

symmetrisch mit einem vollständig delokalisierten π -Elektronensystem. Daraus ergibt sich, daß die D_{2h} -Symmetrie von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen im Kristall keine Folge eines „eingefrorenen Übergangszustands“^[8] ist, sondern der Grundzustandssymmetrie dieses Moleküls entspricht. Die hohe Reaktivität von *s*-Indacen und seine schwere Färbbarkeit liegen wahrscheinlich in dem deutlichen Singulett-Diradikalcharakter begründet.

Eingegangen am 15. Dezember 1993 [Z 6563]

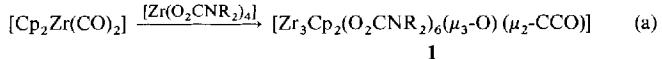
- [1] Übersicht über nichtbenzoide, polycyclische und konjugierte π -Elektronensysteme: K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 165; *Pure Appl. Chem. Suppl.* **1971**, *2*, 1. Für eine neue, systematische theoretische Untersuchung nichtalternierender Kohlenwasserstoff- π -Verbindungen, auch von *s*-Indacen, siehe: M. C. Böhm, J. Schütt, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3674.
- [2] Wir verwenden den Begriff „delokalisiert“ in dem Sinn, daß nicht alternierend Einfach- und Doppelbindungen auftreten. Dies impliziert nicht, daß, wie im Benzol, alle C-C-Bindungen gleich sein müssen.
- [3] T. Nakajima, T. Saito, H. Yamaguchi, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 2119.
- [4] K. Hafner, B. Stowaser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 630.
- [5] C. Gellini, G. Cardini, P. R. Salvi, G. Marconi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1286.
- [6] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 123.
- [7] E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 360; E. Heilbronner, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 471.
- [8] J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 387.
- [9] Die Hartree-Fock- und MP2-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Gaussian 92 [20] mit der 6-31G* Basis durchgeführt. Für die CASSCF- und CASPT2-Energieberechnungen verwendeten wir dieselbe Basis und das MOLCAS-2-Programmpaket [21]. Die Zahl der Zustandsfunktionen in der CASSCF-Wellenfunktion war 56928 im Falle von **1** und 113456 im Falle von **2**. Da auf diesem Niveau keine Geometrieeoptimierungen möglich waren, wurden den CASSCF- und CASPT2-Rechnungen die MP2/6-31G*-Geometrien zugrunde gelegt.
- [10] Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit ADF, Version 1.0.2 [22] durchgeführt. Eine nicht kontrahierte Triple- ζ -STO-Basis mit einer zusätzlichen 3d- und einer 4f-Polarisationsfunktion für Kohlenstoff (2p und 3d für Wasserstoff) wurde verwendet (TZP). Die 1s-Elektronen der Kohlenstoffatome wurden im Rahmen der Frozen-core-Näherung behandelt. Die molekulare Elektronendichte wurde in jeder SCF-Iteration durch einen Hilfsbasissatz aus s-, p-, d-, f- und g-STO-Funktionen angepaßt.
- [11] Auf dem HF/6-31G*-Niveau ist **2** 9.2 kcal mol⁻¹ stabiler als **1**; $E_{\text{tot}}(2) = -459.00322$ Hartree.
- [12] Auf dem MP2/6-31G*-Niveau ist **2** 0.7 kcal mol⁻¹ stabiler als **1**; $E_{\text{tot}}(2) = -460.52091$ Hartree.
- [13] Die Gesamtenergie von **2** beträgt auf diesem Niveau -459.16212 Hartree.
- [14] K. Anderson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483; K. Anderson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [15] Die Gesamtenergie von **1** beträgt auf diesem Niveau -460.53367 Hartree.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 2398.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [19] N. C. Handy, persönliche Mitteilung; N. C. Handy, R. D. Amos, *Science*, im Druck.
- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, *Gaussian 92*, Rev. A; Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, **1992**.
- [21] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, V. Kellö, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Noga, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P.-P. Widmark, *MOLCAS*, Version 2, University of Lund, Sweden, **1991**.
- [22] G. te Velde, E. J. Baerends, *Amsterdam Density Functional (ADF)*, Release 1.0.2, Dept. of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **1993**.

[Zr₃Cp₂(O₂CNiPr₂)₆(μ₃-O)(μ₂-CCO)], der erste strukturell charakterisierte Ketenylden-Komplex; ein Modell für die reduktive CO-Spaltung an Metallocerflächen**

Fausto Calderazzo, Ulli Englert, Alessandro Guarini, Fabio Marchetti, Guido Pampaloni*, und Annalaura Segre

Die Knüpfung von C-C-Bindungen ausgehend vom C₁-Reservoir Kohlenmonoxid ist eine Grundreaktion der metallorganischen Chemie. Die reduktive Kupplung von CO zu Bausteinen, die C-C-Mehrfachbindungen enthalten, ist bekannt^[11]. In diesen Reaktionen wird der Sauerstoff der CO-Moleküle vollständig auf ein frühes Übergangsmetall-, ein Lanthanoid- oder ein Actinoid-Kation übertragen. Mit Alkalimetallen oder ihren Lösungen bilden sich bei der Reduktion von Kohlenmonoxid dagegen (CO)_n^{m-}-Verbindungen mit $n = m = 2$ ^[21], $n = 4$, $m = 2$ ^[3]; $n = m = 6$ ^[4]. Unseres Wissens ist nur ein Beispiel für die Reduktion von CO zu einem Ketenylden-Liganden beschrieben^[5a]: [Ta(tBu₃SiO)₃] reagiert mit CO bei niedrigen Temperaturen und Drücken zu einem nahezu äquimolaren Gemisch von [TaO(tBu₃SiO)₃] und [Ta(CCO)(tBu₃SiO)₃], wobei die spektroskopischen Daten für letzteren, nicht isolierbaren Komplex die Koordination eines endständigen Ketenylden-Liganden belegen. [Sm(C₅Me₅)₂(thf)₂] soll mit CO die metallsubstituierte Ketencarbonsäure [Sm₂(C₅Me₅)₄(O₂CCCO)(thf)₂]^[5b] ergeben.

In Weiterführung unserer Untersuchungen über Redoxreaktionen von *N,N*-Dialkylcarbamato-Übergangsmetallkomplexen^[6] berichten wir hier^[7] über die Umsetzung von [Cp₂Zr(CO)₂] mit [Zr(O₂CNR₂)₄] (*R* = Et, *i*Pr) in siedendem Toluol, die farblose Kristalle der diamagnetischen Verbindungen **1a** (*R* = Et) und **1b** (*R* = *i*Pr) in befriedigenden Ausbeuten ergibt [Gl. (a)].



Die Verbindungen **1** sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlecht, in aromatischen Kohlenwasserstoffen und THF in geringem Umfang löslich. Charakteristisch für die μ -Ketenylden-Komplexe **1** ist eine scharfe Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2013 cm⁻¹ (in Toluol als Lösungsmittel oder als Nujol-Verreibung), die sich bei einem Markierungsexperiment ausgehend von [Cp₂Zr(¹³CO)₂] und [Zr(O₂CNiPr₂)₄] nach 1951 cm⁻¹ verschiebt. Dieser Befund zeigt, daß die Kohlenstoffatome des verbrückenden Ketenylden-Liganden aus den Carbonylgruppen des Zirconium(II)-Komplexes stammen. In einem Kontrollversuch zwischen [Cp₂Zr(CO)₂] und [Zr(O₂¹³CNiPr₂)₄] wird keine Verschiebung dieser Bande bei 2013 cm⁻¹ beobachtet.

[*] Prof. G. Pampaloni, Prof. F. Calderazzo, Dr. F. Marchetti
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Sezione di Chimica Inorganica
Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)
Telefax: Int. + 50/20237

Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
Dr. A. Guarini
ENICHEM, Istituto Guido Donegani, Novara (Italien)
Dr. A. Segre
Istituto C. N. R. di Strutturistica Chimica „G. Giacometti“, I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Roma), Progetto Finalizzato Chimica Fine II, gefördert. Die Autoren danken Prof. A. Zecchina, Universität di Torino, für hilfreiche Diskussionen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der ^{13}C -markierten Verbindung $[\text{Zr}_3\text{Cp}_2(\text{O}_2\text{CNiPr}_2)_6(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{C}^{13}\text{CO})]$ zeigt zwei Dubletts bei $\delta = 181.5$ und 112.4 ($J_{\text{CC}} = 78.9$ Hz); das erstgenannte Signal ist dem an das Ketenyldien-Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom zuzuordnen, was in Einklang mit den für verbrückende Ketenyldien-Gruppen berichteten Werten ist^[8].

In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur von **1b** im Kristall dargestellt^[9]; sie besteht aus einem Dreieck aus Zirconiumatomen, in dessen Innerem sich ein μ_3 -Sauerstoffatom befindet. An die Zirconiumatome Zr2 und Zr3 sind verbrückende Carbamatgruppen, die Cyclopentadienyl- und der μ -CCO-Ligand gebunden, während das dritte Zirconiumatom (Zr1) sowohl verbrückende als auch terminale Carbamatliganden koordiniert. Eine ähnliche, weitgehend planare $[\text{Zr}_3(\mu_3-\text{O})]$ -Baugruppe wurde in $[\text{Zr}_3\text{Cp}_3(\mu_2-\text{OH})(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{PhCOO})_3]^+\text{PhCOO}^-$ beobachtet^[10] [Zr-O (Mittelwert) 2.071(11), Zr-O-Zr (Mittelwert) 108.1(8), Zr ··· Zr (Mittelwert) 3.354(12) Å]. Der μ -Ketenyldien-Ligand ist im Rahmen der Standardabweichung linear gebaut [C1-C2-O2 179(1) $^\circ$] mit Bindungslängen C1-C2 von 1.31(2) und C2-O2 von 1.24(1) Å, die mit literaturbekannten Werten^[8] übereinstimmen.

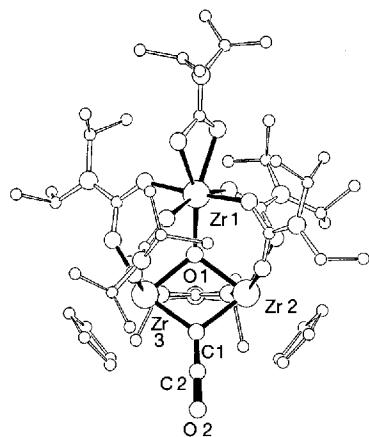


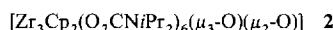
Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall [19]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Zr1-O1 2.049(5), Zr2-O1 2.140(5), Zr3-O1 2.126(5), Zr2-C1 2.122(8), Zr3-C1 2.138(8), Zr ··· Zr (Mittelwert) 3.597(1); Zr1-O1-Zr2 125.0(2), Zr1-O1-Zr3 130.0(3), Zr2-O1-Zr3 103.8(2), O1-Zr2-C1 73.7(2), O1-Zr3-C1 73.6(2), Zr2-C1-Zr3 104.0(4), Zr2-C1-C2 126.8(8), Zr3-C1-C2 128.1(8).

Man kannte bisher vier Synthesewege, um Ketenyldien-Ligan- den in der Koordinationssphäre von Übergangsmetall-Kationen zu erzeugen: a) durch reduktive Dehalogenierung oder durch Dehalogenierung einer metallkoordinierten C-X_n-Einheit, beispielsweise die Dehalogenierung^[11] von $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}-\text{Cl}]$ mit AlCl_3 in Gegenwart von CO; b) durch die Spaltung einer CO-Einfachbindung, die aus einer zuvor elektrophil aktivierten, metallgebundenen CO-Gruppe erhalten wird^[12], in einem dreier- oder vierkernigen Metallcluster mithilfe eines äußeren Reak- tionsmittels (z.B. ein Alkalimetall); c) durch Reaktion eines Metallkomplexes in niedriger Oxidationsstufe mit C_3O_2 ^[13]; d) durch Carbonylierung eines Diazomethyl-Komplexes^[14]. Darüber hin- aus wurde ein Ketenyldien-Silberkomplex aus einem Silbersalz und Keten oder Keten-Vorstufen hergestellt^[15]. Somit entste- hen die Verbindungen **1** nach einer neuen Herstellungsmethode, bei der die an Zirconiumzentren koordinierten Carbonylgrup- pen ohne Zugabe eines äußeren Reduktionsmittels zum μ_2 -Ke- tenyldien-Liganden reduziert werden. Die bei diesem Vorgang ($2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{O}$) benötigten vier Reduktionsäquivalente wer- den von Zirconium(II) geliefert.

Die Nähe der Metallatome in **1** kann zu geeigneten Bedingun- gen führen, so daß ähnliche Prozesse wie an einer Metalloberflä- che ablaufen. Der einfache Verlauf, die hohe Chemoselktivität der Reaktion (a) sowie die ausgeprägte Stabilität des μ_2 -ver- brückenden Ketenyldien-Liganden mit seiner starken IR-

Streckschwingung im Wellenzahlbereich terminaler, metallko- ordinierter Carbonylgruppen legen nahe, daß Umsetzungen an Metalloberflächen oder mit reduzierten Metalloxiden häufiger als bisher angenommen zu oberflächenkoordinierten Ketenyldien-Gruppen als Zwischen- oder Endstufen der CO-Chemi- sorption führen können^[16]. Durch diese neuen Befunde werden frühere Vorstellungen^[5, 8, 12] unterstützt, nach denen Ketenyldien als eine an Oberflächen gebundene Spezies auftreten können. So wurde vorgeschlagen, daß sich IR-aktive C=C=O-Gruppen mit Absorptionen um 2100 cm^{-1} bei der Einwirkung von CO auf gründlich entwässertes MgO bilden^[17].

In Übereinstimmung mit dem nucleophilen Charakter des α -Kohlenstoffatoms in organischen Ketenen^[18] reagiert der Zirco- nium(IV)-Komplex **1b** mit Substraten, die eine C=O-Gruppe enthalten. Bei der Umsetzung mit Kohlendioxid wurde nach ent- sprechender Aufarbeitung das μ -Oxoderivat **2** isoliert und durch



Elementaranalyse, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspek- trometrie ($M\text{H}^+$ $m/z = 1297$) charakterisiert. Die Kristallstruktur- turanalyse von **2** ergab eine ähnliche Struktur wie die von Verbin- dung **1b**, bei der die μ_2 -CCO-Gruppe durch den μ_2 -Oxo-Ligan- den ersetzt ist. Die Umsetzung von ^{13}C -markiertem **1b**, $[\text{Zr}_3\text{Cp}_2(\text{O}_2\text{CNiPr}_2)_6(\mu_3-\text{O})(\mu_2-\text{C}^{13}\text{CO})]$, mit Aceton führte unter anderem, wie die Reaktion mit CO_2 , zu **2** sowie zu den durch GC-MS nachgewiesenen Verbindungen $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}^{13}\text{C}(\text{O})-\text{NiPr}_2$, $i\text{Pr}_2\text{N}^{13}\text{C}(\text{O})^{13}\text{CH}_3$ und $i\text{Pr}_2\text{N}^{13}\text{C}(\text{O})^{13}\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$, die die Ketenyldien-Baugruppe enthalten; Mesityloxid wurde unter den flüchtigen Produkten nachgewiesen.

Experimentelles

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Versuche unter Argon als Schutzgas durchgeführt. IR-, ^1H -, ^{13}C -NMR- und Massenspektren (Ionisierung durch chemische Desorption mit Isobutanol als Reaktionsgas) wurden mit Geräten der Typen Perkin Elmer FT 1725X, Varian Gemini 200, Bruker AM 200 und einem Finnigan MAT 8400 mit doppelfokussierender inverser Geometrie registriert. Von allen in diesem Beitrag vorgestellten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

I: Nur die Synthese von **1b** wird ausführlich beschrieben, da **1a** auf ähnliche Art erhalten wird. Eine Lösung von $[\text{ZrCp}_2(\text{CO})_2]$ (8.08 g, 29.1 mmol) und $[\text{Zr}(\text{O}_2\text{CNiPr}_2)_4]$ (19.3 g, 28.9 mmol) in 250 mL Toluol wurde 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt ein IR-Spektrum der Lösung eine starke Absorptionsbande bei 2013 cm^{-1} . Nachdem von etwas unlöslicher Substanz abfiltriert und ca. 150 mL Toluol bei reduziertem Druck abgezogen wurden, fiel ein kristalliner, farbloser Feststoff aus, der filtriert, mit Toluol ($5 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurde (8.67 g). Der diamagnetische Feststoff erwies sich als **1b**. IR (Nujol und Polychlortrifluorethylen-Verreibungen): $\tilde{\nu} = 3110 \text{ m-s}, 2970 \text{ m-st}, 2930 \text{ m}, 2870 \text{ s}, 2013 \text{ st}, 1946 \text{ s}, 1580 \text{ s}, 1530 \text{ sst}, 1510 \text{ sst}, 1385 \text{ st}, 1360 \text{ sst}, 1210 \text{ m}, 1160 \text{ m-s}, 1135 \text{ s}, 1075 \text{ m}, 1020 \text{ m-s}, 900 \text{ s}, 870 \text{ s}, 820 \text{ m}, 800 \text{ m-s}, 785 \text{ sst}, 730 \text{ m-s}, 680 \text{ m-st}, 660 \text{ s}, 600 \text{ m-st}, 570 \text{ m-st}, 530 \text{ m-st}, 470 \text{ m-s cm}^{-1}$; IR (THF): $\tilde{\nu} = 2015 \text{ cm}^{-1}$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2010 \text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C, TMS): 6.7 (10 H, s), 3.8 (6 H, m), 1.2 (72 H, m); ^{13}C -NMR (D_2Toluol , 20 °C, TMS): 181.5 (d, CCO), 169.5, 162.4, 161.0 (s, CO₂), 112.4 (d, CCO), 114 (s, Cp), 46.9, 45.7 (s, CH(CH₃)₂), 22 (s, CH₃, teilweise Überlagerung mit dem Lösungsmittel). Eine weitere Charge (2.3 g) der spektroskopisch reinen Verbin- dung wurde aus der Mutterlauge durch Einengen auf ein Lösungsvolumen von 25 mL und Zugabe von 25 mL Heptan erhalten. Der entstandene, leicht braune Feststoff wurde filtriert und mit Heptan gewaschen (ca. 10 × 30 mL). Die Gesamt- ausbeute bezogen auf das insgesamt eingesetzte Zirconium betrug 43 %. Die durch- schnittliche Ausbeute aus einer Reihe von fünfzehn Ansätzen liegt um 50 %.

Eingegangen am 4. Juni,
veränderte Fassung am 29. Dezember 1993 [Z 6125]

[1] E. M. Carnahan, J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 90–97; J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6564–6570; R. N. Vrtis, S. J. Lippard, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 331–341; P. A. Bianco- ni, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 311–313, zit. Lit.

- [2] E. Weiss, W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1121–1127; W. Büchner, *ibid.* **1965**, *48*, 1229–1236.
- [3] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, M. Guainazzi, R. Ercoli, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, *102*, 818–821; P. W. Lednor, P. C. Versloot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 284–285.
- [4] J. Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, *11*, 82; A. Joannis, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1914**, *158*, 874–879.
- [5] a) D. R. Neithamer, R. E. Lapointe, R. A. Wheeler, D. R. Richerson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056–9072; b) W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *ibid.* **1985**, *107*, 3728–3730.
- [6] F. Calderazzo, G. Pampaloni, M. Sperrle, U. Englert, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *42*, 389–394, zit. Lit.
- [7] Über Teile dieser Arbeit wurde vorab berichtet: F. Calderazzo, G. Pampaloni, F. Marchetti, *Primo Congresso del Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica*, Camerino, Italy, September 9–12, **1992**, S. 21.
- [8] G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *28*, 1–83.
- [9] **1b:** Kristalldaten: $C_{54}H_{94}N_8O_{14}Zr_3$, 0.5 Toluol, $M = 1371$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13.636(5)$, $b = 13.634(5)$, $c = 20.882(5)$ Å, $\alpha = 92.55(2)$, $\beta = 97.61(2)$, $\gamma = 114.56(2)$ °, $V = 3478(4)$ Å³, $Z = 2$, $q = 1.309$ g cm⁻³. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\lambda = 0.7107$ Å; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.90$ cm⁻¹, $F(000) = 1434$, $T = 263$ K, $R = 0.064$, $R_w = 0.076$, GOF = 1.897 für 5340 unabhängige absorptionskorrigierte Intensitätsmessungen mit $I > 3\sigma(I)$ und $3 < \theta < 25.0$ ° bei 739 Parametern. Einer der Carbamat-Liganden (N4, C41-C47) ist fehlgeordnet [19].
- [10] U. Thewalt, K. Döppert, W. Lasser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 303–309.
- [11] D. Seyferth, G. H. Williams, C. L. Nivert, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 758–765.
- [12] D. F. Shriver, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 374–379, zit. Lit.
- [13] G. Paiaro, L. Pandolfo, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 213–235, zit. Lit.
- [14] E. Deydier, M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 225–228.
- [15] D. Bryce-Smith, *Chem. Ind.* **1975**, 154–157; E. T. Blues, D. Bryce-Smith, R. Shaoul, H. Hirsch, M. J. Simons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1631–1642.
- [16] R. R. Ford, *Adv. Catal.* **1970**, *21*, 51–150. Neuere Untersuchungen über die Chemie von CO an Oberflächen: P. Basu, D. Panayotov, J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2074–2081; T. Mizushima, K. Tohji, Y. Udagawa, A. Ueno, *ibid.* **1990**, *112*, 7887–7893; S. L. Yan, X. Gao, S. C. Chang, B. C. Schardt, M. J. Weaver, *ibid.* **1991**, *113*, 6049–6056; J. Lin, P. Jones, E. I. Salomon, *ibid.* **1991**, *113*, 8312–8326; J.-W. He, W. K. Kuhn, D. W. Goodman, *ibid.* **1991**, *113*, 6416–6419; G. Blyholder, M. Lawless, *ibid.* **1992**, *114*, 5828–5832; A. Goursot, I. Papai, D. R. Salahub, *ibid.* **1992**, *114*, 7452–7458; P. A. Paredes Olivera, E. P. M. Leiva, E. A. Castro, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *351*, 65–79.
- [17] A. Zecchina, S. Coluccia, G. Spoto, D. Scarano, L. Marchese, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 703–709.
- [18] *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1980.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58071 angefordert werden.

WUT ZUR LÜ KE

Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!

Anruf oder Fax genügt

VCH

Tel. (06201) 606199, Fax (06201) 606328
Postfach 101161, D-69451 Weinheim