

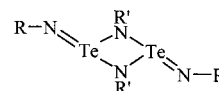
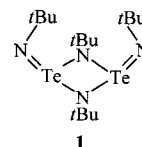
- [12] Über Einzelheiten zu diesen Reaktionen wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [13] a) P. M. M. Nossin, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3289–3292; b) P. M. M. Nossin, J. A. M. Hamersma, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3807–3810; c) P. M. M. Nossin, Dissertation, Universität Amsterdam, Niederlande, **1983**. Für intermolekulare Reaktionen von N-Acyliminiumionen mit Allenen siehe: d) R. L. Danheiser, C. A. Kwasigroch, Y.-M. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7233–7235; e) J. S. Prasad, L. S. Liebeskind, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4257–4260; f) W. F. J. Karstens, F. P. J. T. Rutjes, H. Hiemstra, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6275–6278.
- [14] A. D. Brosius, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 440–441.
- [15] S. Cacchi, E. Morera, G. Ortari, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1109–1112.
- [16] a) M. M. Abelman, T. Oh, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4130–4133; b) A. Madin, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4859–4862; c) A. Ashimori, B. Bachand, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6477–6487.
- [17] Die Konfiguration an C4 und C8 von **2a** wurde eindeutig bestimmt. Zwischen den Protonen an C10 und C15 sowie zwischen denen an C8 und C9 traten ausgeprägte Kern-Overhauser-Effekte (NOEs) auf.
- [18] H. C. Brown, A. K. Mandal, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1392–1398.
- [19] D. A. Evans, S. L. Bender, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2506–2526.
- [20] S. Nakatsuka, O. Asano, T. Goto, *Heterocycles* **1986**, 24, 2791–2792. Wir danken Professor C. Szántay von der Technischen Universität Budapest (Ungarn) für den Hinweis auf diese Veröffentlichung.
- [21] a) S.-I. Murahashi, T. Oda, T. Sugahara, Y. Masui, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1744–1749; b) M. Kitajima, H. Takayama, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1573–1578.
- [22] Professor H. Takayama von der Universität Chiba (Japan) danken wir besonders für die NMR-Spektren und eine Probe von (–)-Gelsedin.

Komplexe eines Tellurdiimids mit Münzmetallen: *cis* → *trans*-Isomerisierung und Metall-Metall-Wechselwirkungen**

Tristram Chivers,* Masood Parvez und Gabriele Schatte

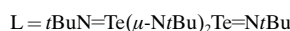
Die besonderen Eigenschaften von anorganischen Polymeren, insbesondere solchen mit Metallatomen im Gerüst, sind eine Herausforderung zur Erforschung neuartiger Systeme.^[1] Das vielseitige Koordinationsverhalten von Schwefel(IV)-diimiden manifestiert sich in einer Vielzahl möglicher Bindungsarten wie $\sigma(N)$ -, $\sigma(N,N')$ - und, weniger häufig, $\sigma(S)$ - und $\pi(N,S)$ -Koordination.^[2] In dem einzigen bekannten Komplex eines Selen(IV)-diimids, $\text{SnCl}_4(\text{tBuN}=\text{Se}=\text{NtBu})$, bildet der Ligand ein $\sigma(N,N')$ -Chelat.^[3] Im Unterschied zu den leichteren Analogverbindungen $\text{RN}=\text{E}=\text{NR}$ (E = S, Se), die im festen Zustand^[4, 5] und in der Gasphase^[6] monomer mit

syn,syn- oder *syn,anti*-Konformation vorliegen, sind die Tellurdiimide dimer und bilden im festen Zustand *cis*- oder *trans*-Isomere.^[7–9] Das *cis*-Isomer **1** wird in einer *endo,endo*-Anordnung der terminalen *t*Bu-Gruppen erhalten,^[8] während diese Gruppen in den *trans*-Isomeren **2b** und **2c** in bezug auf den Te_2N_2 -Ring *exo*-Positionen einnehmen.^[9] In Lösung wandeln sich **2b** und **2c** langsam in die entsprechenden *cis*-Isomere um.^[9]



2a, R = R' = *t*Bu
2b, R = $\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3$, R' = *t*Bu
2c, R = $\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3$, R' = *t*Oct

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Koordinationschemie von dimeren Tellurdiimiden erschien uns die Herstellung eines Polymers, in dem Liganden vom Typ **2** durch Metallionen verbrückt werden, besonders reizvoll. Wir beschreiben hier die Synthese und die Kristallstrukturen der Verbindungen **3** und **4**, der ersten Metallkomplexe eines Tellurdiimid-Dimers. Der Ligand **1** zeigt ein auffallend unterschiedliches Koordinationsverhalten gegenüber Cu^+ und Ag^+ . So fördert Cu^+ die *cis* → *trans*-Isomerisierung (**1** → **2a**) bei der Bildung von **3**. In Gegenwart von Ag^+ entsteht dagegen der zweikernige Komplex **4** mit einer Metall-Metall-Wechselwirkung (d^{10} – d^{10}).



Der Komplex **3** wurde in einem zweistufigen Prozeß erhalten, in dem zunächst stöchiometrische Mengen Kupfer(I)-trifluormethansulfonat und **1** zu **5** umgesetzt wurden. Anschließend wurde **5** in Toluol mit zwei Äquivalenten **1** versetzt, wobei **3** · 2 C_7H_8 in sehr guter Ausbeute entstand.^[10] Eine Röntgenstrukturanalyse von **3** · CH_2Cl_2 ^[11] ergab eine zentrosymmetrische Kettenstruktur, in der zwei Cu^+ -Ionen lineare Brücken (N–Cu–N 177.9(8)°) zwischen den drei dimeren Tellurdiimid-Liganden bilden (Abbildung 1). Dabei sind zwei Eigenschaften der Ligandengeometrie bemerkenswert: Erstens führt die Koordination von Cu^+ zur *cis* → *trans*-Isomerisierung des zentralen Liganden, und zweitens nehmen die exocyclischen *t*Bu-Gruppen der terminalen Liganden eine *endo,exo*-Anordnung ein. Dies ist vermutlich eine Folge der leichten Rotation um die dipolaren Te^+-N^- -*t*Bu-Bindungen an den nichtkoordinierten Stickstoffatomen.^[13]

An der Koordination des Tellurdiimid-Liganden durch Cu^+ ist wahrscheinlich eher das HOMO – 2-Orbital (ein freies σ -Elektronenpaar in der Ebene an den exocyclischen Stickstoffatomen) beteiligt als das HOMO-Orbital, das ein vorwiegend an den exocyclischen Stickstoffatomen lokalisiertes π -Orbital ist.^[9] Dementsprechend sind die Abstände von den Telluratomen zu den exocyclischen koordinierten Stickstoff-

[*] Prof. Dr. T. Chivers, Dr. M. Parvez, Dr. G. Schatte
 Department of Chemistry
 University of Calgary
 Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)
 Fax: (+1) 403-289-9488
 E-mail: chivers@ucalgary.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.

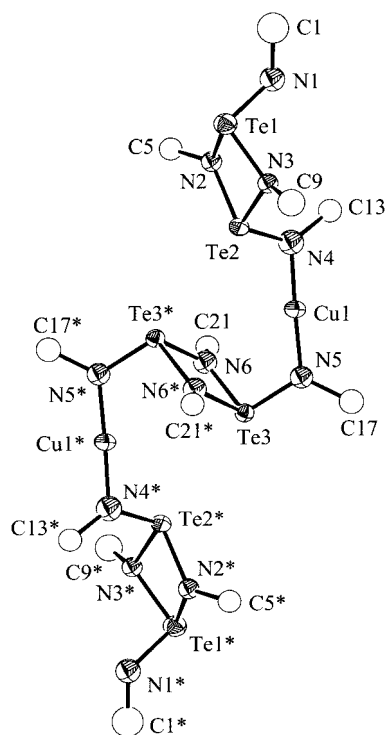


Abbildung 1. Struktur des Kations in **3** im Kristall. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur die α -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å]: Te1-N1 1.87(2), Te1-N2 2.023(18), Te1-N3 2.009(17), Te2-N2 1.997(17), Te2-N3 2.045(18), Te2-N4 1.915(19), Te3-N5 1.868(18), Te3-N6 1.983(19), Te3-N6* 2.025(19), Cu1-N4 1.87(2), Cu1-N5 1.895(19). Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome (mit Stern gekennzeichnet): $x+2, -y, -z+2$.

atomen nicht wesentlich länger als die zu den nichtkoordinierten Stickstoffatomen. Die mittlere Länge der Te-N-Brücke ist mit 2.014(18) Å in **3** jedoch geringfügig kürzer als die in **1** (2.081(8) Å).^[8] Durch die Isomerisierung wird im zentralen Te₂N₂-Ring von **2** eine planare Geometrie erzwungen, während die terminalen Te₂N₂-Ringe in der gefalteten Konformation der freien Liganden verbleiben (die N-Te-N-Te-Torsionswinkel betragen $-14.4(7)$ bzw. $14.6(4)^\circ$; zum Vergleich: $19.8(5)^\circ$ in **1b**).^[8] Zwischen dem Kation von **3** und den CF₃SO₃⁻-Anionen bestehen keine Wechselwirkungen. Die Cu-N-Abstände ähneln denen von [(*t*BuN)Re(μ -*Nt*Bu)₂-(μ -*Nt*Bu)₂][Cu(O₃SCF₃)₂] (1.860(7) und 1.871(7) Å).^[14]

Der Silber(I)-Komplex **4** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Reaktion von gleichen Stoffmengen Silbertrifluormethansulfonat und **1** in Toluol hergestellt. Sowohl in den ¹H- als auch in den ¹³C-NMR-Spektren von **4** in CD₃CN erscheinen die Signale der verbrückenden und der terminalen *Nt*Bu-Gruppen mit gleicher Intensität. Diese Spektren sind im Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von **3**, in dem die *Nt*Bu-Gruppen als Multipletts erscheinen, so einfach, daß aus ihnen auf eine wesentlich andere Struktur für **4** geschlossen werden kann.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **4**^[15] zeigte, daß die Ag⁺-Ionen in diesem Komplex zwei Tellurdiimid-Dimere verbrücken (Abbildung 2). Die beiden Liganden **1** behalten ihre *cis*-Konfiguration bei, doch die beiden exocyclischen *t*Bu-Gruppen nehmen *exo*-Positionen ein, so daß die Ag₂²⁺-Gruppierung chelatisiert werden kann. Die Te₂N₂-Ringe sind um 90°

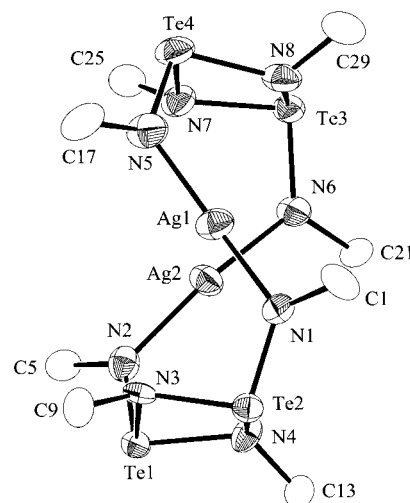


Abbildung 2. Struktur des Kations in **4** im Kristall. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur die α -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te-N_{exo} 1.898(12), Te-N_{endo} 2.036(12), Ag-N 2.132(12); N-Ag-Ag 94.0(3)–101.8(3) (Mittelwert 98.2(3)), Te-N-Ag 122.6–125.0(5) (Mittelwert 123.9(6)).

gegeneinander verdreht; damit entsteht eine Helix-Struktur, in der keine Wechselwirkungen zwischen dem Dikation und den CF₃SO₃⁻-Ionen auftreten. Im Unterschied dazu chelatisiert der verwandte Rheniumligand (*t*BuN)₂Re(μ -*Nt*Bu)-Re(*Nt*Bu)₂ nur ein Ag⁺-Ion, und die CF₃SO₃⁻-Ionen verbrücken in einer dimeren Struktur zwei Ag⁺-Ionen.^[14] Das auffälligste Merkmal an der Struktur von **4** ist der Ag-Ag-Abstand von 2.888(2) Å. Es ist umstritten, ob in d¹⁰-d¹⁰-Systemen, in denen die Metallatome geringere Abstände als in metallischem Kupfer oder Silber haben, tatsächlich eine Metall-Metall-Bindung vorliegt.^[16, 17] Zum Vergleich mit **4** eignen sich ionische Komplexe von Ag⁺ mit neutralen Liganden am besten; so beträgt der Ag-Ag-Abstand in [Ag₂(PPh₂CH₂SPh)₂][ClO₄]₂ 2.9501(8) Å^[17] und in [Ag(μ -L)-(O₃SCF₃)₂] (L = 1-[Diphenylphosphanyl)methyl]-4-(2-pyridyl)piperazin) 3.033(1) Å.^[18] In jüngerer Zeit durchgeführte Ab-initio-Rechnungen (MP2/II-Niveau) an dem Modellsystem [Ag₂(H₂PCH₂SH)₂]²⁺ deuten darauf hin, daß eine metallophile Anziehung als Korrelationseffekt vorliegt.^[17] Die geometrischen Parameter in **4** liefern einen deutlichen Hinweis auf eine bindende Ag...Ag-Wechselwirkung. So weicht der mittlere N-Ag-N-Winkel mit $163.3(5)^\circ$ stark von der linearen Geometrie für die Koordination des Cu⁺-Zentrums in **3** ab. Außerdem sind die N-Te- μ -N-Bindungswinkel des komplexierten Liganden mit im Durchschnitt $99.1(5)^\circ$ (Wertebereich $95.9(5)^\circ$ – $102.0(5)^\circ$) wesentlich kleiner als die des freien Liganden **1** (Mittelwert $113.4(5)^\circ$).^[8] Die mittlere Ag-N-Bindungslänge ist mit 2.132(12) Å in **4** kürzer als in verwandten Ag⁺-Komplexen (2.274(7)–2.457(8) Å).^[14, 18]

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die fundamentalen Unterschiede im Koordinationsverhalten von **1** gegenüber verschiedenen Münzmetallen eine faszinierende und unvorhersehbare Koordinationschemie für Tellurdiimid-Dimere erwarten läßt. Die anfängliche Komplexbildung von **1** mit Cu⁺ führt zur *cis*→*trans*-Isomerisierung des Liganden.^[10] Der Komplex **3** kann als Fragment eines metallverbrückten

Polymers mit alternierenden *cis*- und *trans*-Liganden **1** und **2a** angesehen werden. Der 1:1-Komplex $\{[\text{CuL}]\text{CF}_3\text{SO}_3\}_n$, das stöchiometrische Äquivalent zu **4**, hat möglicherweise eine Polymerstruktur, doch die Herstellung von Kristallen dieser Substanz ist bislang nicht gelungen.

Experimentelles

3: Die Reaktion von äquimolaren Mengen $\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ und frisch sublimiertem **1** in Toluol führte zu **5** (gelbbrauner Feststoff, Ausbeute 97 %, korrekte C,H,N-Analyse). Eine Lösung von **1** (0.34 g, 0.62 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei -78°C zu einer gerührten Aufschlämmung von **5** (0.30 g, 0.31 mmol) in Toluol (10 mL) getropft. Nach 20 h Rühren bei 23°C wurde das Lösungsmittel entfernt, dabei blieb **4** (0.67 g, 0.42 mmol, 92 %, korrekte C,H,N-Analyse) als orangefarbener Feststoff zurück; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 23°C): $\delta = 1.32\text{--}1.68$ (m).

4: Eine Lösung von AgCF_3SO_3 (0.24 g, 0.93 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei -78°C langsam zu einer Lösung von frisch sublimiertem **1** (0.60 g, 0.93 g) in Toluol (10 mL) getropft. Nach 3 h Rühren bei 23°C wurde das Lösungsmittel entfernt, dabei blieb **4** (0.67 g, 0.42 mmol, 92 %, korrekte C,H,N-Analyse) als orangefarbener Feststoff zurück; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN , 23°C): $\delta = 1.44$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 23°C): $\delta = 62.46$, 59.88 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.01, 36.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Eingegangen am 27. Januar 1999 [Z 12969]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2217–2219

Stichwörter: Brückenliganden • Kupfer • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Silber • Tellur

- [1] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1602.
- [2] Übersicht: A. F. Hill, *Adv. Organometal. Chem.* **1994**, 36, 159.
- [3] H. W. Roesky, K. L. Weber, U. Seseke, W. Pinkert, M. Noltemeyer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 565.
- [4] a) I. Yu. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shkirov, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.* **1994**, 136; b) I. Yu. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shkirov, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.* **1994**, 167; c) G. Leandri, V. Busetti, G. Valle, M. Mammi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 413; d) V. Busetti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 665; e) J. Leitch, S. C. Nyburg, D. A. Armitage, M. J. Clark, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, 3, 337; f) F. P. Olsen, J. C. Barrick, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1353.
- [5] Es liegen keine Festkörperstrukturen von Selen(IV)-diimiden vor, Mehrkern-NMR-Untersuchungen weisen allerdings auf eine monomere (*syn,anti*-) Struktur in Lösung hin: B. Wrackmeyer, B. Distler, S. Gerstmann, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1307.
- [6] a) J. Kuyper, P. H. Isselmann, F. C. Mijlhoff, A. Spelbos, G. Renes, *J. Mol. Struct.* **1975**, 29, 247; b) D. G. Anderson, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 859.
- [7] a) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2149; b) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 9.
- [8] T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2359.
- [9] N. Sandblom, T. Ziegler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 354.
- [10] Der feuchtigkeitsempfindliche Komplex **5** wird leicht hydrolysiert zu $[\text{tBuNTe}(\mu\text{-NBu})_2\text{TeNBu}][[\text{Cu}(\text{tBuNH}_2)_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$, in dem der Tellurdiimid-Ligand in *trans*-Konfiguration vorliegt (Röntgenkristallographie).
- [11] a) Dunkelrote Prismen von $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden nach einem bereits beschriebenen Verfahren^[12] nach 24 h aus einer Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan erhalten. Kristallstrukturdaten von $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $\text{C}_{52}\text{H}_{112}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_2\text{Te}_6\text{Cu}_2\text{F}_6\text{Cl}_4$, $M_r = 2214.14$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.007(4)$, $b = 17.646(4)$, $c = 17.383(4)$ Å, $\beta = 103.07(2)^\circ$, $V = 4185(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.757$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 27.96$ cm⁻¹, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $T = -103^\circ\text{C}$, $F(000) = 2160$. Die Daten wurden mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem mit Paratone-8277-Öl benetzten und auf einer Glasfaser montierten Kristall gemessen (Kristallabmessungen $0.32 \times 0.31 \times 0.31$ mm). Von 8003 gesammelten Reflexen waren 7331 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.084$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR92) gelöst und mit Fourier-Techniken erweitert. Die *t*Bu-Gruppen waren infolge hoher thermischer Bewegungen fehlgeordnet, so daß Constraints für die C-N- und C-C-Abstände bei der Verfeinerung angewendet wurden. Die abschließende Verfeinerung mit der vollen Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL97) basierte auf 2043 beobachteten Reflexen ($I > 2.00\sigma(I)$) und 265 Parametern und ergab $R = 0.0702$ und $R_w = 0.1685$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-113882 und -113883 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 213.
- [13] Neuere Ab-initio-Rechnungen für Iminopnictorane $\text{H}_3\text{E}^+-\text{N}=\text{H}$ (E = P, As, Sb, Bi) liefern Werte von 2–3 kcal mol⁻¹ für die Barriere der internen Rotation um die E=N-Bindung: J. Koketsu, Y. Ninomiya, Y. Suzuki, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 694.
- [14] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2995.
- [15] Kristalle von **4** wurden aus einer Lösung in CH_3CN bei -15°C erhalten (vier Wochen). Kristallstrukturdaten von **4**: $\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ag}_2\text{F}_6\text{S}_2\text{Te}_4$, $M_r = 1593.24$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 20.342(4)$, $b = 11.409(5)$, $c = 24.512(5)$ Å, $\beta = 106.26(2)^\circ$, $V = 5461(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.938$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 29.48$ cm⁻¹, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $T = -103^\circ\text{C}$, $F(000) = 3072$. Die Daten wurden mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem mit Paratone-8277-Öl benetzten gelben Plättchen ($0.35 \times 0.40 \times 0.13$ mm), das auf einer Glasfaser montiert war, gesammelt. 9674 Reflexe wurden gemessen, und für 5204 Reflexe war $I > 2.00\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92), durch Fourier-Synthese vervollständigt (DIRDIF94) und mit der vollen Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert: $R = 0.0497$, $R_w = 0.1273$.^[11b]
- [16] a) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120; b) F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7077; c) C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5536.
- [17] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodíguez, O. Gespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6002.
- [18] S.-M. Kuang, Z.-Z. Zhang, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6090.