

## Arbeitsvorschrift

**3a:** Zu einer Suspension von 0.90 g (0.61 mmol) I in 10 mL Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.08 g (0.61 mmol) o-Tolylphosphan in 10 mL THF. Es tritt Verfärbung über gelb nach braun ein. Nach 20 min wird filtriert und zunächst aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ , für Einkristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert. Ausbeute 0.28 g (29%).  $F_p = 183 - 6^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte Elementaranalyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.91$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.11 - 7.25 und 8.23 - 8.30 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.37 - 7.56 (m, 45 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 45.4$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 249$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $-19.0$  (q,  $\text{PAu}_3$ ); bei Raumtemperatur:  $\delta = 46.0$  (br.),  $-19.1$  (br.). **- 2b** wird analog hergestellt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 46.1$  ( $\text{PPh}_3$ ),  $-4.6$  (br.,  $^2J(\text{PP}) = 260$  Hz,  $\text{PAu}_3$ ).

**3:** Zu einer Suspension von 1.10 g (0.74 mmol) I in THF tropft man bei  $-50^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 0.11 g (0.57 mmol)  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  in 20 mL THF. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach 90 min auf Zusatz von 100 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ein gelber Niederschlag unbekannter Zusammensetzung erhalten wird. Aus dem orangen Filtrat entsteht auf Zugabe von weiteren 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  eine hellbraune Fällung, die aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  (1:1) umkristallisiert wird; Ausbeute 5 - 10%; luftstabil, langsame Zersetzung beim Erhitzen.

Eingegangen am 9. November 1990 [Z 4272]

CAS-Registry-Nummern:

1, 53317-87-6; 2a, 132157-62-1; 2b, 132157-66-5; 3, 132157-64-3; o-TolPH<sub>2</sub>, 53772-59-1; PhPH<sub>2</sub>, 638-21-1; P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 15573-38-3.

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 23 (1990) 11; P. G. Jones *ibid.* 14 (1981) 102, 159; *ibid.* 16 (1983) 114; *ibid.* 19 (1986) 46.
- [2] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [3] V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3336.
- [4] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [5] Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 143. Siehe auch A. Kolb *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1990, P. Bissinger, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1990 sowie A. Brodbeck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1990.
- [6] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1542.
- [7] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 101* (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 463.
- [8] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1544.
- [9] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature (London)* 345 (1990) 140.
- [10] Diesbezügliche Berichte (A. Brodbeck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1990; A. Brodbeck, J. Strähle, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) C-232) scheinen sich nicht zu bestätigen: Eine Überprüfung der röntgenographischen Daten zeigte uns, daß vermutlich ebenfalls der C-zentrierte Cluster vorgelegen hat.
- [11] P. L. Bellon, F. Cariati, M. Manaserro, L. Naldini, M. Sansoni, *Chem. Commun.* 1971, 1423; P. L. Bellon, M. Manaserro, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1035.
- [12] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163; *Gold Bull.* 17 (1984) 5; K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1984) 237; D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171.
- [13] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 101* (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1357.
- [14] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563; P. Pyykkö, Y. Zhao, *Phys. Chem. Lett.*, im Druck.
- [15] D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 907; H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1503.
- [16] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 123 (1990) 285; *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 747.
- [17] A. N. Nesemyanov, E. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 343.
- [18] **2a:**  $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{AuBF}_4\text{P}_4$ ,  $M_r = 1586.7$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.341$  (3),  $b = 15.363$  (3),  $c = 16.369$  (3) Å,  $\alpha = 107.88$  (2),  $\beta = 98.17$  (2),  $\gamma = 103.09$  (2),  $V = 3027.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{br.}} = 1.740$  g cm<sup>-3</sup>, Syntax P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 73.8$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 24^\circ\text{C}$ , 9431 unabhängige Reflexe, davon 5407 „beobachtet“ mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $T = 0.33 - 1.00$ ). Lösung durch Direkte Methoden (SHELX-86),  $R(R_s) = 0.091$  (0.083) für 212 verfeinerte Parameter (Au, P anisotrop, Ph in idealisierter Geometrie isotrop, Me-C als Split-Modell (SOF 0.5:0.5) für beide *ortho*-Positionen,  $\text{BF}_3^{\ominus}$  als idealisierter Tetraeder in der Region höchster Elektronendichte verfeinert,  $\Delta\rho_{\text{in}}(\text{max/min}) = +3.07/-2.93$  eÅ<sup>3</sup>). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55096, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

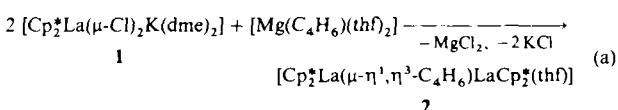
- [19] R. G. Pritchard, D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 371.
- [20] W. Kreß, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1983; K. D. Schröter, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- [21] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* 107 (1974) 854.
- [22] G. Heßler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 123 (1990) 653, zit. Lit.; R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusansoy, *Angew. Chem. 101* (1989) 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1989) 923, zit. Lit.

## $[\text{Cp}_2^*\text{La}(\text{thf})(\mu-\eta^1,\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6)\text{LaCp}_2^*]$ : Synthese und Struktur eines Butadienlanthanoid-Komplexes \*\*

Von Annett Scholz, Astrid Smola, Joachim Scholz, Jörg Loebel, Herbert Schumann und Karl-Heinz Thiele \*

Eine Ursache für das zunehmende Interesse an Organo-lanthanoidverbindungen ist deren z.T. hohe katalytische Aktivität bei der Polymerisation und Hydrierung von Olefinen<sup>[1]</sup>. Die strukturelle Charakterisierung einiger Olefin-<sup>[2]</sup> und Hydridkomplexe<sup>[3]</sup> der Lanthanoide sowie Untersuchungen über die Eignung von Organolanthanoidverbindungen bei der Aktivierung von C-H-Bindungen<sup>[4]</sup> helfen, wichtige Elementarschritte des komplexen Reaktionsverlaufes der homogen katalysierten Olefinpolymerisation und -hydrierung zu erklären<sup>[5]</sup>. In diesem Zusammenhang sind auch Dienlanthanoid-Komplexe als Modellverbindungen von Interesse, allerdings war deren Synthese bisher lediglich durch Cokondensation von Dienen und Lanthanoiden in einem Metalldampfreaktor<sup>[6a]</sup> oder auf die Reaktion von Lanthanoiden mit Dienen in Gegenwart von Iod oder 1,2-Diodethan<sup>[6b, c]</sup> möglich. Mit „Magnesiumbutadien“<sup>[7]</sup> als Dienüberträger gelang uns nun die Herstellung eines zweikernigen Lanthan(butadien)-Komplexes, dessen Röntgenstrukturanalyse eine neuartige Bindungsweise eines Dienmoleküls an zwei Metallatome zeigt. Es handelt sich unseres Wissens um den ersten strukturell charakterisierten Butadienlanthanoid-Komplex überhaupt.

$[\text{Cp}_2^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})_2]$  **1**<sup>[8]</sup> (DME = 1,2-Dimethoxyethan), gelöst in THF, reagiert gemäß Gleichung (a) mit „Magnesiumbutadien“ unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zum zweikernigen Komplex **2**, der nach Umkristallisieren aus Pentan in ca. 10% Ausbeute in leuchtend roten Kristallen anfällt.



**2** ist in gebräuchlichen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ethern gut löslich und mit einer Zersetzungstemperatur von ca.  $200^\circ\text{C}$  thermisch auffallend stabil. Bei Luftpztritt wird augenblicklich Butadien freigesetzt. Protolytisch wirkende Agentien führen zur Bildung von 1-Buten sowie *cis*- und *trans*-2-Buten.

[\*] Prof. Dr. K.-H. Thiele, Dipl.-Chem. A. Scholz, Dr. A. Smola, Dr. J. Scholz  
Technische Hochschule, Sektion Chemie  
Otto-Nuschke-Straße, D-4200 Merseburg  
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Loebel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
 $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ .

Vier Signale für den Butadienliganden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>[19]</sup> sprechen für eine unsymmetrische Ladungsverteilung im Dien, d. h. für jedes der C-Atome ist eine unterschiedliche Beteiligung an den Bindungen zu den beiden La-Atomen zu erwarten. Bindungsverhältnisse, wie sie beispielsweise für Dienkomplexe elektronenärmer Übergangsmetalle charakteristisch sind<sup>[10]</sup>, sollten deshalb auszuschließen sein.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abb. 1)<sup>[11]</sup> bestätigt diese Vermutung. Im Mittelpunkt zweier unterschiedlicher Koordinationspolyeder befindet sich jeweils ein La-Atom. Die beiden Metallzentren werden durch eine *cis*-konfigurierte Butadien-Einheit überbrückt: C42, C43 und C44 sind unter Bildung eines Allylsystems  $\eta^3$  an La1 koordiniert, während das terminale C41 an die zweite  $\text{Cp}_2^*\text{La}$ -Einheit  $\sigma$ -gebunden ist. Die Bindungsparameter des Allylsystems C42-C43-C44, das formal zwei Koordinationsstellen an La1 beansprucht, sind mit denen anderer  $\pi$ -Allylkomplexe vergleichbar<sup>[12]</sup>; der La2-C41-Abstand beträgt 263.3(4) pm und entspricht damit einer „normalen“ La-C- $\sigma$ -Bindung (z. B. La-C in  $[\text{Cp}^*\text{La}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ ): 265.1(8) pm und 262.7(10) pm<sup>[13]</sup>. Es erscheint bemerkenswert, daß die vier C-Atome trotz dieser Bindungsdifferenzierung nur geringfügig aus der Ebene abweichen (Torsionswinkel C41-C42-C43-C44: 15.3(7) $^\circ$ ).

La2 wird durch ein Molekül THF koordinativ abgesättigt. Dennoch ist die sterische Belastung von La1 durch das Allylsystem größer, was an dem verkleinerten Winkel  $\text{Cp}^*1\text{-La1-Cp}^*2$  von 129.55(5) $^\circ$  ( $\text{Cp}^*3\text{-La2-Cp}^*4$ : 134.25(5) $^\circ$ ) und vergrößerten  $\text{Cp}^*\text{-La1-Abständen}$  von 258.6(1) und 261.1(2) pm (La2-Cp $^*$ : 255.7(2) und 257.0(2) pm) abzulesen ist. Erwähnenswert ist außerdem die sterisch bedingte Staffelung beider  $\text{Cp}^*\text{La}$ -Einheiten – die Metallocen-Ebenen stehen fast senkrecht aufeinander ( $\text{Cp}^*1\text{-La1-Cp}^*2)(\text{Cp}^*3\text{-La2-Cp}^*4)$  = 88.00(4) $^\circ$ .

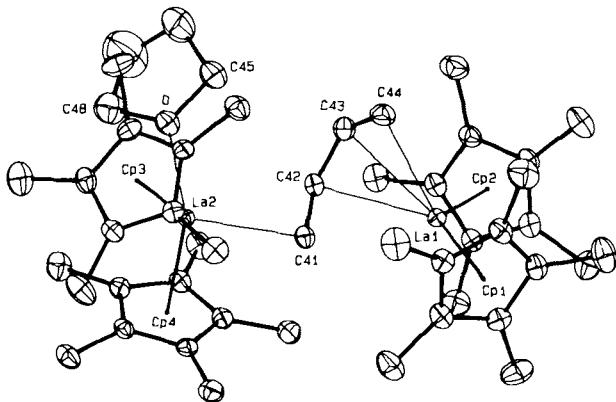


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: La1-C41 289.4(4), La1-C42 273.4(4), La1-C43 275.9(4), La1-C44 268.8(4), La2-C41 263.3(4), La2-C42 284.2(4), La2-O 263.7(3), La1-C41 258.6(1), La1-Cp $^*$  2 261.1(2), La2-Cp $^*$  3 255.7(2), La2-Cp $^*$  4 257.0(2), C41-C42 146.3(5), C42-C43 139.2(6), C43-C44 140.6(6);  $\text{Cp}^*1\text{-La1-Cp}^*2$  129.56(5),  $\text{Cp}^*3\text{-La2-Cp}^*4$  134.25(5), C41-C42-C43 126.2(4), C42-C43-C44 126.8(4), C41-C42-C43-C44 15.3(7). ( $\text{Cp}^*1\text{-La1-Cp}^*2)(\text{Cp}^*3\text{-La2-Cp}^*4)$  = 88.00(4).  $\text{Cp}^*1\text{-C1-C5}$ ,  $\text{Cp}^*2\text{-C11-C15}$ ,  $\text{Cp}^*3\text{-C21-C25}$  und  $\text{Cp}^*4\text{-C31-C35}$  sind die Zentroidpositionen der in Klammern stehenden Kohlenstoffatome.

Bei Raumtemperatur spiegeln die NMR-Spektren von **2** die unterschiedliche Koordination von La1 und La2 überraschenderweise nicht wider. Die Methylgruppen aller vier  $\text{Cp}^*$ -Liganden ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) bei 25 °C ein scharfes Singulett<sup>[9]</sup>. Es gelingt jedoch, den dynamischen Austauschvorgang, der die Äquivalenz der  $\text{Cp}^*$ -Liganden vortäuscht, bei –80 °C so weit zu verlangsamen, daß dieses Signal in drei Singulets bei  $\delta$  = 1.95, 1.91 und 1.85 aufspaltet.

Die Koordinationsweise des Butadiens im Kristall bleibt auch in Lösung erhalten und erzeugt für das Allylsystem C42-C43-C44 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein charakteristisches Signalbild<sup>[19]</sup>.

Ungewöhnlich für  $\text{Cp}_2^*\text{La}^{III}$ -Komplexe ist die intensiv rote Farbe von **2**. Möglicherweise deutet dies auf einen teilweise ionischen Charakter der Bindungen hin, wie er für Organo-lanthanoid-Komplexe gefordert wird<sup>[14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 6.10 g (23.0 mmol)  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{K}(\text{dme})]$  in 150 mL THF werden bei Raumtemperatur portionsweise 2.83 g (11.0 mmol)  $\text{LaCl}_3$  gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wird 6 d gerührt und dann, nach Abkühlung auf –78 °C, mit 1.28 g (5.0 mmol) „Magnesiumbutadien“ versetzt. Nach Erwärmen der nunmehr leuchtend roten Reaktionslösung auf Raumtemperatur und mehrstündigem Röhren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 mL Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt lassen sich nach Abkühlen auf –30 °C 1.30 g (11%) leuchtend rote Kristalle von **2** isolieren. Korrekte C,H,La-Analyse;  $F_p$  = 215 °C (Zers.).

Eingegangen am 11. September 1990 [Z 4176]

- [1] a) H. Mauermann, P. N. Slepston, T. J. Marks, *Organometallics* 4 (1985) 200; b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Slepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8091; c) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Slepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* 107 (1985) 8103; d) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* 107 (1985) 8111.
- [2] a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 219; b) C. J. Burns, R. A. Andersen, *ibid.* 109 (1987) 915.
- [3] a) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2008; b) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *ibid.* 105 (1983) 1401; c) W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedeus, *Organometallics* 6 (1987) 2279.
- [4] a) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6423; b) P. L. Watson, *ibid.* 105 (1983) 6491; c) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 276.
- [5] a) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 337; b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 51.
- [6] a) W. J. Evans, S. S. Engerer, A. C. Neville, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 331; b) L. Saussine, H. Olivier, D. Commercereuc, Y. Chauvin, *New J. Chem.* 12 (1988) 13; c) K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 3697.
- [7] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.
- [8] H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, M. Bilayet Hossain, D. van der Helm, *Organometallics* 5 (1986) 1296.
- [9]  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_8]$  THF, 25 °C, TMS,  $J$  in Hz):  $\delta$  = 5.71 (m,  $^1\text{H}(\text{m})\text{-H}(s, s)$  = 11.1,  $^3\text{J}(\text{H}(\text{m}))\text{-H}(\text{a})$  = 14.8, H43(*meso*)), 3.87 (m,  $^3\text{J}(\text{H}(\text{s}))\text{-H}(\text{CH}_2)$  = 6.8,  $^3\text{J}(\text{H}(\text{s}))\text{-H}'(\text{CH}_2)$  = 15.4, H42(*syn*)), 2.96 (m,  $^2\text{J}(\text{H}(\text{a}))\text{-H}(\text{s})$  = 5.5, H44(*anti*)), 1.48 (dd, H41), 0.82 (dd, H'41), H44(*syn*)-Signal durch  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signal überlagert, 1.91 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.57 ( $\text{OCH}_2$ , THF), 1.71 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , THF);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $[\text{D}_8]$  THF, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 146.23 (C43), 117.36 ( $\text{C}_1\text{Me}_5$ ), 86.93 (C42), 72.74 (C44), 68.22 ( $\text{OCH}_2$ , THF), 52.68 (C41), 26.36 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , THF), 11.87 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) (die Numerierung der H- und C-Atome entspricht dem Numerierungsschema der Röntgenstrukturanalyse).
- [10] a) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1; b) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723.
- [11] Kristallstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $T$  = 138(5) K, monoklin:  $a$  = 1066.2(6),  $b$  = 2119.6(5),  $c$  = 2050.7(9) pm,  $\beta$  = 103.74(5) $^\circ$ ,  $V$  = 4502  $\times$   $10^{-30}$  m $^3$ ,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.394 g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  = 19.1 cm $^{-1}$ . Kristalldimensionen 0.30  $\times$  0.24  $\times$  0.19 mm $^3$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$ , 7394 unabhangige Reflexe,  $R$  ( $R_s$ ) = 0.0285 (0.0351) für 6643 Reflexe mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ , empirische Absorptionskorrektur, SHELLX76-Rechenprogramme, Patterson-Methoden, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperatursfaktoren verfeinert, H-Atome der Butadienyl-Gruppe isotrop verfeinert, andere H-Positionen berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54908, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2314; b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 37–39.
- [13] H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* 8 (1989) 255.
- [14] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrodt, Jr., *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 226.