

# Übergangsmetall-Heteroallen-Komplexe

## XXVII \*. Bis(trifluormethyl)keten als Komplexlignand

Maurice Wiederhold und Ulrich Behrens

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. November 1993)

### Abstract

Bis(trifluormethyl)ketene (**1**) reacts with  $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  to give the adduct  $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\{\eta^2(\text{C},\text{O})-(\text{CF}_3)_2\text{CCO}\}]$  (**2**).  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  and **1** form a cyclo-adduct  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\{\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{12}\text{O}_2\}]$  (**4**). The ketene **1** and  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  give a  $\mu$ -carbene complex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-(CF}_3)_2\text{C}\}]$  (**7**). One CO group in **7** can be substituted by  $\text{PPh}_3$  to form the phosphane complex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)\{\mu\text{-(CF}_3)_2\text{C}\}]$  (**8**). The molecular structures of all new complexes **2**, **4**, **7**, and **8** have been determined by X-ray diffraction.

### Zusammenfassung

Bis(trifluormethyl)keten (**1**) reagiert mit  $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  zum Addukt  $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\{\eta^2(\text{C},\text{O})-(\text{CF}_3)_2\text{CCO}\}]$  (**2**).  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  und **1** bilden ein Cycloaddukt  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\{\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{12}\text{O}_2\}]$  (**4**). Das Ketene **1** und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  geben einen  $\mu$ -Carbenkomplex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-(CF}_3)_2\text{C}\}]$  (**7**). Eine CO-Gruppe in **7** kann durch  $\text{PPh}_3$  substituiert werden, wobei sich der Phosphankomplex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)\{\mu\text{-(CF}_3)_2\text{C}\}]$  (**8**) bildet. Die Molekülstrukturen von allen neuen Komplexen **2**, **4**, **7** und **8** wurden röntgenographisch bestimmt.

*Key words:* Carbene; Vanadium; Iron; Nickel

### 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Fragen der  $\text{CO}_2$ -Fixierung und -Aktivierung an Übergangsmetallzentren und der metallorganischen Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese werden die Ligandeneigenschaften von Ketenen seit etwa 20 Jahren intensiver untersucht. Im Jahre 1988 publizierten G.L. Geoffroy und S.L. Bassner den ersten Übersichtsartikel über die metallorganische Koordinationschemie der Ketene [2], so daß ein guter Überblick über das komplexchemische Verhalten dieser Substanzklasse existiert. Insbesondere das Reaktionsverhalten des Diphenylketens wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht [3], da dieses Keten einfach zu synthetisieren und leicht zu handhaben ist.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir erstmals über Umsetzungen des Bis(trifluormethyl)ketens **1** mit

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Diaryl- und Dialkylketenen besitzt das Bis(trifluormethyl)keten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom stark elektronenziehende Substituenten, so daß mit einer unterschiedlichen Reaktivität zu rechnen war. Nach dem "Elementverschiebungsprinzip" von A. Haas läßt sich außerdem das Bis(trifluormethyl)keten als aktiviertes Kohlendioxid auffassen, da die Atomgruppierung  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$  zu  $\text{O}=\text{C}$  analog ist [4].

### 2. Umsetzung mit Vanadocen

#### 2.1. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Vanadocen reagiert bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Bis(trifluormethyl)keten (**1**) in Toluol zum olivgrünen Additionsprodukt **2**. Im Komplex **2** ist das Keten  $\eta^2(\text{C},\text{O})$  am Metall koordiniert. Analog gebaute Reaktionsprodukte kennt man auch von den Heteroallen Diphenylketen [5], Bis(trifluormethyl)thioketen

Correspondence to: Prof. Dr. U. Behrens.

\* XXVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

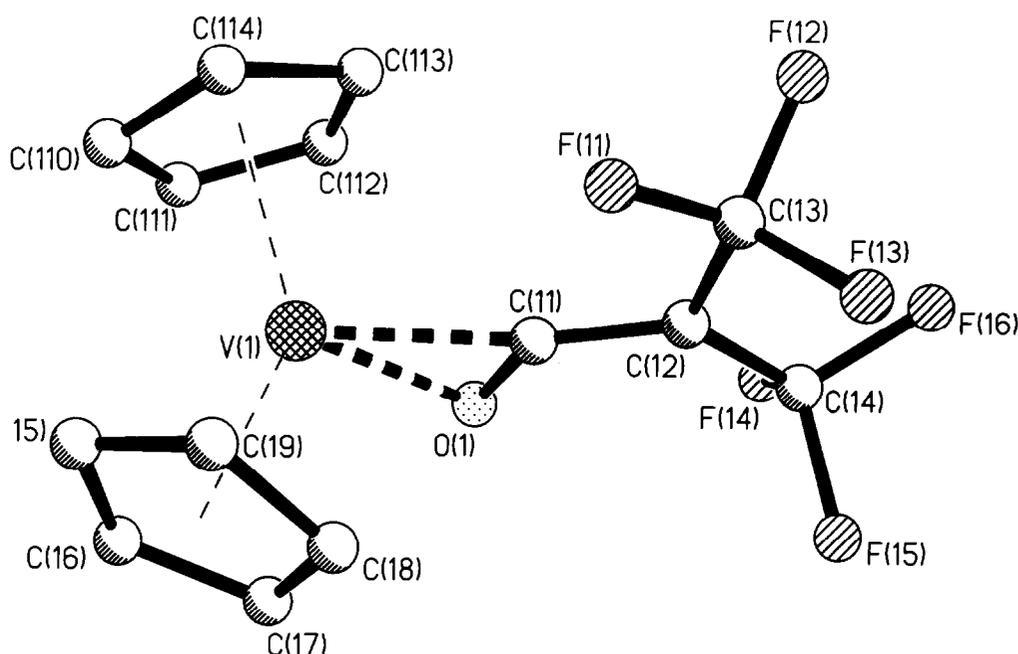
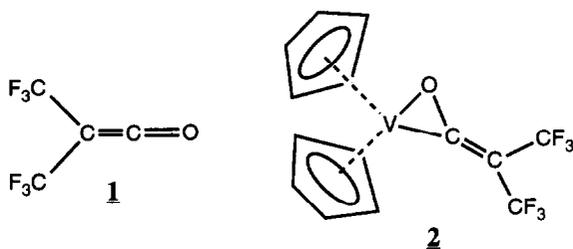


Fig. 1.

[6], und N-Phenyl-dimethylketenimin [7]. Verbindung 2 ist paramagnetisch; im IR-Spektrum (KBr) findet man im Bereich der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen zwei mittelstarke Banden bei 1644 und 1614  $\text{cm}^{-1}$ . Im Massenspektrum konnte das Molekülion nicht beobachtet werden: das Signal mit der höchsten Massenzahl tritt bei  $m/z$  340 ( $\text{M} + \text{F}$ ), das intensivste Signal bei  $m/z$  181 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}^+$ ) auf.

Verbindung 2 ist in Lösung luftempfindlich, in kristalliner Form aber kurzzeitig luftstabil. Aus Toluol konnten dunkelgrüne Kristallquader gewonnen werden, von denen einer röntgenographisch untersucht wurde.



## 2.2. Röntgenstrukturanalyse von 2 [8\*]

Kristalldaten.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{OV}$ ; Kristallgröße  $0.9 \times 0.3 \times 0.25 \text{ mm}^3$ ; monoklin; Raumgruppe  $Ic$  (mit  $a$  als

monokliner Achse);  $a$  982.1(2),  $b$  1183.4(2),  $c$  3548.9(7) pm,  $\alpha$  90.00(1)°;  $V$   $4125(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 12$ ;  $d$  (ber.) 1.735  $\text{g cm}^{-3}$ ; lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  6.7  $\text{mm}^{-1}$  (Cu-K $\alpha$ -Strahlung); 4334 unabhängige Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 153^\circ$  (Friedel-Paare gemittelt), davon 3788 signifikant ( $F > 4\sigma_F$ ).

Die Bestimmung der Zellparameter ergab rhombische Symmetrie. Die Auslöschungsbedingungen führten zu den vier möglichen orthorhombischen Raumgruppen  $Ibmm$ ,  $Ibm2$  sowie  $Icmm$  und  $Ic2m$ . Mit Hilfe direkter Methoden (Programm SHELXS-86 [9]) ließ sich die Struktur nur in der Raumgruppe  $Ic2m$  lösen. Es konnten drei unabhängige Moleküle erkannt werden, wobei Molekül 1 auf der Spiegelebene  $m$  der Raumgruppe liegt, während sich die Moleküle 2 und 3 gegenseitig durchdringen. Nach eingehender Überprüfung der so erhaltenen Ergebnisse wurde vermutet, daß ein Zwillingskristall vermessen wurde, wobei die Spiegelebene  $m$  der Raumgruppe  $Ic2m$  durch den Zwilling vorgetäuscht wird. Aus diesem Grunde wurden die Verfeinerungsrechnungen in der Raumgruppe  $Ic$  (mit  $a$  als monokliner Achse) durchgeführt (Programm SHELXL-93 [10]). Die abschließenden  $R$ -Werte betragen  $R_1 = 0.077$  (3798 Reflexe) und  $wR_2 = 0.195$  (alle Reflexe) [11\*].

Die asymmetrische Einheit wird durch drei Moleküle gebildet. Da die Abstände und Winkel dieser Moleküle kaum differieren, sind in der Tabelle 1 nur die Werte für Molekül 1 angegeben. Tabelle 2 enthält die Atomkoordinaten (Molekül 1), die Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von 2.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 2 (Molekül 1)

V(1)–O(1)	202.4(8)	V(1)–C(11)	203.4(9)
O(1)–C(11)	129.0(11)	C(11)–C(12)	134.1(12)
V(1)–C(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	219(1) bis 230(1)		
O(1)–V(1)–C(11)	37.1(3)	O(1)–C(11)–V(1)	71.0(5)
C(11)–O(1)–V(1)	71.9(5)	O(1)–C(11)–C(12)	131.2(10)
C(12)–C(11)–V(1)	157.6(9)	C(11)–C(12)–C(13)	120.1(12)
C(11)–C(12)–C(14)	119.0(11)	C(13)–C(12)–C(14)	120.6(11)

Die  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe sind um 40° gegeneinander geneigt und schaffen dadurch Platz für den  $\eta^2$ -(C,O)-koordinierten Keteneinheiten. Das Ketene ist am mittleren C-Atom stark abgewinkelt (131.2°). Die Abstände im V–C–O-Dreiring betragen: V–O 202.4 pm; V–C 203.4 pm und C–O 129.0 pm. Ähnliche Werte erhielten auch Floriani *et al.* bei der Strukturbestimmung des Diphenylketenadduktes [5], wobei aber die Abknickung des Diphenylketens mit 135.9° geringer ausfällt.

### 3. Umsetzung mit Nickelocen

#### 3.1. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Bis(trifluormethyl)keten (1) reagiert mit Nickelocen zu einem roten Cycloadditionsprodukt 3. Dabei bilden zwei Keteneinheiten und ein Cyclopentadienylring ein bicyklisches Sechsringlacton, das über ein  $\eta^3$ -Allylsy-

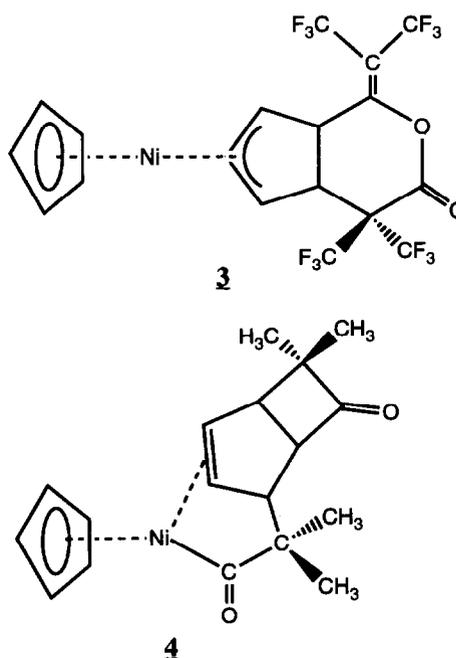
TABELLE 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 2 (nur Molekül 1)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
V(1)	0.18490(12)	–0.01642(14)	0.25454(6)	0.0429(5)
O(1)	0.3291(6)	–0.1385(7)	0.2558(3)	0.059(4)
C(11)	0.3897(9)	–0.0419(8)	0.2539(3)	0.051(5)
C(12)	0.5223(8)	–0.0148(12)	0.2546(5)	0.061(4)
C(13)	0.5647(15)	0.1023(13)	0.2489(5)	0.097(10)
F(11)	0.4633(9)	0.1722(6)	0.2522(5)	0.127(7)
F(12)	0.6176(18)	0.1300(11)	0.2177(4)	0.158(16)
F(13)	0.6595(12)	0.1342(12)	0.2730(4)	0.132(10)
C(14)	0.6236(14)	–0.1053(12)	0.2577(4)	0.072(9)
F(14)	0.5947(10)	–0.2026(9)	0.2404(3)	0.118(6)
F(15)	0.6532(17)	–0.1270(14)	0.2939(3)	0.164(16)
F(16)	0.7417(10)	–0.0838(9)	0.2399(3)	0.110(5)
C(15)	0.0274(11)	0.0554(10)	0.2932(3)	0.115(9)
C(16)	0.0353(10)	–0.0561(10)	0.3018(3)	0.082(8)
C(17)	0.1630(11)	–0.0775(11)	0.3144(3)	0.111(11)
C(18)	0.2341(10)	0.0207(13)	0.3137(3)	0.114(8)
C(19)	0.1502(13)	0.1029(9)	0.3006(3)	0.112(19)
C(110)	0.0211(8)	0.0393(7)	0.2131(2)	0.064(5)
C(111)	0.0552(10)	–0.0702(7)	0.2038(3)	0.089(12)
C(112)	0.1893(10)	–0.0709(9)	0.1923(3)	0.092(14)
C(113)	0.2380(9)	0.0382(9)	0.1945(2)	0.074(8)
C(114)	0.1341(9)	0.1063(7)	0.2073(3)	0.072(8)

stem an das Ni-Atom koordiniert ist. Dimethylketen und Nickelocen bilden ebenfalls ein Cycloaddukt (4) mit zwei Keteneinheiten, das aber eine völlig andere Struktur besitzt [12].

Das IR-Spektrum von Komplex 3 zeigt  $\nu$ (CO) bzw.  $\nu$ (C=C)-Banden bei 1813, 1798 und 1651 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum treten vier Signale für die chemisch unterschiedlichen CF<sub>3</sub>-Gruppen auf (Multipletts bei –46.7, –48.3, –53.7 und –54.8 ppm). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist ein scharfes Singulett bei 5.37 ppm (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring), sowie fünf intensitätsschwächere Multipletts bei 5.46, 4.10, 3.88, 3.57 und 3.04 ppm auf.

Im festen, kristallinen Zustand ist Komplex 3 luftstabil; Lösungen zersetzen sich langsam an der Luft. Einkristalle konnten aus Diethylether gewonnen werden (langsam Abdampfen des Lösungsmittels).



#### 3.2. Röntgenstrukturanalyse von 3 [8]

Kristalldaten. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Ni; Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.3 mm<sup>3</sup>; monoklin; P2<sub>1</sub>/c; a 1024.3(2), b 1214.0(2), c 3284.5(7) ppm, β 92.47(3)°; V 4081(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Z = 8; d (ber.) 1.774 g cm<sup>-3</sup>; lin. Absorptionskoeff. μ 1.07 mm<sup>-1</sup> (Mo-Kα-Strahlung); 5351 unabhängige Reflexe bis 2θ<sub>max</sub> = 45°, davon 3057 signifikant (F > 3σ<sub>F</sub>); abschließende R-Werte R = 0.094, R<sub>w</sub> = 0.065 (597 Parameter bei 3057 verwendeten Reflexen).

Die asymmetrische Einheit wird von zwei Molekülen gebildet, die sich in den Abständen und Winkeln kaum voneinander unterscheiden. In der Tabelle 3 sind die Werte für das Molekül 1 aufgeführt; Tabelle 4 enthält die Atomkoordinaten, die Figur 2 zeigt die Molekülstruktur von 3.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 3 (Molekül 1)

Ni(1)–C(1)	198.2(12)	Ni(1)–C(2)	188.6(13)
Ni(1)–C(3)	197.9(14)	Ni(1)–C(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	209(2) bis 214(2)
C(1)–C(2)	139(2)	C(2)–C(3)	140(2)
C(3)–C(4)	152(2)	C(4)–C(5)	156(2)
C(5)–C(1)	153(2)	C(5)–C(6)	157(2)
C(6)–C(7)	154(2)	C(7)–O(2)	136(2)
O(2)–C(8)	139(2)	C(8)–C(4)	152(2)
C(6)–C(9)	156(2)	C(6)–C(10)	157(2)
C(7)–O(1)	121(2)	C(8)–C(11)	132(2)
C(11)–C(13)	148(2)	C(11)–C(13)	151(2)
C(2)–C(1)–C(5)	112(1)	C(1)–C(2)–C(3)	104(1)
C(2)–C(3)–C(4)	111(1)	C(3)–C(4)–C(5)	103(1)
C(1)–C(5)–C(4)	101(1)	C(5)–C(4)–C(8)	115(1)
C(4)–C(5)–C(6)	113(1)	C(5)–C(6)–C(7)	111(1)
C(6)–C(7)–O(2)	117(1)	C(7)–O(2)–C(8)	123(1)
O(2)–C(8)–C(4)	115(1)		

Aus der Strukturanalyse ergibt sich, daß zwei Keteneinheiten über ein Sauerstoff- und ein  $\beta$ -C-Atom verknüpft sind und durch Addition an einen Cyclopen-

TABELLE 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 3 (nur Molekül 1)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ni(1)	3194(2)	1899(1)	1486(1)	55(1)
C(1)	2964(11)	2554(10)	2031(4)	53(5)
C(2)	3587(15)	3230(11)	1761(4)	65(6)
C(3)	4771(14)	2685(11)	1701(4)	63(6)
C(4)	5209(11)	2028(10)	2076(3)	41(5)
C(5)	3931(10)	1928(10)	2314(3)	44(4)
C(6)	4083(10)	2380(9)	2762(3)	34(4)
C(7)	4850(12)	3468(11)	2778(4)	47(6)
O(1)	4584(8)	4247(8)	2988(3)	81(5)
C(9)	2719(14)	2586(15)	2939(5)	67(7)
F(1)	1902(7)	1750(7)	2845(2)	86(4)
F(2)	2770(7)	2682(7)	3348(2)	96(4)
F(3)	2165(6)	3492(7)	2787(2)	77(3)
C(10)	4834(16)	1526(13)	3046(5)	69(7)
F(4)	4063(8)	670(7)	3127(3)	99(4)
F(5)	5874(8)	1108(6)	2863(2)	84(4)
F(6)	5249(8)	1987(7)	3394(2)	99(4)
O(2)	5882(8)	3548(7)	2534(3)	57(4)
C(8)	6294(12)	2687(11)	2291(4)	46(5)
C(11)	7571(13)	2652(12)	2258(4)	59(6)
C(12)	8173(16)	1857(22)	1982(9)	132(13)
F(7)	7483(11)	1263(12)	1748(5)	197(8)
F(8)	9038(14)	2282(10)	1747(5)	208(9)
F(9)	8949(18)	1141(12)	2166(5)	234(10)
C(13)	8473(16)	3411(18)	2499(7)	95(9)
F(10)	8424(14)	3347(12)	2865(3)	195(8)
F(11)	8345(11)	4418(9)	2401(4)	176(7)
F(12)	9688(9)	3247(14)	2415(5)	252(10)
C(14)	1790(18)	672(15)	1328(4)	103(9)
C(15)	1556(17)	1603(16)	1073(5)	95(9)
C(16)	2696(19)	1792(16)	852(4)	98(9)
C(17)	3634(16)	979(15)	970(5)	99(9)
C(18)	3074(18)	287(14)	1264(5)	101(9)

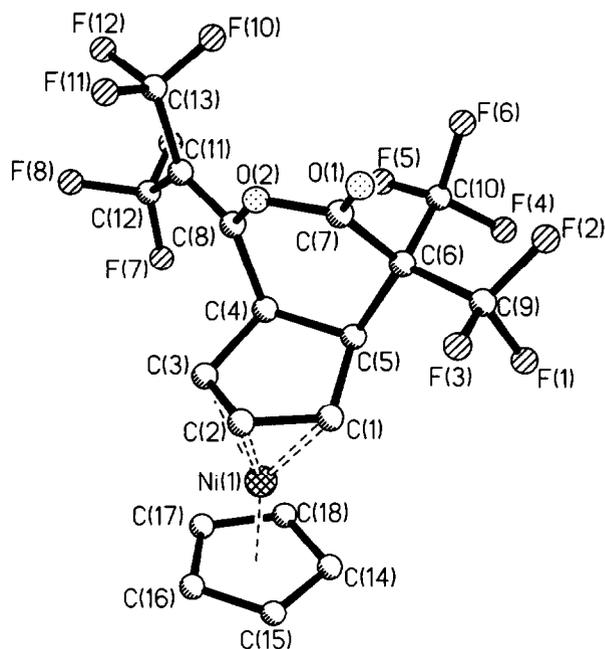


Fig. 2.

tadienyl-Liganden ein Sechsringlacton bilden. Der Fünfring geht dabei von der  $\eta^5$ -Koordination in die  $\eta^3$ -Allyl-Koordination über. Damit erreicht das Nickel in Komplex 3 die Edelgaskonfiguration. Bei der Umsetzung von Nickelocen mit Dimethylketen entsteht ein Addukt 4 mit der selben analytischen Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni} \cdot 2\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  [12]. Die Strukturen von 3 und 4 sind aber völlig verschieden.

Im Komplex 3 ist die Allylebene (C1, C2, C3) um  $14^\circ$  zur Fünfring-Ebene des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden geneigt. Die Bindungslängen Ni–C(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (209 bis 214 pm) und Ni–C(Allyl) (198, 189, 198 pm) liegen im üblichen Bereich [13]. Der aus sechs Atomen gebildete Lactonring besitzt Boot-Konformation. Die beiden direkt am Ring gebundenen  $\text{CF}_3$ -Gruppen unterscheiden sich durch äquatoriale und axiale Lage. Die Trifluormethylgruppen an der exocyclischen Doppelbindung stehen *trans* bzw. *cis* zum Atom O(2).

#### 4. Umsetzung mit Eisencarbonylen

##### 4.1. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

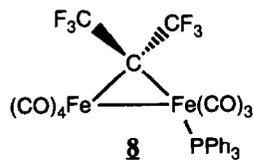
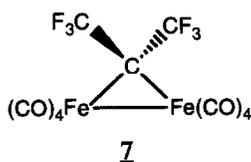
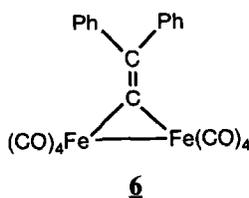
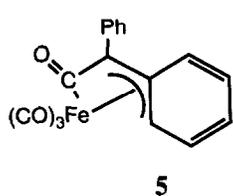
Diphenylketen reagiert mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Bestrahlung zu dem Kettenkomplex 5 [14]. Nebenprodukt bei dieser Reaktion ist der  $\mu$ -Vinylidenkomplex 6, der durch Desoxygenierung des Ketens gebildet wird [15].

Demgegenüber reagiert das Bis(trifluormethyl)keten 1 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zum flüchtigen  $\mu$ -Carbenkomplex 7. Anders als beim Diphenylketen findet keine Desoxyge-

nierung (Verlust von O), sondern eine Decarbonylierung (Verlust von CO) des Ketens statt. Das dabei entstehende Bis(trifluormethyl)carben bildet unter CO-Substitution eine Brücke zwischen den beiden Fe-Atomen aus. Derartige Decarbonylierungen mit anschließender  $\mu$ -Carbenkomplex-Bildung sind schon häufiger beobachtet worden [16].

Das IR-Spektrum des Komplexes **7** zeigt im CO-Bereich vier Banden bei 2120, 2079, 2055 und 2033  $\text{cm}^{-1}$ . Es liegt somit kein verbrückender Kohlenmonoxid-Ligand vor. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum liefert nur ein scharfes Singulett bei  $-47.1$  ppm. Die beiden  $\text{CF}_3$ -Gruppen sind also chemisch äquivalent. Ein besonderes Merkmal des Eisenkomplexes **7** ist seine Flüchtigkeit. Aus diesem Grund lassen sich Lösungen der Verbindung nur unter Ausbeuteverlusten im Vakuum einengen. Der feste Komplex ist sublimierbar ( $50^\circ\text{C}$ ; 2 Torr).

Ein Phosphansubstitutionsprodukt **8** läßt sich durch Umsetzung mit Triphenylphosphan erhalten. Aufgrund der Symmetrierniedrigung (infolge der CO-Substitution) lassen sich im IR-Spektrum von Komplex **8** mehr CO-Absorptionen im Bereich von 2100 bis 1924  $\text{cm}^{-1}$  beobachten als beim Eduktkomplex **7**. Da das Phosphan ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als CO ist, sinken die CO-Schwingungsfrequenzen zu kleineren Wellenzahlen ab. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird ein einziges Singulett bei  $-45.1$  ppm gefunden; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das erwartete breite Multiplett (Phenyl-H-Atome) im Bereich von 7.20 bis 7.73 ppm.



#### 4.2. Röntgenstrukturanalyse von **7** und **8** [8]

**Komplex 7:** Orange-farbene, nadelförmige Einkristalle konnten durch Abkühlen von Dichlormethan-Lösungen oder durch Sublimation ( $50^\circ\text{C}/2$  Torr) gewonnen werden.

Kristalldaten.  $\text{C}_{11}\text{F}_6\text{Fe}_2\text{O}_8$ ; Kristallgröße  $0.2 \times 0.1 \times 0.1$   $\text{mm}^3$ ; tetragonal;  $P4_32_12$ ;  $a$  1389.5(3),  $c$  1619.0(3) ppm;  $V$   $3126(1) \times 10^6$   $\text{pm}^3$ ;  $Z$  = 8;  $d$  (ber.) 2.065  $\text{g cm}^{-3}$ ; lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  1.96  $\text{mm}^{-1}$  (Mo- $K\alpha$ -Strahlung); 2783 unabhängige Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ,

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **7** (Molekül 1)

Fe(1)–Fe(1a)	260.7(2)	Fe(1)–C(1)	204.5(8)
Fe(1)–C(3)	183.6(7)	Fe(1)–C(4)	182.2(7)
Fe(1)–C(5)	183.5(8)	Fe(1)–C(6)	181.5(8)
C(1)–C(2)	152.6(19)		
Fe(1)–C(1)–Fe(1a)	79.2(4)	C(1)–Fe(1)–Fe(1a)	50.4(2)
C(3)–Fe(1)–C(4)	86.0(3)	C(3)–Fe(1)–C(5)	172.2(3)
C(3)–Fe(1)–C(6)	91.7(3)	C(4)–Fe(1)–C(5)	86.5(3)
C(4)–Fe(1)–C(6)	103.1(3)	C(5)–Fe(1)–C(6)	92.0(3)

davon 2000 signifikant ( $F > 4\sigma_F$ ); abschließende  $R$ -Werte  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.038$  (245 Parameter bei 2000 verwendeten Reflexen).

**Komplex 8:** Rote Kristalle konnten durch Abkühlung von etherischen Lösungen erhalten werden.

Kristalldaten.  $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{Fe}_2\text{O}_7\text{P}$ ; Kristallgröße  $0.2 \times 0.4 \times 0.1$   $\text{mm}^3$ ; triklin;  $P\bar{1}$ ,  $a$  905.9(2),  $b$  1064.6(2),  $c$  1441.5(3) pm,  $\alpha$  91.44(2),  $\beta$  90.81(2),  $\gamma$  97.38(2) $^\circ$ ;  $V$   $1378.2(5) \times 10^6$   $\text{pm}^3$ ;  $Z$  = 2;  $d$  (ber.) 1.735  $\text{g cm}^{-3}$ ; lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  1.20  $\text{mm}^{-1}$  (Mo- $K\alpha$ -Strahlung); 4620 unabhängige Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , davon 2691 signifikant ( $F > 4\sigma_F$ ); abschließende  $R$ -Werte  $R = 0.078$ ,  $R_w = 0.066$  (362 Parameter bei 2691 verwendeten Reflexen).

Im Kristall von Komplex **7** bilden zwei halbe Formeleinheiten von zwei verschiedenen Molekülen die asymmetrische Einheit. Somit liegen beide Moleküle auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse. In der Tabelle 5 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Da die Werte für Molekül 1 nur geringfügig verschieden von denen für Molekül 2 sind, wurden in Tabelle 5 nur die Daten von Molekül 1 aufgeführt. Tabelle 6 enthält die Atomparameter von Molekül 1, die Figur 3 zeigt die Molekülstruktur.

TABELLE 6. Atomkoordination ( $\times 10^5$ ) und isotope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2$ ) von **7** (nur Molekül 1)

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	81001(7)	84648(7)	92260(6)	365(3)
C(1)	74803(52)	74803(52)	100000	364(27)
C(2)	76139(62)	64191(57)	97851(51)	536(29)
F(1)	85437(33)	61339(29)	97757(30)	626(17)
F(2)	72488(30)	61694(30)	90480(26)	680(19)
F(3)	71806(33)	58299(29)	103394(29)	701(19)
C(3)	86782(50)	75378(55)	85876(42)	461(26)
O(1)	90149(44)	70266(42)	81265(34)	752(24)
C(4)	89971(51)	92863(52)	88054(52)	479(28)
O(2)	95593(39)	97840(37)	85263(38)	745(24)
C(5)	76697(51)	94892(55)	98388(46)	454(26)
O(3)	74074(40)	102074(38)	100797(34)	613(21)
C(6)	71066(56)	85750(57)	85048(44)	503(29)
O(4)	64834(41)	86589(49)	80634(37)	829(27)

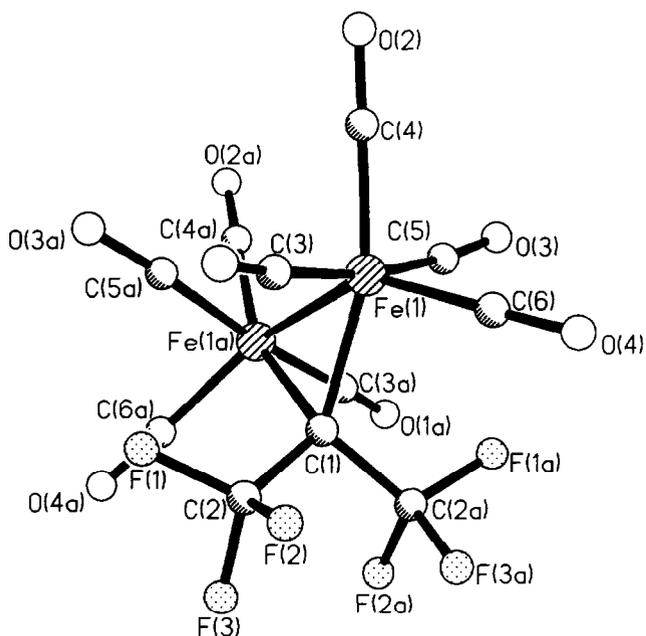


Fig. 3.

Im Komplex **7** wird eine  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit (Fe-Fe 260.7 pm) von einem  $(\text{CF}_3)_2\text{C}$ -Fragment (Fe-C 204.5 pm) verbrückt. Der Carbenligand entsteht durch

Spaltung des Fluorketens **1** in  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  und CO. Neben dieser  $\mu^2$ -Hexafluorpropyliden-Brücke enthält Komplex **7** keine weiteren Brückenliganden; die acht CO-Gruppen sind terminal angeordnet. Von den ursprünglichen drei CO-Brücken im  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Molekül ist also keine erhalten geblieben. Eine zweikernige Cobalt-Verbindung **9** mit einer analogen  $\mu^2$ -Hexafluorpropylidenbrücke erhielten Stone *et al.* durch Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$  [17]. Im Gegensatz zum hier beschriebenen Eisenkomplex **7** besitzt der Co-Komplex **9** noch zwei CO-Brückenliganden. Auch der  $\text{CH}_2$ -verbrückte Eisenkomplex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-CH}_2)]$  (**10**) besitzt im Gegensatz zu **7** noch zwei weitere CO-Brücken [18]. Im Komplex **10** sind aber alle drei Brückenpositionen fehlgeordnet, so daß kein genauer Wert für die Bindungslänge Fe- $\text{CH}_2$  (Brücke) angegeben werden kann. Der Fe-Fe-Abstand in **10** beträgt 250.7 pm und ist damit um 10 pm kleiner als der Fe-Fe-Abstand im  $(\text{CF}_3)_2\text{C}$ -Komplex **7**. Strukturell nahe verwandt mit **7** ist der Vinyliden-Komplex **6** [15], der als Nebenprodukt bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  entsteht (Desoxygenierung des Ketens). Im Komplex **6** verbrückt eine  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}$ -Gruppe die  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit. Alle CO-Gruppen sind wie in **7** terminal angeordnet. Die Länge der Fe-Fe-Bindung beträgt 263.5 pm; sie ist also um 3 pm größer als im Komplex **7**.

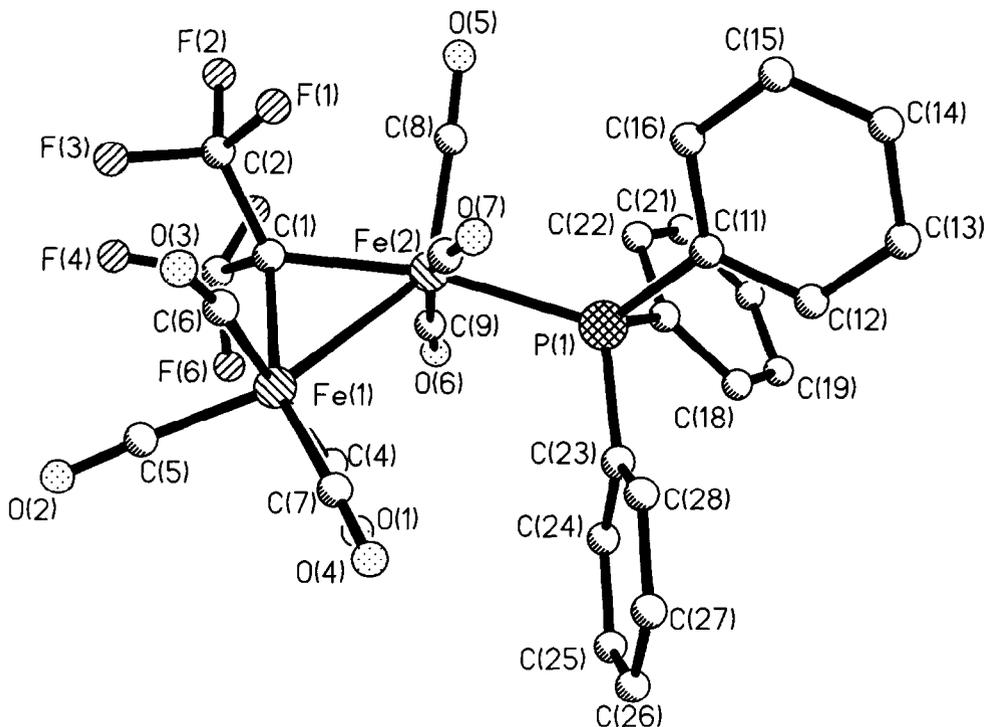


Fig. 4.

Im Komplex **8** ist eine CO-Gruppe der Ausgangsverbindung **7** gegen einen PPh<sub>3</sub>-Liganden ersetzt (Fig. 4; Atomparameter in Tab. 7; ausgewählte Abstände und Winkel in Tab. 8). Die  $\mu^2$ -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Brücke bleibt erhalten. Wie im Edukt-Komplex **7** existieren keine Brücken-CO-Gruppen. Der Phosphanligand steht annähernd transständig zur Hexafluorpropyliden-Brücke. Die Länge der Eisen-Eisen-Bindung wird durch den PPh<sub>3</sub>-Liganden nicht verändert (Fe-Fe 260.9 pm); die Fe-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bindungslänge um

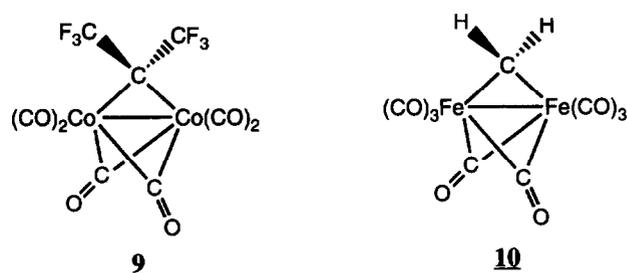
TABELLE 8. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **8**

Fe(1)-Fe(2)	260.9(2)	Fe(2)-P(1)	227.0(3)
Fe(1)-C(1)	198.4(9)	Fe(2)-C(1)	199.2(8)
Fe(1)-C(4)	172.6(12)	Fe(2)-C(8)	174.8(10)
Fe(1)-C(5)	175.0(10)	Fe(2)-C(9)	182.4(10)
Fe(1)-C(6)	186.5(11)	Fe(2)-C(10)	176.0(13)
Fe(1)-C(7)	178.4(12)	C(1)-C(2)	148(2)
C(1)-C(3)	154(2)		
Fe(1)-Fe(2)-P(1)	120.4(1)	Fe(1)-C(1)-Fe(2)	82.0(3)
C(1)-Fe(1)-Fe(2)	49.1(2)	C(1)-Fe(2)-Fe(1)	48.9(3)
C(1)-Fe(2)-P(1)	168.4(3)	C(1)-Fe(1)-C(7)	157.6(4)
Fe(2)-Fe(1)-C(5)	143.3(4)	Fe(1)-Fe(2)-C(8)	137.3(3)

TABELLE 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^5$ ) und isotope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2$ ) von **8**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	9763(15)	23584(13)	22319(11)	649(6)
Fe(2)	-16234(13)	11826(11)	26549(9)	488(5)
C(1)	-8032(94)	30095(78)	27524(66)	560(35)
C(2)	-15546(133)	39377(103)	22411(97)	890(55)
F(1)	-20733(64)	34372(52)	13860(48)	928(27)
F(2)	-27344(64)	43232(53)	26367(48)	974(28)
F(3)	-6740(71)	49860(53)	19992(48)	1051(30)
C(3)	-6194(131)	36119(97)	37346(87)	788(50)
F(4)	-1133(69)	48561(52)	37324(45)	1021(29)
F(5)	-18757(69)	35298(55)	42060(46)	1003(29)
F(6)	3800(68)	31159(54)	42823(39)	855(25)
P(1)	-20658(24)	-9647(21)	25613(16)	463(8)
C(12)	-31353(66)	-29515(53)	13642(45)	811(45)
C(13)	-40527	-35421	6531	1126(60)
C(14)	-50474	-28680	1899	745(44)
C(15)	-51246	-16033	4378	649(40)
C(16)	-42072	-10128	11489	602(37)
C(11)	-32125	-16869	16121	463(31)
C(18)	-27606(64)	-29298(54)	37934(44)	758(44)
C(19)	-35857	-35266	45047	910(51)
C(20)	-46969	-29350	49295	762(45)
C(21)	-49830	-17465	46430	751(44)
C(22)	-41580	-11497	39317	632(38)
C(17)	-30468	-17414	35069	470(31)
C(24)	4185(70)	-18880(58)	32668(36)	654(40)
C(25)	17751	-23680	31900	773(46)
C(26)	23406	-25989	23158	914(55)
C(27)	15496	-23497	15183	894(52)
C(28)	1930	-18697	15952	678(42)
C(23)	-3725	-16388	24694	477(32)
C(4)	12981(113)	14763(128)	31851(78)	851(53)
O(1)	18248(88)	9069(74)	37793(60)	982(36)
O(5)	23575(118)	35821(97)	25941(75)	729(44)
O(2)	32575(93)	43340(79)	28566(69)	1211(43)
O(6)	7285(123)	31344(100)	11044(73)	756(46)
O(3)	7546(98)	36056(83)	4539(59)	1166(44)
C(7)	20122(119)	13237(108)	15919(80)	800(48)
O(4)	26981(96)	7129(82)	11743(62)	1173(43)
C(8)	-34707(112)	14966(86)	26414(63)	607(38)
O(5)	-46416(77)	17528(66)	26511(54)	898(33)
C(9)	-14461(98)	9458(83)	38981(71)	534(37)
O(6)	-13967(80)	7520(65)	46341(51)	825(31)
C(10)	-13908(101)	10837(87)	14465(89)	677(44)
O(7)	-14205(79)	8712(68)	6503(52)	810(30)

5.7 pm verkürzt (vergl. **7**: Fe-C-Brücke 204.5 pm; **8**: Fe-C-Brücke 198.8 pm).



## 5. Experimenteller teil

Die Ausgangsverbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCO, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>V, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni und Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert [19,20,21]. Die zur Darstellung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCO benötigte Carbonsäure (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOOH wurde erhalten, indem der fluoridierte Ether (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (Schenkung der Fa. Hoechst AG) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwanzig Stunden lang auf 110°C erhitzt wurde. Alle Arbeiten zur Synthese der Metallkomplexe wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 1720; NMR-Spektren: Bruker AMX 360; Massenspektren: Finnigan MAT-311A (70 eV); Röntgen: Syntex P21 (Messungen mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung) bzw. Enraf-Nonius CAD4 (Messungen mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung). Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

### 5.1. Synthese von [V(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>{(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCO}] (**2**)

In einem Schraubschlenkrohr werden 1.0 g Vanadocen (5.53 mmol) in 20 ml Toluol gelöst und mit flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren. Zu dieser Mischung werden dann 1.41 g Bis(trifluormethyl)keten hinzukondensiert und das Reaktionsgemisch verschlossen. Anschließend läßt man das Gemisch langsam auftauen und über Nacht bei RT rühren. Dabei verfärbt sich die Lösung

von dunkelviolett nach dunkelgrün. Nach 20 h wird im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingeengt (ca. 5 ml) und bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert, wobei das Produkt auskristallisiert. Eigenschaften: Dunkelgrüne Kristalle, Fp.  $165^{\circ}\text{C}$  (Zers.), sehr gut löslich in Dichlormethan, Toluol, Aceton, THF, löslich in Hexan. Die Kristalle sind kurzzeitig luftstabil, während die Lösungen sich sehr rasch an der Luft zersetzen. Ausbeute 0.81 g (40%). IR (KBr) 3103, 1644, 1614, 1354, 1327, 1157, 1108, 1098, 965, 826, 800, 727, 682  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 44.2; H, 3.5.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{OV}$  (359.2) ber. C, 46.8; H, 2.8%. EI-MS:  $m/z$  340 (6%), 181 (100%), 116 (71%), 51 (26%).

### 5.2. Synthese von $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{12}\text{O}_2)]$ (3)

Eine Lösung von 0.62 g Nickelocen (3.3 mmol) in 10 ml Toluol wird, wie unter 5.1 beschrieben, mit 0.72 g Bis(trifluormethyl)keten (4.0 mmol) vereinigt. Die anfangs blaugrüne Lösung läßt man dann langsam auf RT erwärmen und rühren. Bereits nach wenigen Minuten tritt eine Farbänderung von grün nach orange ein. Nach 20 h ist die Lösung blutrot gefärbt. Diese wird dann im Vakuum auf etwa die Hälfte des Volumens eingeengt, über Seesand filtriert und bei  $-35^{\circ}\text{C}$  gelagert. Das Produkt fällt dabei in Form von roten Kristallen aus. Eigenschaften: Dunkelrote Kristalle, Fp.  $126^{\circ}\text{C}$ , gut löslich in Hexan, Toluol, Dichlormethan, Aceton. Die Kristalle sind luftstabil, während sich die Lösungen der Verbindung an der Luft langsam zersetzen. Ausbeute: 1.25 g (70%). IR (Nujol) 1813, 1798, 1651, 1462, 1377, 1366, 1271, 1252, 1227, 1156, 1122, 1015, 962, 799, 728  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz) 5.37 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 5.46 (t, CH), 4.10 (q, CH), 3.88 (s, CH), 3.57 (d, CH), 3.04 (d, CH) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $-54.8$  (m),  $-53.7$  (m),  $-48.3$  (q),  $-46.7$  (q) ppm. Analyse. Gef. C, 39.6; H, 2.0.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NiF}_{12}\text{O}_2$  (545.0) ber. C, 39.7; H, 1.9%.

### 5.3. Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\{(\text{CF}_3)_2\text{C}\}]$ (7)

Zu einer Suspension von 1.93 g  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (5.3 mmol) in 40 ml Dichlormethan werden analog zu 5.1 1.35 g Bis(trifluormethyl)keten (6.9 mmol) hinzukondensiert. Im Anschluß daran läßt man langsam auf RT erwärmen und über Nacht unter Lichtausschluß rühren. Zur weiteren Aufarbeitung wird die Mischung danach im Vakuum stark eingeengt und mit n-Hexan an Kieselgel säulenchromatographiert. Als erste Fraktion läßt sich leichtflüchtiges  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  abtrennen. Es folgt daraufhin eine kurze, grün gefärbte Zone, die nicht näher charakterisiert werden konnte ( $R_f = 0.61$ ; Toluol/Hexan 1:2). Das Hauptprodukt wird als dritte, tiefgelbe Fraktion von der Säule eluiert ( $R_f = 0.50$ ; Toluol/Hexan 1:2). Nach Einengen im Vakuum (ca. 40 Torr) lagert man die braun-gelbe Lösung über Nacht bei

$-60^{\circ}\text{C}$ . Dabei bilden sich braun-grüne, z.T. miteinander verwachsene Kristallnadeln, die unter dem Lichtmikroskop jedoch eine orange-rote Farbe haben. Diese lassen sich zum einen aus Toluol bei  $-60^{\circ}\text{C}$  umkristallisieren, und zum anderen auch bei  $+50^{\circ}\text{C}$  im Vakuum (2.0 Torr) sublimieren. In beiden Fällen erhält man dann orange-braune Kristallquader. Eigenschaften: Orange-braune, luftstabile Kristalle, Fp.  $102^{\circ}\text{C}$  (Zers.), sehr gut löslich in Dichlormethan und Aceton, löslich in Benzol, Toluol und Hexan. Die Kristalle sind relativ leicht flüchtig. Ausbeute 0.77 g (30%). IR [n-Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ] 2120w, 2079vs, 2055s, 2033s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz)  $-47.13$  (s) ppm. Analyse. Gef. C, 27.1; Fe, 21.4.  $\text{C}_{11}\text{F}_6\text{Fe}_2\text{O}_8$  (485.8) ber. C, 27.2; Fe, 23.0%.

### 5.5. Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\{C(\text{CF}_3)_2\}]$ (8)

0.57 g  $[(\text{CF}_3)_2\text{C}]\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  (7) (1.2 mmol) werden in 10 ml Diethylether gelöst und mit einer Lösung von 0.31 g  $\text{PPh}_3$  (1.2 mmol) in ebenfalls 10 ml Diethylether versetzt, und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei von orange nach rot, zusätzlich fällt das Rohprodukt in Form eines ziegelroten Pulvers aus der Lösung aus. Durch Zugabe von 20 ml Diethylether wird der Niederschlag in Lösung gebracht und dann über eine dünne Schicht Kieselgel filtriert. Nach Einengen bis zur Trockene (2 Torr) wird der feste, rote Rückstand im Hochvakuum (0.01 Torr) getrocknet und aus Diethylether bei  $-60^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Eigenschaften: Rote, luftstabile Kristalle, Fp.  $145^{\circ}\text{C}$  (Zers.), löslich in Diethylether, Aceton, Dichlormethan, Toluol, wenig löslich in Hexan. Ausbeute. 0.62 g (74%). IR [Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ] 2092s, 2036s, 2008s, 1965s, 1924w  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz)  $-45.10$  (s) ppm. Analyse. Gef. C, 46.5; H, 2.2.  $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{Fe}_2\text{O}_7\text{P}$  (720.1) ber. C, 46.7; H, 2.1%.

### Dank

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

### Literatur und Bemerkungen

- 1 W. Ziegler, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) C11.
- 2 G.L. Geoffroy und S.L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 1.
- 3 siehe hierzu [2] und dort zitierte Literatur; J. Okuda und G.E. Herberich, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C35; G.E. Herberich und H. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) C29; S. Gambarotta, S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1789; G. Erker, M. Mena, S. Werner und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 323;

- G.E. Herberich und K. Linn, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 409; P. Hofmann, L.A. Perez-Moya, O. Steigelmann und J. Riede, *Organometallics*, 11 (1992) 1167; T. Aoshima, Y. Mizobe, M. Hidai und J. Tsuchia, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 39; A. Antinolo, A. Otero, M. Fajardo, C. Lopez-Mardomingo, D. Lucas, Y. Mugnier, M. Lanfranchi und M.A. Pellinghelli, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 55; M.C. Fermin und J.W. Bruno, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7511.
- 4 A. Haas, *Chem. -Ztg.*, 106 (1982) 239.
- 5 S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173.
- 6 J. Benecke, R. Drews, U. Behrens, F. Edelmann, K. Keller und H.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C31.
- 7 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 179.
- 8 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-57700 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- 10 G.M. Sheldrick, *SHELXL-93: A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, 1993.
- 11 Der  $R$ -Wert  $wR_2$  basiert auf  $F_0^2$  und ist aus zwingenden statistischen Gründen gut doppelt so groß wie ein konventioneller  $R$ -Wert.
- 12 M.R. Churchill, B.G. DeBoer und J.J. Hackbarth, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2098.
- 13 A.E. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 165; W. Oberhansli und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 150.
- 14 W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C26; I. Bkouche-Waksman, J.S. Ricci, Jr., T.F. Koetzle, J. Weichmann und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1492.
- 15 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 444; *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1282.
- 16 T. Yamamoto, A.R. Garber, J.R. Wilkinson, C.B. Boss, W.E. Streib und L.J. Todd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 354; A.J. Arce und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 364.
- 17 J. Cooke, W.R. Cullen, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1872.
- 18 B.B. Meyer, P.E. Riley und R.E. Davis, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3024.
- 19 I.L. Knunyants und G.G. Yakobson, *Syntheses of Fluoroorganic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, Seite 72; D.C. England und C.G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4019.
- 20 J.J. Eisch und R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, Seite 64.
- 21 B. Hayn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, 2. Aufl., Springer, Berlin, 1990, Seite 90 und 110.