

Komplexe des 2-(Trimethylsiloxy)phenylisocyanids als Vorstufen für die Darstellung von N,O-Heterocarben-Komplexen

F. Ekkehardt Hahn und Thomas Lügger

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabockstraße 34-36, D-14195 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Dezember 1993)

Abstract

The reaction of 2-(trimethylsiloxy)phenylisocyanide **1** with PdI₂ or CoI₂ leads to the square-planar complex *trans*-[Pd(1)₂I₂] **2** and the octahedral complex *trans*-[Co(1)₄I₂] **3**, respectively. Both **2** and **3** were characterized by X-ray structure analysis. Cleavage of the Si–O bond gives complexes with coordinated 2-hydroxyphenylisocyanide ligands which rearrange *via* an intramolecular nucleophilic attack of the hydroxyl oxygen at the isocyanide carbon to give complexes with cyclic N,O-heterocarbene ligands.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von 2-(Trimethylsiloxy)phenylisocyanid **1** mit PdI₂ oder CoI₂ werden der planar-quadratische Komplex *trans*-[Pd(1)₂I₂] **2** oder der oktaedrische Komplex *trans*-[Co(1)₄I₂] **3** erhalten. **2** und **3** wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Spaltung der Si–O Bindungen in den Liganden führt zu Komplexen mit koordinierten 2-Hydroxyphenylisocyanid-Liganden. Diese Komplexe können durch intramolekularen nukleophilen Angriff des Hydroxyl-Sauerstoffs am Isocyanid-Kohlenstoff zu Komplexen mit zyklischen N,O-Heterocarben-Liganden reagieren.

Key words: Cobalt; Palladium; Isocyanide

1. Einleitung

Im Jahre 1964 gelang E.O. Fischer und A. Maasböl die erste geplante Synthese eines Übergangsmetall-Carben-Komplexes [1]. Danach wurden zahlreiche weitere Methoden zur Darstellung von Carben-Komplexen gefunden. Beispielsweise lassen sich Carben-Komplexe des 'Fischer-Typs' mit zwei Heteroatomen am Carben-Kohlenstoffatom durch nukleophilen Angriff von Alkoholen oder Aminen [2] an Übergangsmetall-koordinierte Isocyanide erhalten. Liganden, die sowohl eine Isocyanidfunktion, als auch ein O- oder N-Nucleophil in dessen Nähe enthalten, sind daher für die intramolekulare Bildung von N,O-Heterocarben-Komplexen besonders gut geeignet.

Untersuchungen an aliphatischen 2-Hydroxyalkylisocyaniden haben gezeigt, daß die Isocyanidfunktion bei Koordination an ein M(CO)₅-Fragmente (M = Cr, W) durch (d → p)π Rückbindung stabilisiert wird. Dadurch wird der nukleophile Angriff des β-ständigen Hydroxyl-Sauerstoffs verhindert [3]. Die M(CO)₅-Einheit agiert hier praktisch als Schutzgruppe für den Isocyanid-Kohlenstoff.

Anders reagieren an oxidierte Übergangsmetalle koordinierte 2-Hydroxyalkylisocyanide. Diese bilden durch intramolekularen Angriff des Hydroxylsauerstoffs am nunmehr nicht mehr ausreichend stabilisierten Isocyanid-Kohlenstoff Komplexe mit zyklischen N,O-Heterocarben-Liganden [4]. Auf diese Weise lassen sich sogar oktaedrische Co(III)-Hexacarbene-Komplexe [4b] und Bor-Carbene [4c] erhalten.

Wir haben die Koordinationschemie und Reaktionen des aromatischen 2-(Trimethylsiloxy)phenylisocyanids

Correspondence to: Prof. Dr. F.E. Hahn.

cyanids **1**, welches bezüglich der Morphologie der funktionellen Gruppen dem 2-Hydroxyethylisocyanid ähnlich ist, untersucht [5]. Der Ligand **1** kann ebenfalls an ein Übergangmetallcarbonyl-Fragment koordinieren. Im Falle des Komplexes [(1)W(CO)₅] führt die Freisetzung der Hydroxyfunktion durch KF katalysierte Hydrolyse der Si-O-Bindung allerdings zur Bildung des Carben-Komplexes (1,2-Dihydro-benzoxazol-2-yliden)pentacarbonylwolfram [5b]. In ähnlicher Weise reagiert [(1)Fe(CO)₄] bei Hydrolyse der Si-O-Bindung zum (1,2-Dihydro-benzoxazol-2-yliden)tetracarbonyleisen [5c]. Die, im Vergleich mit 2-Hydroxyethylisocyanid, überraschend starke Tendenz zur Bildung von N,O-Heterocarben-Komplexen nach Freisetzung der Hydroxylfunktion in koordiniertem **1** läßt sich mit der stärkeren Acidität des phenolischen Protons, der Koplanarität der Hydroxyl- und der Isocyanid-Funktion sowie der hohen Stabilität des gebildeten N,O-Heterocarben-Liganden erklären. Dieser hat, im Unterschied zum N,O-Heterocarben-Liganden Oxazolidin-2-yliden aus 2-Hydroxyethylisocyanid [4], aromatischen Charakter.

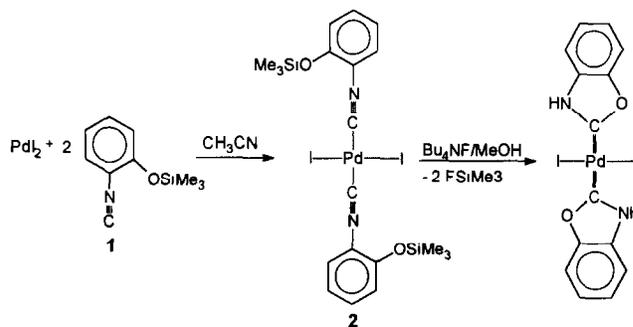
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Koordinationschemie von **1** mit späten, oxidierten Übergangmetallen. Bei diesen Untersuchungen gelang es uns erstmals Komplexe mit koordiniertem **1** vor der Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe und der nachfolgenden Carbenbildung zu isolieren und kristallographisch zu charakterisieren.

2. Ergebnisse

Um die Komplexe des 2-(Trimethylsilyloxy)phenylisocyanids zu stabilisieren, wurden als Ausgangsmaterialien Palladium(II)iodid bzw. Cobalt(II)iodid gewählt. Durch das nur schwach elektronegative Iod wird eine hohe Elektronendichte am Zentralatom erhalten. Wir versprochen uns davon eine verstärkte Rückbindung im Isocyanid-Komplex und dadurch eine Stabilisierung des Isocyanid-Kohlenstoff gegen nukleophilen Angriff. Ähnliches Verhalten wurde für den nukleophilen Angriff von N-Nukleophilen an PdI₂ koordinierte Alkylisocyanide beschrieben [6].

2.1. Palladium-Komplexe

Die Reaktion von PdI₂ mit 2 Äquivalenten **1** in einer Argonatmosphäre liefert *trans*-Bis[2(trimethylsilyloxy)phenylisocyanid]palladium(II)iodid **2** in guter (88%) Ausbeute (Schema 1). Die beiden Iodid-Liganden konnten auch durch den Einsatz von überschüssigem **1** nicht substituiert werden. **2** fällt in Form orangefarbener, luftstabiler Kristalle an, die spektroskopisch und durch mikroanalytische Daten eindeutig charakterisiert wurden.



Schema 1. Synthese des Diisocyanid-Komplexes **2** und seine mögliche Umwandlung in einen Dicarben-Komplex.

Im IR-Spektrum von **2** findet sich die Isocyanid-Resonanz, im Vergleich zum freien Liganden **1** um 80 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben, bei 2200 cm⁻¹. Die Resonanz für das Isocyanid-Kohlenstoffatom verschiebt sich im ¹³C-NMR Spektrum (in CDCl₃) durch Koordination an Palladium(II) von 167.4 ppm (für **1**) auf 151.75 ppm (für **2**).

Die Molekülstruktur von **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Dabei zeigte sich (Abb. 1), daß **2** tatsächlich als *trans*-Komplex vorliegt. Im Unterschied dazu führt die Reaktion von Palladium(II)chloriden mit Isocyaniden entweder zu *cis*-Komplexen des Typs *cis*-[(RNC)₂PdCl₂] [6,7] oder es bilden sich homoleptische Komplexe des Typs [(RNC)₄Pd]²⁺ [4a,8]. Während die Molekülstruktur des analog zu **2** *trans*-konfigurierten Komplexes [(*tert*-BuNC)₂PdI₂] [9a]

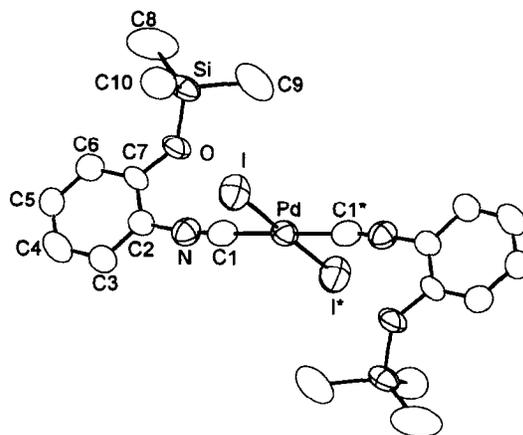


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **2**. Das Palladiumatom liegt auf einer speziellen Lage auf einem Inversionszentrum der Elementarzelle. Mit (*) gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs (1-x, 1-y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-I 2.582(1), Pd-C1 1.968(11), C1-N 1.107(11), N-C2 1.398(11), C2-C3 1.401(13), C2-C7 1.391(13), C7-O 1.359(10), O-Si 1.663(7), I-Pd-C1 90.5(3), Pd-C1-N 176.7(11), C1-N-C2 173.0(11), C3-C2-N 121.3(9), C7-C2-N 118.1(9), C3-C2-C7 120.6(9), C2-C7-O 116.9(9), C7-O-Si 132.4(6).

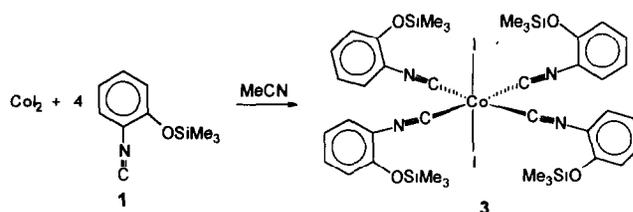
bekannt ist, kennen wir kein Beispiel für die Bildung eines homoleptischen Pd(II)-Tetrakisocyanid-Komplexes aus PdI_2 . Ausgehend von PdI_2 wird die Synthese homoleptischer Tetrakisocyanid-Komplexe prinzipiell nur mit stark nukleophilen (also aliphatische) Isocyaniden möglich sein, während weniger nukleophile Phenylisocyanide wie **1** die Iodid-Liganden nicht substituieren können. Bindungslängen und -winkel in **2** stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten für Verbindungen des Typs *trans*- $[(\text{RNC})_2\text{PdI}_2]$ [9] überein.

Die selektive Bildung des *trans*-Komplexes **2** erlaubt nun den Versuch, selektiv den *trans*-Dicarben-Komplex durch Hydrolyse des Si-O-Bindungen in **2** und anschließenden intramolekularen nukleophilen Angriff der freigesetzten Hydroxyl-Funktionen an den Isocyanid-Kohlenstoffatomen (Schema 1) zu synthetisieren. Wird **2** bei Raumtemperatur in Methanol mit katalytischen Mengen an KF oder Bu_4NF gerührt [5b,5c], so beobachtet man aber nicht die sofortige Bildung des Dicarben-Komplexes, sondern man isoliert ausschließlich unumgesetztes **2**. Dies ist umso erstaunlicher, als der aus PdCl_2 und 4 Äquivalenten $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NC}$ erhältliche Tetrakisocyanid-Komplex sofort zum [Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium] $^{2+}$ Dikation reagiert [4a]. Offensichtlich verhindert die Iodid-Substitution des Pd(II) die Carben-Bildung. Über eine ähnliche Stabilisierung von aliphatischen Isocyaniden an der *trans*-PdI $_2$ -Einheit wurde bereits berichtet [6]. Erst beim Erhitzen läßt sich eine Reaktion von **2** beobachten. Diese führt zu einem farblosen Produkt, welches zwar kein Isocyanid mehr enthält (keine Isocyanid-Absorption im IR-Spektrum) aber einmal aus der Reaktionsmischung ausgefallen nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Dadurch konnte diese Spezies nicht weiter charakterisiert werden. Erst der Zusatz protischer Lösungsmittel bei der Hydrolyse der Si-O-Bindungen in **2** führt zur Bildung des in Schema 1 gezeigten Dicarben-Komplexes. Über diese Reaktion wird an anderer Stelle berichtet [10].

2.2. Cobalt-Komplexe

Der Co(II)-Komplex *trans*-Tetrakis[2-(trimethylsiloxy)phenylisocyanid]cobalt(II)iodid **3** entsteht bei der Reaktion von CoI_2 mit einem Überschuß von **1** in Acetonitril. Auch hier gelang es nicht, einen oder beide der Iodid-Liganden zu substituieren (Schema 2). Der Tetrakisocyanid-Komplex konnte als Acetonitril Solvat $[\text{Co}(\text{I})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in Form brauner, luftempfindlicher Kristalle isoliert werden.

Die Einkristall Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle (Abb. 2) zeigte, daß ein *trans*-konfigurierter, oktaedrischer Komplex entstanden ist. Das Kobaltatom residiert auf einem Inversionszentrum in der Einheits-



Schema 2. Reaktion von **1** mit Cobalt(II)iodid.

zelle. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils zwei Liganden **1** sowie ein Iodatome. Diese Koordinationsgeometrie findet sich auch in den Komplexen $[\text{Co}(\text{4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{I}_2]$ [11] und $[\text{Co}(2,6\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NC})_4\text{I}_2]$ [12]. Die Bindungslängen in $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ zeigen allerdings einige Besonderheiten.

Der sehr akkurat bestimmte Co-I-Abstand (2.87254(14) Å) in $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ist länger als in $[\text{Co}(\text{4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{I}_2]$ (2.692(6) Å) [11] oder in $[\text{Co}(2,6\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{I}_2]$ (2.853(4) Å) [12]. Ähnlich lange Co-I-Abstände werden allerdings für die Iodatome im dimeren Co(I)-Co(III)-Komplex-Kation $[\text{I-Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{-I-Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{-I}]^+$ gefunden [12]. In diesem findet man eine terminalen Co-I-Abstand von 2.765(2) Å und eine Co-I-Abstand zum verbückenden Iodatome von 2.891(2) Å [12]. Der letztgenannte diamagnetische Komplex entsteht durch Disproportionierung bei der Reaktion von Phenylisocyanid mit CoI_2 als Konsequenz der Instabilität paramagnetischer 19-Elektronen Komplexe des Typs $[\text{Co}(\text{RCN})_4\text{I}_2]$. Demzufolge sollte

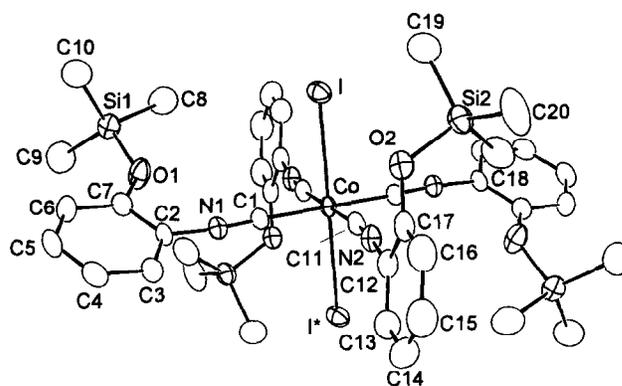
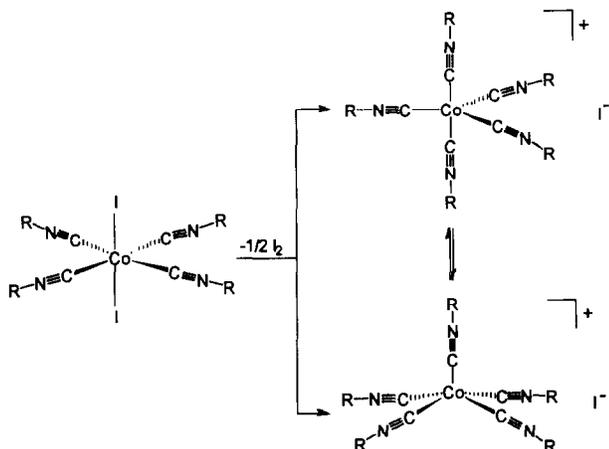


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von *trans*- $[\text{Co}(\text{I})_2]$ in $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Das Kobaltatom liegt auf einer speziellen Lage auf einem Inversionszentrum der Elementarzelle. Mit (*) gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs (-x, 1-y, 1-z). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-I 2.87254(14), Co-C1 1.858(2), C1-N1 1.148(3), N1-C2 1.384(3), C2-C3 1.380(3), C2-C7 1.396(3), C7-O1 1.340(3), O1-Si1 1.670(2), Co-C11 1.866(2), C11-N2 1.137(3), N2-C12 1.403(3), C12-C13 1.380(4), C12-C17 1.385(4), C17-O2 1.355(3), O2-Si2 1.684(2), I-Co-C1 88.34(7), I-Co-C11 95.33(7), C1-Co-C11 92.45(9), Co-C1-N1 175.9(2), C1-N1-C2 174.7(2), Co-C11-N2 174.6(2), C11-N2-C12 173.6(2).



Schema 3. Disproportionierung von **3** und mögliche Strukturisomere des Reaktionsproduktes.

auch $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ eine hohe Tendenz bezüglich des Zerfalls zu 18-Elektronen Spezies aufweisen.

Tatsächlich zeigt eine frisch zubereitete Probe von $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in CDCl_3 im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum den erwarteten Paramagnetismus der Co(II) -Spezies durch starke Linienverbreiterung an. Läßt man die Probe aber einige Zeit stehen, so wird das Spektrum einer diamagnetischen Spezies, erkennbar an den scharfen Signalen, erhalten. In diesem beobachtet man 3 Signale für die Methyl-Resonanzen. Wir führen dies auf die Bildung des diamagnetischen Co(I) -Pentaisocyanides $[\text{Co(I)}_5]^+$ unter Abscheidung von elementarem Iod zurück. Diese Vermutung wird auch durch den Farbumschlag von braun (paramagnetische Co(II) -Verbindung) nach tiefviolett (diamagnetische Co(I) -Verbindung) unterstützt. Da das Co(I) -Pentaisocyanid in zwei isomeren Formen (quadratische Pyramide [13] oder trigonale Bipyramide [14]) existieren kann (Schema 3), wird auch die Anzahl der Methyl-Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum verständlich. Bisher gelang es uns noch nicht eine dieser Co(I) -Spezies zu isolieren. Wie nehmen an, daß die quadratische pyramidale und die trigonal bipyramidale Form miteinander im Gleichgewicht stehen.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß schon Malatesta über die leichte Reduzierbarkeit von Co(II) -Tetraisocyaniden zu den entsprechenden Co(I) -Pentaisocyaniden berichtet [15]. Diese erfolgt im oben beschriebenen Falle allerdings nicht durch ein externes Reduktionsmittel, sondern durch Disproportionierung des $[\text{Co(II)(RNC)}_4\text{I}_2]$ -Komplexes unter Abscheidung von elementarem I_2 .

Im Gegensatz zu **2** kann $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ leicht in einen Carben-Komplex überführt werden. Dazu wird solvatfreies **3** in Methanol/Chloroform (20 : 1, v : v) mit wenig

KF in einer Sauerstoff-Atmosphäre gerührt, um sowohl die Si-O-Bindungen zu spalten und das Cobalt(II) zum für die Carbenbildung nötigen Cobalt(III) zu oxidieren. Ähnliche Reaktionsbedingungen wurden für die Synthese eines Co(III) -Hexacarbon-Komplexes des aliphatischen 2-Hydroxyethylisocyanids angewandt [4b]. Allerdings ergeben sich aus der oben beschriebenen Disproportionierung von **3** zu Co(I) -Pentaisocyaniden sowie durch die prinzipiell mögliche Bildung von oktaedrischen Co(III) -Hexaisocyaniden (Sauerstoffatmosphäre) zusätzliche Probleme. Daher gelang es noch nicht ein analysenreies Reaktionsprodukt zu isolieren. Vorläufige mikroanalytische und spektroskopische Untersuchungen deuten auf die Bildung eines Co(I) -Pentacarbon-Complexes hin.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von Reinst-Argon (99,999%) durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor den Reaktionen getrocknet (Acetonitril und CHCl_3 über P_2O_5 , Hexan über Lithiumaluminiumhydrid) und wurden frisch destilliert (unter Argon) eingesetzt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983, KBr-Presslinge; NMR-Spektren: Bruker AM 250 und AM 270; Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin; Röntgenstrukturanalysen: Stoe Vierkreisdiffraktometer für **2**, Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer für $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. **1** wurde gemäß [16] hergestellt.

trans-Bis[2-(trimethylsiloxy)phenylisocyanid]palladium(II)iodid (**2**): zu einer Suspension von 200 mg (0.55 mmol) Palladium(II)iodid in 25 ml absolutem Acetonitril tropft man unter Argon bei ca. 80°C 0.23 g (1.21 mmol) **1** hinzu. Die Reaktionsmischung wird so lange gerührt, bis das gesamte PdI_2 abreagiert ist (ungefähr 30 min.). Man entfernt das Acetonitril im Vakuum und wäscht den Rückstand dreimal mit je 20 ml Hexan. Durch Kristallisation in Chloroform/Hexan erhält man 360 mg (88%) **2** als orangefarbene Plättchen. Ausgewählte analytische Daten: Gef.: C, 32.41; H, 3.35; N, 3.82. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PdSi}_2$ (742.84) berr.: C, 32.34; H, 3.52; N, 3.77%. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58\text{--}7.44$ (m, 2 H, Ar-H); $7.39\text{--}7.30$ (m, 2 H, Ar-H); $7.08\text{--}6.91$ (m, 4 H, Ar-H); 0.45 (s, 18 H, SiCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.75$ (Ar-NC); 132.13 (Ar-C-O); 128.47, 127.61, 121.46, 120.21 (Ar-C); 117.85 (Ar-C-N); 0.50 (Si-CH_3). IR: $\nu = 2200$ (sst, CN) cm^{-1} .

trans-Tetrakis[2-(trimethylsiloxy)phenylisocyanid]cobalt(II)iodid (**3**): zu einer dunkelgrünen Suspension von 250 mg (0.8 mmol) Cobalt(II)iodid in 25 ml absolutem Acetonitril tropft man unter Argon bei ca. 80°C

1.07 g (5.6 mmol, 75% Überschuß) **1** langsam hinzu. Die nach der Zugabe tiefrote Reaktionslösung wird noch 2 h bei 80°C gerührt. Danach entfernt man das Acetonitril am Ölpumpenvakuum und wäscht den braunen Rückstand dreimal mit je 20 ml Hexan. Durch Kristallisation aus Acetonitril erhält man 647 mg (75% des solvatenfreien Komplexes) **3** in Form brauner Nadeln. Ausgewählte analytische Daten des solvatenfreien Komplexes **3**: Gef.: C, 43.97; H, 4.43; N, 5.29. $C_{40}H_{52}CoI_2N_4O_4Si_4$ (1077.96) ber.: C, 44.57; H, 4.86; N, 5.20%. Die Verbindung disproportioniert in halogenhaltigen Lösungsmitteln schnell zu einer diamagnetischen Spezies (wahrscheinlich ein Co(I)-Pentaisocyanid-Komplex). Das nachfolgende Spektrum bezieht sich auf diese Verbindung. 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.08–6.92 (m, 20 H, Ar-H); 0.32, 0.12, 0.06 (m, 45 H, $SiCH_3$). IR- und Massenspektren beziehen sich auf die kristallographisch charakterisierte Co(II)-Verbindung. IR: ν = 2178 (sst, CN) cm^{-1} . FAB-MS (positive Ionen): m/z 1079 (M + H, 2%), 73 ($Si(CH_3)_3$, 100).

Kristallstrukturanalysen von **2** und **3** · 2 CH_3CN [17*]: Der Kobalt-Komplex **3** kristallisiert aus Acetonitril als luftempfindliches (Lösungsmittelverlust) Solvat **3** · 2 CH_3CN . Beugungsdaten für diese Verbindung wurden bei –100(5)°C gemessen. Die Daten für **2** wurden bei Raumtemperatur gemessen. Strukturparameter: **2** [**3** · 2 CH_3CN]: $C_{20}H_{26}I_2N_2O_2PdSi_2$ [$C_{44}H_{58}CoI_2N_6O_4Si_4$], a = 10.014(6) [10.5775(13)], b = 14.778(7) [10.688(3)], c = 10.370(5) [12.200(2)] Å, α = 90.0 [97.23(2)], β = 117.61(4) [98.308(13)], γ = 90.0 [81.76(2)]°, V = 1359.9(9) [1342.9(7)] Å³, monoklin [triklin], Raumgruppe $P2_1/n$ [$P\bar{1}$], Z = 2 [1], ρ_{exp} = 1.80 [1.41], ρ_{calc} = 1.814 [1.434] $g \cdot cm^{-3}$, Mo-K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ (Mo-K α) = 28.4 [15.8] cm^{-1} . 2392 [4192] symmetrieunabhängige Daten im 2θ -Bereich [°] 4 – 50 [2 – 45]. Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern. Alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen ($d(C-H)$ = 0.95 Å [18]) mit $B_{eq(H)}$ = 9.5 Å² (für **2**) und $B_{eq(H)}$ = 1.3 $B_{eq(C)}$ (für **3** · 2 CH_3CN). R = 4.10 [2.68], R_w = 3.63 [4.42] für 1149 absorptionskor-

rigierte Struktur Faktoren mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ [3870] Struktur Faktoren $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ und 134 [278] Variable.

Dank

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

Literatur und Bemerkungen

- 1 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 2 (a) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carben Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; (b) U. Belluco, R.A. Michelin, R. Ros, R. Bertani, G. Facchin, M. Mozzon und L. Zanutto, *Inorg. Chim. Acta*, 198–200 (1992) 883.
- 3 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2220.
- 4 (a) W.P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und A.T. Liu, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2235; (b) U. Plaia, Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2171; (c) W.P. Fehlhammer, H. Hofmeister, B. Boyadjiev und T. Kolrep. *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 917.
- 5 (a) F.E. Hahn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 681; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 650; (b) F.E. Hahn und M. Tamm, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C11; (c) F.E. Hahn und M. Tamm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 842.
- 6 G.A. Larkin, R.P. Scott und M.G.H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) C21.
- 7 Y. Kitano und T. Hori, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 37 (1981) 1919.
- 8 J.S. Miller und A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2069.
- 9 (a) N.A. Bailey, N.W. Walker und J.A.W. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) C49; (b) C.-M. Che, F.H. Herbstein, W.P. Schaefer, R.E. Marsh und H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2572.
- 10 F.E. Hahn, T. Lügger, W.P. Fehlhammer und U. Kernbach, Publikation in Vorbereitung.
- 11 C.J. Gilmore, S.F. Watkins und P. Woodward, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2833.
- 12 D. Baumann, H. Endres, H.J. Keller, B. Nuber und J. Weiss *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 40.
- 13 L.D. Brown, D.R. Greig und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 645.
- 14 F.A. Cotton, T.G. Dunne, J.S. Wood, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 318.
- 15 L. Malatesta und A. Sacco, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 247.
- 16 P. Jutzi und U. Gilge *J. Organometal. Chem.*, 246 (1983) 159.
- 17 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD57928, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 18 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.

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