

Stabile Bis(η^2 -Alkin)MCl₂-Komplexe; Darstellung und Reaktivität *

Mathias Herres und Heinrich Lang

Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Dezember 1993)

Abstract

The synthesis and reactivity of $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\} \text{MCl}_2$ (M = Fe: **3a**; M = Co: **3b**; M = Ni: **3c**) is described. The complexes **3** are accessible by the reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**) with equimolar amounts of MCl₂ (**2**) (M = Fe, Co, Ni). **3a** reacts with the organic chelat ligands 2,2'-dipyridyl (dipy) (**4a**) or 1,10-phenanthroline (phen) (**4b**) in THF at 25°C to afford in quantitative yields $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**) and [Fe(dipy)₂]Cl₂ (**5a**) or [Fe(phen)₂]Cl₂ (**5b**). $1/n[\text{Cu}^I\text{Hal}]_n$ (**6**) or $1/n[\text{Ag}^I\text{Hal}]_n$ (**7**) (Hal = Cl, Br) react with $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{FeCl}_2$ (**3a**), by replacement of the FeCl₂ building block in **3a**, to yield the compounds $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}^I\text{Hal}$ (**8**) or $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}^I\text{Hal}$ (**9**) (Hal = Cl, Br), respectively. In **8** and **9** each of the two Me₃SiC≡C-units is η^2 -coordinated to monomeric Cu^IHal or Ag^IHal moieties. Compounds **8** and **9** can also be synthesized by the reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**) with $1/n[\text{Cu}^I\text{Hal}]_n$ (**6**) or $1/n[\text{Ag}^I\text{Hal}]_n$ (**7**) in excellent yields. All new compounds have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ¹H-NMR, MS). The magnetic moments of compounds **3** were measured.

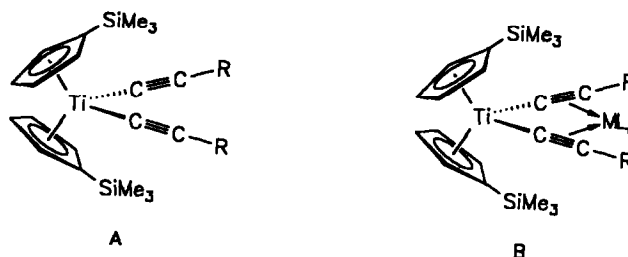
Zusammenfassung

Die Synthese und Reaktivität von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\} \text{MCl}_2$ (M = Fe: **3a**; M = Co: **3b**; M = Ni: **3c**) wird beschrieben. Die Darstellung der Komplexe **3** gelingt durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**) mit äquimolaren Mengen MCl₂ (**2**) (M = Fe, Co, Ni). **3a** reagiert mit den organischen Chelatliganden 2,2'-Dipyridyl (dipy) (**4a**) oder 1,10-Phenanthrolin (**4b**) in THF bei 25°C in quantitativer Ausbeute zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**), [Fe(dipy)₂]Cl₂ (**5a**) bzw. [Fe(phen)₂]Cl₂ (**5b**). $1/n[\text{Cu}^I\text{Hal}]_n$ (**6**) bzw. $1/n[\text{Ag}^I\text{Hal}]_n$ (**7**) (Hal = Cl, Br) reagieren mit $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{FeCl}_2$ (**3a**) unter Verdrängung des FeCl₂-Bausteins aus **3a** zu den Verbindungen $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}^I\text{Hal}$ (**8**) bzw. $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ag}^I\text{Hal}$ (**9**) (Hal = Cl, Br). In **8** und **9** ist jede der beiden Me₃SiC≡C-Einheiten an monomeres Cu^IHal bzw. Ag^IHal η^2 -koordiniert. Die Komplexe **8** und **9** können auch durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1**) mit $1/n[\text{Cu}^I\text{Hal}]_n$ (**6**) bzw. $1/n[\text{Ag}^I\text{Hal}]_n$ (**7**) in sehr guter Ausbeute dargestellt werden. Alle neu synthetisierten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ¹H-NMR, MS) vollständig charakterisiert. Die magnetischen Momente der Verbindungen **3** wurden bestimmt.

Key words: Silicon; Titanium; Iron; Cobalt; Nickel; Copper; Silver

1. Einleitung

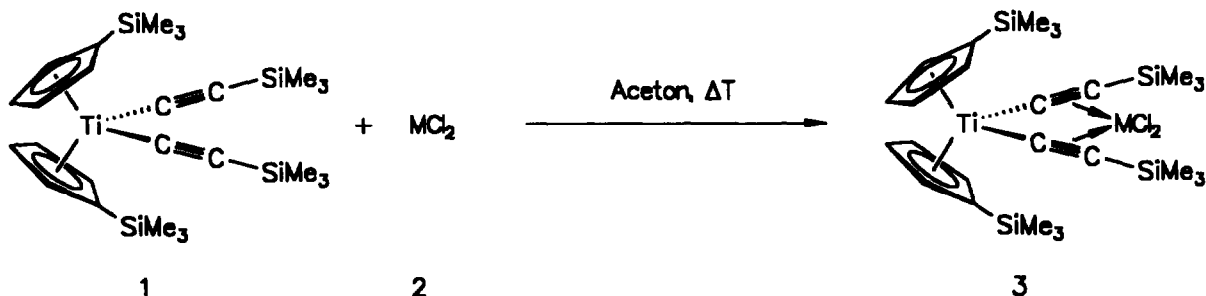
Vor kurzem haben wir über die Verwendung der Bis(alkinyl)-Titanocen-Komplexe $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{L}_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{CR}$ (L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$; R = Ph, SiMe₃) (**A**) [1] als metallorganische Chelatliganden unter Bildung der zweikerigen Verbindungen **B** berichtet [2–6].



In **B** sind beide Alkinyl-Einheiten an die jeweiligen ML_n-Komplexfragmente (ML_n = Ni(CO) [2]; ML_n =

Correspondence to: Priv. Doz. Dr. H. Lang.

* Herrn Prof. Dr. Dietmar Seyferth zum 65. Geburtstag gewidmet.



3a: M = Fe

3b: M = Co

3c: M = Ni

Co(CO) [3]; $ML_n = FeCl_2$ [4]; $ML_n = Cu^I Cl$ [4,5]; $ML_n = Ag^I Cl$ [6]) η^2 -koordiniert. Wir beschreiben hier die Synthese und Reaktivität von $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}MCl_2$ (M = Fe, Co, Ni), einer Verbindung, in der monomere MCl_2 -Bausteine durch Alkin-Liganden stabilisiert werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese

$(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ (1) [1] reagiert in siedendem Aceton mit äquimolaren Mengen MCl_2 (2) (M = Fe, Co, Ni) zu kardinalroten (M = Fe), grünen (M = Co) bzw. braunen (M = Ni) Lösungen von $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}MCl_2$ (3) [4].

Die Komplexe 3 lassen sich nach Filtration durch Kieselgur und Kristallisation aus THF/*n*-Pentanol-Lösungen bei $-30^\circ C$ in Form metallisch glänzender Nadeln isolieren. Diese sind unter Inertgas beständig, zersetzen sich an Luft jedoch zu nicht näher identifizierten Produkten.

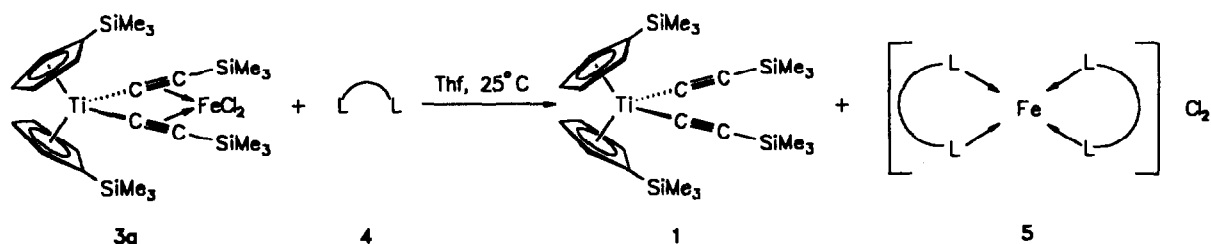
Die Elementaranalyse und die spektroskopischen

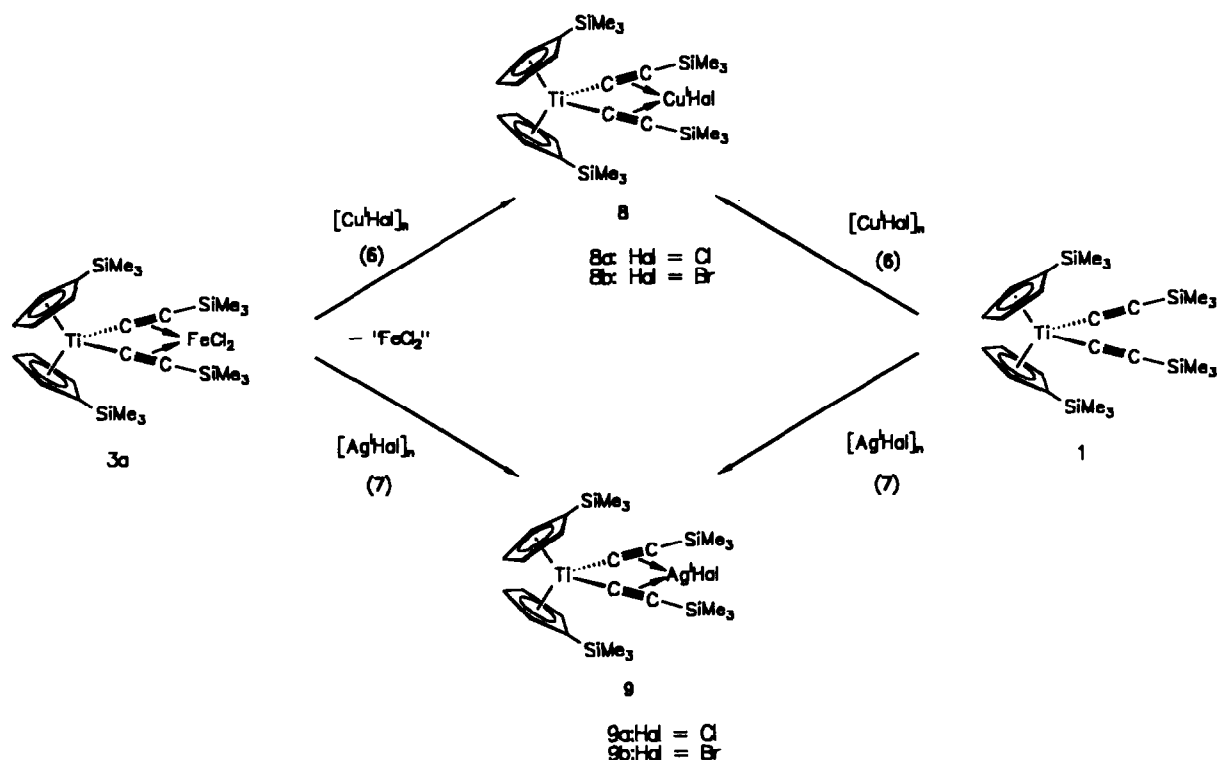
Daten belegen die Zusammensetzung von 3 eindeutig (Experimenteller Teil).

Den ersten Hinweis auf die koordinative Bindungsfähigkeit der beiden Trimethylsilylalkin-Einheiten an MCl_2 -Bausteine liefert das IR-Spektrum: Für 1 wird die $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingung der $Me_3SiC\equiv C$ -Liganden bei $\nu_{C\equiv C} = 2012\text{ cm}^{-1}$ gefunden [1]; in 3 ist diese Absorptionsbande nach 1913 (3a), 1838 (3b) bzw. 1851 cm^{-1} (3c) langwellig verschoben und deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der CC-Dreifachbindung im $Me_3SiC\equiv C$ -Baustein hin. Ähnliche Beobachtungen wurden an Komplexen vom Typ B $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}ML_n$ ($ML_n = Ni(CO), Co(CO), Cu^I Hal, Ag^I Hal$) gemacht [2–6].

Die Felddesorptions-Massenspektren zeigen für die Verbindungen 3a und 3b den Molekül peak bei $m/z = 642$ (3a) bzw. 647 (3b); für 3c wird als Signal mit der höchsten Masse $M^+ - Cl$ ($m/z = 611$) beobachtet (Experimenteller Teil).

Die tetraedrische Anordnung der vier Liganden $Me_3SiC\equiv C$ und Cl um das Eisen(II)-Ion in 3a induziert eine d^6 -high-spin Elektronenkonfiguration und der er-

5a: $L = 2, 2$ -Dipyridyl (dipy)5b: $L = 1, 10$ -Phenanthrolin (phen)



wartete Paramagnetismus dieser Verbindung wird durch das experimentell bestimmte magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 4.6$ BM, das vier ungepaarten Elektronen entspricht, bestätigt [4,7*]. Das entsprechende Co(II)-substituierte Derivat **3b** weist ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.7$ BM auf, das insgesamt drei ungepaarte Elektronen entspricht; für die Nickel-substituierte Verbindung **3c** findet man 3.2 BM, entsprechend zwei ungepaarten Elektronen [7*].

3. Reaktionen

3.1. Umsetzung von **3a** mit zweizähligen Chelatliganden

Während **3a** mit Phosphiten bzw. Phosphanen nicht reagiert, führt die Umsetzung mit 2,2'-Dipyridyl (**dipy**) (**4a**) bzw. 1,10-Phenanthrolin (**phen**) (**4b**) in THF bei 25°C unter Verdrängung von $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1**) zu den Komplexen $[Fe(dipy)_2]Cl_2$ (**5a**) bzw. $[Fe(phen)_2]Cl_2$ (**5b**) [8].

Die Charakterisierung der Verbindungen **1** und **5** basiert auf dem Vergleich der analytischen Daten dieser Verbindungen mit den Daten von auf anderem Weg synthetisiertem **1** und **5** [1,8].

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

3.2. Umsetzung von **3a** mit Cu^I- und Ag^I-Halogeniden

Mit den Halogeniden der weichen Münzmetalle Kupfer und Silber reagiert **3a** in siedendem Aceton zu den Verbindungen $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}Cu^I Hal$ (Hal = Cl: **8a** [4]; Hal = Br: **8b**) bzw. $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}Ag^I Hal$ (Hal = Cl: **9a** [6]; Hal = Br: **9b**); die Ausbeuten sind quantitativ.

Ein alternativer Syntheseweg für die Darstellung von **8** und **9** ist in der Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1**) mit äquimolaren Mengen $1/n[M^I Hal]_n$ (M = Cu: **6**; M = Ag: **7**; Hal = Cl, Br) in THF bei 25°C gegeben [4,6].

Die Verbindungen **8** und **9** sind die einzigen Produkte, die mit THF/*n*-Pentan-Mischungen an Kieselgel eluiert werden können (Experimenteller Teil). Sie können aus den orangen (**8**) bzw. roten (**9**) Lösungen bei -30°C kristallisiert werden. Bei 25°C sind sie unter Inertgas und Lichtausschluß beständig (Experimenteller Teil).

Auch hier belegen die IR-Spektren eindeutig, daß die beiden Trimethylsilyl-ethinyl-Einheiten in $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1**) an M^IHal-Bausteine (M = Cu, Ag; Hal = Cl, Br) η^2 -koordiniert sind. Man findet für die Verbindungen **8** und **9** die Valenzschwingung der CC-Dreifachbindung des C₂-Bausteins zwischen 1948–1912 cm⁻¹ (Experimenteller Teil), d.h. in

einem Bereich, der typisch für die η^2 -Koordination von Alkinen an Kupfer^I- bzw. Silber^I-Fragmente ist [4–6,9]. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen eindeutig die den organischen Resten (SiMe₃, C₅H₄SiMe₃) entsprechenden Signale mit den erwarteten Intensitäten und Kopplungsmustern (Experimenteller Teil). Infolge der geringen Löslichkeit der Komplexe **8** und **9** konnten keine aussagekräftigen ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden.

Die Felddesorptions-Massenspektren (Experimenteller Teil) zeigen für die Verbindungen **8a**, **8b** und **9a** jeweils das erwartete Signal für den Molekül peak bei *m/z* = 616 (**8a**) bzw. 660 (**8b**, **9a**). Als weitere Signale werden M⁺ – Cl (**8a**) und [(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂]⁺ (**9a**, **9b**) gefunden.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N₂) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

4.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von {(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂}MCl₂ (**3**)

500 mg (0.97 mmol) (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ (**1**) [1] werden in 200 ml Aceton gelöst und mit den entsprechenden Metallchloriden MCl₂ [(125 mg (0.98 mmol) FeCl₂ (**2a**); 125 mg CoCl₂ (0.97 mmol) (**2b**); 125 mg (0.97 mmol) NiCl₂ (**2c**)] versetzt. Man erhitzt 3 h zum Rückfluß. Dabei wird ein Farbwechsel von orange nach kardinalrot (**3a**), grün (**3b**) bzw. braun (**3b**) beobachtet. Nach Filtration durch Kieselgur und Kristallisation aus THF/*n*-Pentan bei –30°C erhält man die Verbindungen **3** in Form metallisch glänzender Kristalle.

4.1.1. **3a**

Ausbeute: 600 mg (96% bez. auf eingesetztes **1**). Analyse Gef.: C, 48.09; H, 7.03; Cl, 10.92. C₂₆H₄₄Cl₂FeSi₄Ti (643.64) ber.: C, 48.52; H, 6.89; Cl, 11.02%. Schmp.: 179°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂, CaF₂): ν (C≡C) = 1913 cm⁻¹. MS–FD: M⁺ 642.

4.1.2. **3b**

Ausbeute: 450 mg (65% bez. auf eingesetztes **1**). Analyse Gef.: C, 48.29; H, 6.86. C₂₆H₄₄Cl₂CoSi₄Ti (646.72) ber.: C, 48.08; H, 6.62% Schmp.: 158°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂, CaF₂): ν (C≡C) = 1838 cm⁻¹. MS–FD [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ 647(2), M⁺ – Cl 611(85), M⁺ – 2Cl 575(5), M⁺ – CoCl₂ 516(100).

4.1.3. **3c**

Ausbeute: 510 mg (82% bez. auf eingesetztes **1**). Analyse gef.: C, 49.70; H, 7.10. C₂₆H₄₄Cl₂NiSi₄Ti

(646.46) ber.: C, 49.31; H, 6.86%. Schmp.: 124°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂, CaF₂): ν (C≡C) = 1851 cm⁻¹. MS–FD: M⁺ – Cl 611.

4.2. Umsetzung von {(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂}FeCl₂ (**3a**) mit 2,2'-Dipyridyl (**4a**) bzw. 1,10-Phenanthrolin (**4b**)

200 mg (0.31 mmol) {(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂}FeCl₂ (**3a**) werden in 100 ml Aceton gelöst. Dazu gibt man in einer Portion 200 mg (1.28 mmol) 2,2'-Dipyridyl (**4a**) bzw. 250 mg (1.26 mmol) 1,10-Phenanthrolin (**4b**) und erhitzt 2 h zum Rückfluß. Man läßt auf 25°C abkühlen und filtriert durch Kieselgur (7 × 2.5 cm). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man ein orangegelbes Pulver, das (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ (**1**) enthält. Der verbleibende rotbraune Rückstand wird mit wenig Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das in Aceton unlösliche Pulver enthält die Komplexe [Fe(dipy)₂]Cl₂ (**5a**) bzw. [Fe(phen)₂]Cl₂ (**5b**).

4.2.1. **1**

Ausbeute: 150 mg (0.29 mmol, 94% bez. auf eingesetztes **3a**). Der Nachweis von **1** erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem **1** [1].

4.2.2. **5a**

Ausbeute: 75 mg (0.20 mmol, 68% bez. auf eingesetztes **3a**). Analyse Gef.: C, 54.48; H, 4.01; N, 12.42. C₂₀H₁₆Cl₂FeN₄ (439.13) ber.: C, 54.70; H, 3.67; N, 12.76%.

4.2.3. **5b**

Ausbeute: 80 mg (0.18 mmol, 57% bez. auf eingesetztes **3a**). Analyse Gef.: C, 59.29; H, 3.64; N, 11.37. C₂₄H₁₆Cl₂FeN₄ (487.17) ber.: C, 59.17; H, 3.31; N, 11.50%.

Die spektroskopischen Daten von **5a** und **5b** sind Lit. 8 zu entnehmen.

4.3. Umsetzung von {(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂}FeCl₂ (**3a**) mit 1/*n*[Cu^IHal]_{*n*} (**6**) bzw. 1/*n*[Ag^IHal]_{*n*} (**7**)

Zu 200 mg (0.31 mmol) {(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂}FeCl₂ (**3a**) in 100 ml Aceton gibt man in einer Portion einen zweifachen Überschuß an 1/*n*[Cu^IHal]_{*n*} (**6a**: Hal = Cl: 65 mg, 0.62 mmol; **6b**: Hal = Br: 90 mg, 0.63 mmol) bzw. 1/*n*[Ag^ICl]_{*n*} (**7a**: Hal = Cl: 90 mg, 0.62 mmol; **7b**: Hal = Br: 120 mg, 0.64 mmol) und erhitzt 2 h zum Rückfluß. Man beobachtet eine Farbänderung der Reaktionslösung von kardinalrot nach orange (**8**) bzw. gelb (**9**). Man läßt auf 25°C

abkühlen und trennt die überstehende Lösung von dem entstandenen hellroten Niederschlag ab. Nach Filtration durch Kieselgur und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}Cu^I Hal$ (**8**) bzw. $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2\}Ag^I Hal$ (**9**).

4.3.1. **8a**

Ausbeute: 0.14 g (0.23 mmol, 73% bez. auf eingesetztes **3a**).

4.3.2. **9a**

Ausbeute: 0.18 g (0.27 mmol, 88% bez. auf eingesetztes **3a**).

Der Nachweis von **8a** und **9a** erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem **8a** und **9a** [4,6].

4.3.3. **8b**

Ausbeute 0.15 g (0.23 mmol, 73% bez. auf eingesetztes **3a**). Analyse Gef.: C, 46.50; H, 6.75. $C_{26}H_{44}BrCuSi_4Ti$ (660.33) ber.: C, 47.29; H, 6.75%. Schmp.: 185°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(C\equiv C) = 1915\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR (D_6 -Aceton, 200.13 MHz): $\delta = 0.27$ (s, 18H, $SiMe_3$); 0.35 (s, 18H, $SiMe_3$); 6.19 (t, 4H, $J_{HH} = 2.2\text{ Hz}$, C_5H_4); 6.36 (t, 4H, $J_{HH} = 2.2\text{ Hz}$, C_5H_4). MS-FD: M + 660.

4.3.4. **9b**

Ausbeute 0.17 g (0.24 mmol, 78% bez. auf eingesetztes **3a**). Analyse Gef.: C, 44.04, H, 6.58; Br, 10.70. $C_{26}H_{44}AgBrSi_4Ti$ (704.66) ber.: C, 44.32; H, 6.29; Br, 11.34%. Schmp.: 207°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , CaF_2): $\nu(C\equiv C) = 1946\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.13 MHz): $\delta = 0.27$ (s, 18H, $SiMe_3$); 0.35 (s, 18H, $SiMe_3$); 6.3 (m, 8H, C_5H_4). MS-FD: M^+ -AgBr 516.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. G. Huttner sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Frau S. Fiedler danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und die Durchführung der magnetischen Messungen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 212.
- 2 H. Lang und W. Imhof, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 1307.
- 3 (a) H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991) C5; (b) H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **60** (1993) 429; (c) H. Lang, M. Herres und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **465** (1994) 283.
- 4 H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **409** (1991) C7.
- 5 M.D. Janssen, M. Herres, H. Lang, D. Grove, A.L. Spek und G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* (1994) eingereicht.
- 6 H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, **12** (1993) 5008.
- 7 J.S. Miller, A.J. Epstein und W.M. Reiff, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 201. Die Messungen der Suszeptibilität im Festkörper wurden an einem Bruker Forschungsmagneten BC8 mit einer elektrischen Kompensationswaage Satorius 3044 durchgeführt. Die Proben wurden dazu in polykristallinem Zustand in Polyacrylbehältern unter Stickstoff abgefüllt und im Hochvakuum bei 6.12 kG vermessen.
- 8 (a) P.N. Hawker und M.V. Twigg in G. Wilkinson, R.D. Gillard und A.J. McCleverty, (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry; The Synthesis, Reactions, Properties and Application of Coordination Compounds*, Vol. 4, Pergamon Press, 1987, p. 1179; (b) L.F. Lindoy und S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **2** (1967) 173; (c) E. König, *Coord. Chem. Rev.*, **3** (1968) 471.
- 9 (a) F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 299; (b) F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 293, und dort zit. Lit.; (c) K.H. Chi, T.S. Corbit, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *J. Organomet. Chem.*, **449** (1993) 181, und dort zit. Lit.