippmann, C. Robl, H. Berke, H.D. Kaesz und W. Beck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 933.
- 2 F.M. Chaudhari, G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, C (1967) 2255; V. Galamb und G. Palyi, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 183.
- 3 D.M. Blake, A. Vinson und R. Dye, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 257.
- 4 J.M. O'Connor und R. Uhrhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4448; J.M. O'Connor, R. Uhrhammer, A.L. Rheingold und D.L. Staley, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7633; J.M. O'Connor, R. Uhrhammer, A.L. Rheingold, D.L. Staley und R.K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7585; J.M. O'Connor, R. Uhrhammer, A.L. Rheingold und D.M. Roddick, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4530; J.M. O'Connor, R. Uhrhammer, R.K. Chadha und B. Tsuie, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 143.
- 5 M. Kubota, D.M. Blake und S.A. Smith, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1430; D.M. Blake, S. Shields und L. Wyman, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1595; D.M. Blake, A. Winkelman und Y.L. Chung, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1326; G.J. Leigh und R.L. Richards, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, und E.W. Abel, (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry* Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1982, S. 563.
- 6 J.F. Hartwig, R.G. Bergman und R.A. Andersen, *Organometallics*, 10 (1991) 3326; *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5670; E.R. Burkhardt, J.J. Doney, R.G. Bergman und C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2022.
- 7 F.H. van der Steen, H. Kleijn, J.T.B.H. Jastrzebski und G. van Koten, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 5147; F.H. van der Steen, J. Boersma, A.L. Spek und G. van Koten, *Organometallics*, 10 (1991) 2467; H.L. van Maanen, J.T.B.H. Jastrzebski, J. Verweij, A.P.G. Kieboom, A.L. Spek und G. van Koten, *Tetrahedron: Asymmetry*, 4 (1993) 1441, und dort zit. Lit.
- 8 P. Braunstein, T.M. Gomes Carneiro, D. Grandjean, D. Matt und F. Balegroune, *Organometallics*, 8 (1989) 1737; P. Veya, C. Flori-

- ani, A. Chiesi-Villa und C. Rizzoli, *Organometallics*, 12 (1993) 4892, 4899; P.G. Cozzi, P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Rizzoli, *Organometallics* 13 (1994) 1528; R.W. Saalfrank, S. Reihls und M. Hug, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1993) 6033; P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, A. Dedieu, F. Ingold und P. Braunstein, *Organometallics*, 12 (1993) 4359, und dort zit. Lit.; E. Lindner und A. Bader, *Coord. Chem. Rev.*, 108 (1991) 27.
- 9 S.G. Davies, *Aldrichimica*, 23 (1990) 31; J.-P. Barras, S.G. Davies, M.R. Metzler, A.J. Edwards, V.M. Humphreys und K. Pront, *J. Organomet. Chem.*, 461 (1993) 157.
- 10 W.A. Herrmann, I. Steffl, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1731.
- 11 B. Strecker, B. Zeier, M. Schulz, J. Wolf und H. Werner, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1787.
- 12 T. Kobayashi, Y. Takahashi, S. Sakai und Y. Ishii, *Chem. Commun.*, (1968) 1373; G. Grötsch, W. Malisch und H. Blau, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C19; G.A. Vaughan, G.L. Hillhouse und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7994; L.M. Atagi, S.C. Critchlow und J.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9223.
- 13 R.W. Glyde und R.J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 331; *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 317.
- 14 U. Kölle, J. Kossakowski und G. Raabe, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 773.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57910 angefordert werden.