

diylkomplexe im System **1a/2** Zwischenstufen der Polymerisation von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Einheiten sein können. Detailfragen dieser sowohl thermisch als auch photochemisch initiierten Reaktion bleiben aber noch offen. Die derzeit diskutierten Metathese-analoge Mechanismen erscheinen zwar nach wie vor plausibel<sup>[2-4]</sup>, können aber nicht als vollständig bewiesen gelten<sup>[7]</sup>.

### Experimentelles

**3a:** Zu 2.0 g (5.8 mmol) **2** · 1.5 Dioxan in 100 mL THF werden bei  $-45^\circ\text{C}$  tropfenweise 0.75 g (5.8 mmol) **1a** gegeben, das von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abdestilliert worden war. Nach Zufügen von 5 mL HMPT wird die Mischung weitere 2 h gerührt. Ausgefallenes NaCl wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Man löst den teerigen Rückstand erneut in ca. 15 mL THF und läßt in der Kälte kristallisieren. **3a** kann auch durch Säulenchromatographie auf einer wassergekühlten Säule an Kieselgel gereinigt werden. Die Elution erfolgt mit THF, wobei die schnell wandernde, nahezu farblose Fraktion gesammelt wird; Ausbeute 0.72 g (40%).

**3a:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 92.4$  ( $^2J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 17.5$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (270.17 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.77$  (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C-Si}$ ), 1.90 (d, 18 H,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 4.6$  Hz,  $\text{H}_3\text{C-N}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.00$  ( $\text{H}_3\text{C-Si}$ ), 26.39 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4.6$  Hz,  $\text{H}_3\text{C-N}$ ), 218.87 (CO). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N). **3b:** siehe [5a, c].

**4** aus **1** und **2**: 1.32 g (3.8 mmol) **2** · 1.5 Dioxan in 50 mL THF werden mit 5 mL **1a** bzw. **1b** versetzt und 1 h bis zum Sieden erhitzt. Der THF-Extrakt der Reaktionsmischung wird auf eine mit Florisil beschickte Chromatographiesäule gegeben (10 cm) und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit THF eluiert. Anschließend wird das Florisil mit THF extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lassen sich 121 mg **4a** bzw. 154 mg **4b** isolieren.

**4a:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -22$  (br.);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.2$  (br.); IR (KBr): keine Si-O-Banden; MS (EI): Massen bis  $m/z$  420 beobachtbar, Basispeak  $m/z$  57; kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan:  $M_n = 550 \pm 10$ . Korrekte Elementaranalyse (C, H). - **4b:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -91.2$  (br.);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.2$  (br.).

**4** aus **3**: 1 g **3** wird im Vakuum in 30 min auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und 10 min bei dieser Temperatur gelassen. Das Polysilan **4** wird in der Kälte mit THF extrahiert; Ausbeute 120 mg **4a** bzw. 80 mg **4b**.

**5:** Eine Lösung von 0.93 g (3 mmol) **3a** bzw. 1.54 g (3 mmol) **3b** in 100 mL THF wird in Gegenwart von 787 mg (3 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  in einem Photoreaktor 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum läßt sich **5a** bzw. **5b** quantitativ isolieren.

**5a:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.7$  (d, 6 H,  $\text{H}_3\text{C-Si}$ ), 2.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10.5$  Hz,  $\text{H}_3\text{C-N}$ ), 7.0–7.3 (br, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). - **5b:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.7$  (s, 18 H,  $t\text{BuO}$ ), 2.5 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10.5$  Hz, 18 H, HMPT), 7.0–7.3 (br., 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 87.8$ .

**6:** Weitere Bestrahlung von **5** im Photoreaktor bei  $-40^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  (Molverhältnis 1:2) liefert den Phosphankomplex **6** und das Polysilan **4**, die, wie oben beschrieben, über Florisil getrennt werden können; Ausbeute 81%.

**6:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.1$  (br., 18 H), 7.5–8.0 (m, 12 H);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 95.2$ . Korrekte Elementaranalyse (C, H).

**8:** Die Synthese von **8** aus **7b** [5c] gelingt in Analogie zur Synthese von **6**; Ausbeute 79%.

**8:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.1$  (br., 18 H), 7.5–8.0 (m, 12 H);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79.6$ . Korrekte Elementaranalyse (C, H).

Eingegangen am 15. August 1988 [Z 2926]

- [1] a) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7352; b) *The XXI Organosilicon Symposium*, Montreal, 3.–4. Juni 1988; c) R. D. Miller in [1b], Abstr. O9; d) N. Matsumoto in [1b], Abstr. O11; e) J. Maxka, T. Asuke, R. West in [1b], Abstr. P26; f) R. J. Weagley, K. McGrane, M. Abkowitz, F. Knier, M. Stolka in [1b], Abstr. P38; g) P. A. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2342; h) Y. Nagai, H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, K. Kubota, H. Koike, Y. Naoi in [1b], Abstr. O34; i) J. Dunogués in [1b], Abstr. O5; j) R. M. Laine, K. A. Youngdahl, R. A. Kennish, T. R. Cronin in [1b], Abstr. P51.

- [2] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) C11.

- [3] K. A. Brown-Wensley in [1b], Abstr. O27.

- [4] a) T. D. Tilley, J. Arnold, B. K. Campion, H. G. Woo, F. Elsner, R. H. Heyn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Third Chemical Congress of North America*, 5.–10. Juni 1988, Toronto, Abstr. INOR 62; b) J. Y. Corey, L. Chang, L. D. Lange in [1b], Abstr. P27.

- [5] a) C. Zybilla, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669; b) D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5872; c) C. Zybilla, G. Müller, *Orga-*

*nometallics* 7 (1988) 1368; d) C. Zybilla, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 583; e) C. Zybilla, G. Müller in [1b], Abstr. O29.

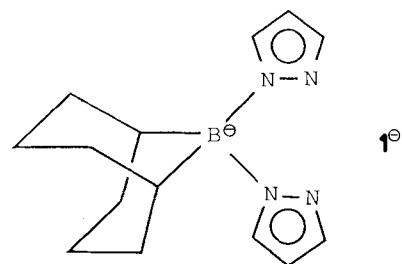
- [6] Kristallstrukturdaten von **3a**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{FeN}_3\text{O}_3\text{PSi}$ ,  $M_r = 405.249$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 8.353(1)$ ,  $b = 16.079(3)$ ,  $c = 30.445(4)$  Å,  $\beta = 106.74(1)^\circ$ ,  $V = 3915.7$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.375$  g cm<sup>-3</sup> für  $Z = 8$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.3$  cm<sup>-1</sup>,  $T = -40^\circ\text{C}$ . 9055 gemessene Reflexe, davon 6153 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.038$ ) und 4539 „beobachtet“ mit  $F_{\text{0}} \geq 4\sigma(F_{\text{0}})$  ( $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$  Å<sup>-1</sup>,  $\pm h$ ,  $+k$ ,  $+l$ ,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.8^\circ$ , Syntex-P2<sub>1</sub>, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86),  $R(R_w) = 0.053$  (0.051) für 415 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SHELX-76).  $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.44/-0.37$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53340, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Ältere Arbeiten favorisieren für die katalytische Polymerisation von  $\text{PhSiH}_3$  mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  einen Radikalmechanismus; siehe auch in: *ACS Monogr.* 360 (1988) („Inorganic and Organometallic Polymers“).

## Bis(cyclooctan-1,5-diyl)di(pyrazol-1-yl)boratocobalt – ein Polypyrazolylborat-Komplex mit zwei agostischen Wasserstoffbrücken\*\*

Von Swiatoslaw Trofimenko, Joseph C. Calabrese und Jeffery S. Thompson\*

Wir berichten über Synthese und Koordinationschemie des neuen Polypyrazolylborat-Liganden (Cyclooctan-1,5-diyl)di(pyrazol-1-yl)borat **1**<sup>+</sup>, den wir aus 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (BBN), Pyrazol (Hpz) und Kaliumpyrazolid erhielten. Der Ligand **1**<sup>+</sup> ähnelt den bekannten Dialkyl-(pyrazol-1-yl)borat-Liganden **2**<sup>+</sup> darin, daß das Boratom an zwei Pyrazolylgruppen gebunden ist. In **1**<sup>+</sup> sind die Alkylsubstituenten jedoch Teile eines starren bicyclischen Systems. Bei der Koordination von Cobalt(II) verhält sich **1**<sup>+</sup> anders als die Liganden **2**<sup>+</sup><sup>[1-4]</sup>: Es koordiniert das Zentralatom mit zwei Pyrazolyl-Stickstoffatomen und einer agostischen Wasserstoffbrücke, betätigt sich also als dreizähliger Ligand.



$[\text{R}_2\text{B}(\text{pz})_2]^+ \text{ 2}^+$

**2a**<sup>+</sup>: R = Me; **2b**<sup>+</sup>: R = Et; **2c**<sup>+</sup>: R = nBu

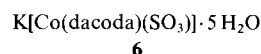
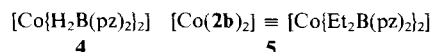
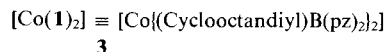
Verbindungen mit agostischen C–H–M-Bindungen spielen möglicherweise eine Rolle bei Additions/Eliminierungs-Reaktionen zwischen Alkanen und Übergangsmetall-Ionen und bei der Polymerisation von Olefinen<sup>[5-8]</sup>. Der Ligand **2b**<sup>+</sup> hat zwar einige der ersten Beispiele für Mo-Komplexe mit agostischen Wasserstoffbrücken beisteuern können, weil seine pseudoaxiale Ethylgruppe wie der Schwanz eines Skorpions zum Metall-Ion hin ausge-

\* Dr. J. S. Thompson, Dr. S. Trofimenko, Dr. J. C. Calabrese  
E. I. du Pont de Nemours & Company  
Central Research & Development Department  
Experimental Station  
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

\*\* Beitrag Nr. 4781 des Central Research & Development Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Experimental Station, Wilmington, DE 19880-0328 (USA).

richtet ist, doch kommt es zu Austauschprozessen zwischen den koordinierenden Wasserstoffatomen der Methylengruppen und bei höheren Temperaturen zur Inversion des  $B(pz)_2$ -M-Rings<sup>[2-4]</sup>. Der neue Ligand **1**<sup>+</sup> enthält dagegen eine einzige fixierte C–H-Bindung in Richtung des Metall-Ions.

Metallkomplexe mit **1**<sup>+</sup> sind ähnlich leicht wie andere Polypyrazolylborat-Komplexe<sup>[1]</sup> erhältlich. **1**<sup>+</sup> wird als Kaliumsalz **K(1)** hergestellt, läßt sich aber besser als Thalliumsalz **Tl(1)** handhaben. Sowohl **Tl(1)** als auch der Cobaltkomplex **3** haben eine scharfe IR-Bande bei 2766 bzw. 2690  $\text{cm}^{-1}$ , was auf agostische Wasserstoffbrücken hindeutet<sup>[5]</sup>. **3** ist im Gegensatz zu den tiefpurpurroten tetraedrischen Komplexen **4**<sup>[2]</sup> und **5**<sup>[3]</sup>, ähnlich wie oktaedrische Cobalt(II)-Komplexe, schwach gelbrot.



dacoda = Dianion der 2,2'-(1,5-Diazacyclooctan-1,5-diyl)diessigsäure

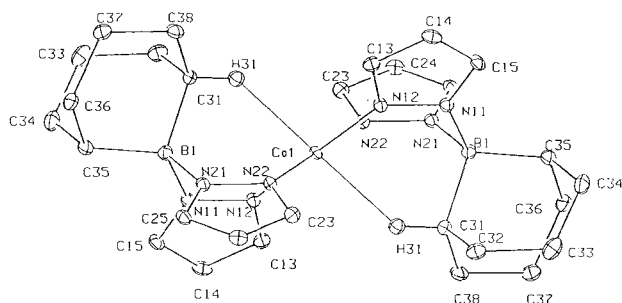


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Co-N12 1.925(3), Co-N22 1.920(3), Co-H31 2.166, Co-C31 2.942(4).

Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> von **3** bestätigte die pseudooktaedrische Struktur mit zwei agostischen C–H–M-Bindungen (Abb. 1). Der Co–H-Abstand von 2.166 Å stimmt gut mit dem von 2.26 Å überein, der zuvor im komplizierter gebauten Komplex **6** gemessen wurde<sup>[10]</sup>. In **3** liegt das  $\text{Co}^{II}$ -Ion in der seltenen quadratisch-planaren Koordination mit den vier Pyrazolylgruppen vor; außerdem sind zwei agostische Wasserstoffatome apical angeordnet. In Lösung, vor allem beim Erhitzen, färbt sich **3** rötlich-violett. Diese Farbänderung könnte durch teilweise Ablösung der C–H–M-Bindungen und durch Bildung einer tetraedrischen Koordination des Zentralions durch die beiden Liganden **1**<sup>+</sup> verursacht werden, doch kristallisiert aus diesen Lösungen unverändertes **3**.

Der Ligand **1**<sup>+</sup> erzwingt eine ungewöhnliche Koordination des Cobaltkomplexes **3**, die sich stark von der Koordination anderer Komplexe mit Liganden vom Typ **2**<sup>+</sup><sup>[11]</sup> unterscheidet. Durch diese und zwei frühere Arbeiten<sup>[12]</sup> wird der Bereich der Verbindungstypen erweitert, die sich mit Polypyrazolylborat-Liganden synthetisieren lassen, und zwar durch die Wahl geeigneter Substituenten am Boratom und am Pyrazolring.

### Arbeitsvorschriften

**K(1)**: Eine Mischung von 30.4 g (0.44 mol) Pyrazol und 11.2 g (0.2 mol) wasserfreien KOH-Plättchen in 500 mL Toluol wird in einem 1L-Kolben unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach vollständigem Entfernen des Reaktions-

wassers mit einer Dean-Stark-Falle werden 400 mL einer 0.5 M Lösung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF derart zugetropft, daß das THF langsam abdestilliert. Der entstehende Wasserstoff wird mit einem Trommelgaszähler („nassem Gaszähler“) gemessen. Ist die Zugabe beendet und sind 5 L Wasserstoff entwichen, so engt man auf 400 mL ein, kühlt etwas, füllt mit Hexan auf 1 L auf, filtriert den weißen Niederschlag in der Hitze ab, wäscht ihn mit Hexan und trocknet ihn an der Luft. Das isolierte, farblose **K(1)** (54 g, Ausbeute 93%) dient als Ausgangsverbindung für weitere Metallderivate.

**Tl(1)** und **[Co(1)]<sub>2</sub> 3**: Diese Verbindungen erhält man durch Zugabe von  $\text{TiNO}_3$  bzw.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in wäßriger Lösung zu einer methanolischen Lösung von **K(1)**. Die Niederschläge werden abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Korrekte Elementaranalysen (C, H, N).

Eingegangen am 14. Juli 1988 [Z 2860]

CAS-Registry-Nummern:

**K(1)**: 118398-68-8 / **Tl(1)**: 118398-69-9 / **3**: 118398-70-2 / BBN: 280-64-8 /  $\text{TiNO}_3$ : 10102-45-1 /  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ : 10141-05-6 / Pyrazol: 288-13-1.

- [1] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 115.
- [2] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3170; L. J. Guggenberger, C. T. Prewitt, P. Meakin, S. Trofimenko, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 508.
- [3] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 6288.
- [4] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4754; *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2493; F. A. Cotton, T. La Cour, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 754; F. A. Cotton, V. W. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 415; F. A. Cotton, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5074.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395.
- [6] A. Shiga, J. Kojima, T. Sasaki, Y. Kitazono, *Chem. Express* **1986**, 623; Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Metwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1629; J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6402; M. Brookhart, S. K. Noh, F. J. Timmers, *Organometallics* **6** (1987) 1829; J. R. Bleeker, J. J. Kotyk, D. A. Moore, D. J. Rauscher, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 417; F. Timmers, M. Brookhart, *Organometallics* **4** (1985) 1365; J. C. Vites, G. Jacobsen, T. K. Dutta, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5563; P. N. V. Pavankumar, B. Ashok, E. D. Jemmis, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 361.
- [7] K. H. Den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **6** (1987) 2053; K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *ibid.* **5** (1986) 1726; W. J. Evans, D. K. Drummond, S. G. Bott, J. L. Atwood, *ibid.* **5** (1986) 2389; J. Z. Cayias, E. A. Babiian, D. C. Hrcir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2743; G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 372; R. Hessen, F. Van Bolhuis, J. Teuben, *Organometallics* **6** (1987) 1352; R. Benn, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, C. C. Romao, *Angew. Chem.* **98** (1986) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 555; M. F. Asaro, S. R. Cooper, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5187; D. K. Bower, J. B. Keister, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C33; T. V. Ashworth, A. A. Chalmers, E. Meintjes, H. Oosthuizen, E. Singleton, *ibid.* **276** (1984) C19; **286** (1985) 237; M. A. Bennett, I. J. McMahon, S. Pelling, G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, *Organometallics* **4** (1985) 754; R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1986; G. Minghetti, M. A. Cinelli, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 387; A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 424.
- [8] B. E. Bursten, R. H. Cayton, *Organometallics* **5** (1986) 1051; N. Koga, S. Obara, K. Kitaura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7109.
- [9] **3**: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.665(1)$ ,  $b = 9.301(2)$ ,  $c = 10.551(3)$  Å,  $\alpha = 88.56(2)$ ,  $\beta = 80.27(2)$ ,  $\gamma = 66.26(2)^\circ$ ,  $V = 677.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.394$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 6.63$  cm<sup>-1</sup>, 4304 unabhängige Reflexe gemessen ( $3.9 < 2\theta < 55.0^\circ$ ), davon 2197 mit  $I > 3\sigma(I)$ , Strukturlösung mit Schweratom-Patterson-Methoden, Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) bis  $R(R_w) = 0.046$  (0.066). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] K. Kanamori, W. E. Broderick, R. F. Jordan, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7122.
- [11] Weder  $[\text{Ni}(\mathbf{2b})_2]$ , bei dem der C(H)-Ni-Abstand 2.5 Å beträgt (H. M. Echols, D. Dennis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30** (1974) 2173), noch  $[\text{Cr}(\mathbf{2b})_2]$  (F. A. Cotton, G. N. Motts, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1136) weisen eine agostische C–H–M-Wechselwirkung auf.
- [12] J. C. Calabrese, S. Trofimenko, J. S. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1122; *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1507.