

Metallorganische Lewis-Basen, XXIII<sup>1)</sup>

## Einfluß der Liganden auf Metall-Metall-Bindungslängen: Die Kristallstruktur von $\text{FeCo}(\text{CO})_7\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 15. Mai 1975

Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonylferrio)kobalt,  $\text{FeCo}(\text{CO})_7\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (1), kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Fe–As–Co-Dreieck des Moleküls liegt in der kristallographischen Spiegelebene. Die unsymmetrische Form dieses Dreiecks (Fe–As = 2.33 Å, Co–As = 2.24 Å) und die Länge der Fe–Co-Bindung (2.70 Å) sind vorwiegend durch die Zahl und Anordnung der Carbonylliganden bestimmt.

Organometallic Lewis Bases, XXIII<sup>1)</sup>

Influence of Ligands on Metal-Metal Bond Lengths: The Crystal Structure of  $\text{FeCo}(\text{CO})_7\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonylferrio)kobalt,  $\text{FeCo}(\text{CO})_7\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (1), crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/m$  with two molecules in the unit cell. The Fe–As–Co triangle of the molecule is located on the crystallographic mirror plane. The unsymmetrical shape of this triangle (Fe–As = 2.33 Å, Co–As = 2.24 Å) and the length of the Fe–Co bond (2.70 Å) are determined primarily by the number and arrangement of the carbonyl ligands.

Der großen Zahl dargestellter Übergangsmetall-Mehrkernkomplexe stehen recht geringe Kenntnisse über ihren Entstehungsmechanismus, ihre Stabilität und Reaktivität gegenüber<sup>2)</sup>. Untersuchungen dazu ließen sich bisher nur an sehr einfachen Systemen durchführen. Eines dieser Systeme sind die basenverbrückten Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung. Ihre gezielte Synthese durch CO-Abspaltung wurde in einigen Fällen beschrieben<sup>3–6)</sup>, und auch Umsetzungen an der Metall-Metall-Bindung wurden vorgenommen<sup>7, 8)</sup>.

Wir untersuchten die Spaltung von Metall-Metall-Bindungen mit Phosphinen an Komplexen wie 1 und 2<sup>8)</sup>. Sie ist ein Spezialfall der nucleophilen Öffnung von Metall-Metall-Bindungen, die mit CO unter Druck<sup>9)</sup> für 1 und 2 zu den Ausgangskomplexen 3 und 4

<sup>1)</sup> XXII. Mitteil.: L. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 218 (1976), vorstehend.

<sup>2)</sup> Vgl. R. B. King, Prog. Inorg. Chem. 15, 287 (1972).

<sup>3)</sup> R. C. Job und M. D. Curtis, Inorg. Chem. 12, 2514 (1973).

<sup>4)</sup> R. J. Haines und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. 36, 163 (1973).

<sup>5)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2563 (1973).

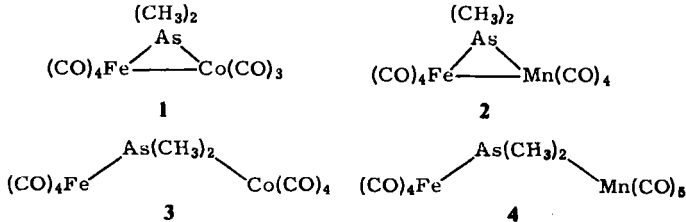
<sup>6)</sup> M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 3716 (1972).

<sup>7)</sup> R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

<sup>8)</sup> A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 107, 3860 (1974).

<sup>9)</sup> H. Vahrenkamp, unveröffentl.

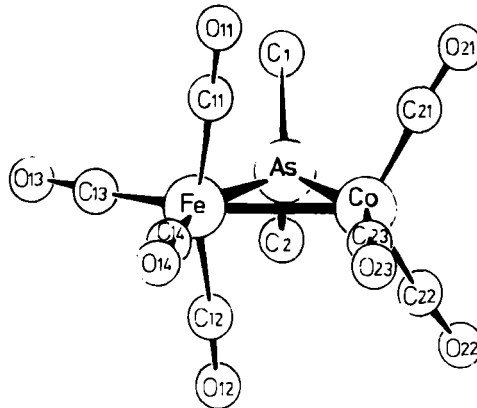
zurückführt. Die kinetische Untersuchung dieser Reaktionen<sup>10)</sup> ließ in günstigen Fällen den Schluß zu, daß die Aktivierungsenergien als grobe Schätzung der Metall-Metall-Bindungsenergien zu interpretieren sind. Da 2 wesentlich leichter als 1 mit CO reagiert, stellte sich die Frage, ob ein Zusammenhang mit der Metall-Metall-Bindungslänge besteht. Diese ist uns für 2 bekannt<sup>11)</sup>, und für 1 hatten wir einen deutlich kleineren Wert als für 2 geschätzt<sup>12)</sup>, was diesem vermuteten Zusammenhang entsprechen würde.



Eine Kristallstrukturbestimmung von 1 erschien uns daher aus zwei Gründen lohnend: Einmal sollte sie Material zu der Beziehung zwischen Metall-Metall-Bindungslänge und -Bindungsenergie liefern. Zum anderen sollte sie unsere Behauptung<sup>12)</sup> bestätigen, daß Metall-Metall-Bindungslängen in diesen Komplexen nicht so sehr von den verbrückenden Atomen als vielmehr von der Zahl und Anordnung der vorhandenen Liganden abhängen.

### Beschreibung der Struktur

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 9.090(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.804(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.593(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.0(1)^\circ$ . Gemessene und berechnete Dichte (für zwei Moleküle in der Elementarzelle) stimmten mit jeweils  $1.94 \text{ g/cm}^3$  überein. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren bis zu einem  $R$ -Wert von  $5.1\%$  verfeinert.



[C216/75.1]

FeCo(CO)<sub>7</sub>As(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Abb. 1. Molekülstruktur von 1

<sup>10)</sup> A. J. Poë und H. Vahrenkamp, unveröffentl.

<sup>11)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).

<sup>12)</sup> H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. **30b**, 814 (1975).

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Atomparameter, Atomabstände und Bindungswinkel von **1** angegeben. Da das Molekül auf einer Spiegelebene liegt, die die Atome Fe, Co, As und die Carbonylgruppen 13, 14 und 23 enthält, waren relativ wenige symmetrieeunabhängige Parameter zu bestimmen. Abb. 1 gibt eine Projektion des Moleküls senkrecht zur Fe–Co-Bindung und leicht geneigt zur Fe–As–Co-Ebene.

Tab. 1. Atomare Lageparameter von **1**

Atom	X	Y	Z	B
As	0,1183(2)	0,2500	0,2991(3)	a)
Co	0,3429(3)	0,2500	0,4850(4)	a)
Fe	0,2789(3)	0,2500	0,1111(4)	a)
C13	0,1399(27)	0,2500	-0,1108(33)	4,8(6)
O13	0,0443(22)	0,2500	-0,2536(26)	6,7(5)
C14	0,4623(33)	0,2500	0,0679(36)	5,8(6)
O14	0,5810(23)	0,2500	0,0466(26)	7,8(5)
C23	0,5605(29)	0,2500	0,5050(33)	5,6(6)
O23	0,6914(22)	0,2500	0,5214(25)	6,9(4)
C11	0,2912(18)	0,4145(16)	0,1463(21)	4,6(3)
O11	0,2909(14)	0,5197(13)	0,1624(16)	6,6(3)
C21	0,3510(16)	0,3884(15)	0,6008(20)	4,1(3)
O21	0,3429(13)	0,4739(12)	0,6898(16)	6,6(3)
Cl	-0,0217(18)	0,3867(16)	0,2820(22)	5,5(4)

a) die anisotropen Temperaturfaktoren  $B_{ij}$  sind:

As	2,6(1)	4,2(1)	3,4(1)	0,0	0,8(1)	0,0
Co	2,5(1)	3,5(2)	2,3(1)	0,0	0,7(1)	0,0
Fe	3,2(2)	4,2(2)	2,4(1)	0,0	1,2(1)	0,0

[C14/75, Tab. 1]

Tab. 2. Atomabstände in **1**

Abstand	Länge (Å)	Abstand	Länge (Å)
<b>1. Bindungslängen</b>		C21–O21	1,16(2)
As–Co	2,238(4)	C23–O23	1,16(3)
As–Fe	2,330(5)	<b>2. intramolekulare Kontaktabstände</b>	
Fe–Co	2,703(6)	As–C11	2,84(2)
As–C1	1,95(2)	As–C13	3,17(3)
Co–C21	1,76(2)	As–C14	3,00(1)
Co–C23	1,76(3)	C14–C23	3,16(4)
Fe–C11	1,80(2)	<b>3. einige intermolekulare Kontaktabstände</b>	
Fe–C13	1,77(2)	O21–(O11) <sup>a</sup>	3,16(2)
Fe–C14	1,80(3)	O23–(O13) <sup>a</sup>	3,14(3)
C11–O11	1,14(2)	O23–(O21) <sup>a</sup>	3,36(2)
C13–O13	1,16(3)		
C14–O14	1,14(4)		

[C14/75, Tab. 2 u. 3]

Tab. 3. Bindungswinkel in **1**

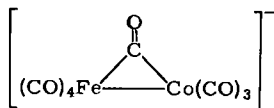
Winkel	Grad	Winkel	Grad
<b>1. um Argon</b>		As–Fe–C13	100,5(9)
Fe–As–Co	72,5(2)	As–Fe–C14	154,7(8)
Fe–As–C1	118,9(6)		
Co–As–C1	122,9(5)	Co–Fe–C11	81,9(5)
C1–As–C2	100,7(7)	Co–Fe–C13	152,7(9)
		Co–Fe–C14	102,5(8)
<b>2. um Kobalt</b>		C13–Fe–C11	97,8(5)
As–Co–Fe	55,3(1)	C13–Fe–C14	104,8(1,2)
As–Co–C21	96,6(4)	C11–Fe–C14	90,5(6)
As–Co–C23	147,6(8)	C11–Fe–C12	163,6(7)
Fe–Co–C21	119,0(5)		
Fe–Co–C23	92,3(8)	<b>4. um den C-Atomen</b>	
C21–Co–C23	100,2(6)	Co–C21–O21	174,4(1,5)
C21–Co–C22	116,9(8)	Co–C23–O23	178,9(2,3)
<b>3. um Eisen</b>		Fe–C11–O11	176,3(1,3)
As–Fe–Co	52,2(1)	Fe–C13–O13	177,5(2,6)
As–Fe–C11	86,1(6)	Fe–C14–O14	177,6(2,2)

Die Molekülstruktur von **1** zeigt Verwandtschaft mit der von **2**<sup>11)</sup>. Die bei **1** um eine geringere Zahl von Carbonylgruppen erlaubt jedoch eine veränderte Anordnung dieser Gruppen (s. u.). Als Folge davon läßt sich die Koordinationsgeometrie des Eisens (zum Unterschied von der in **2**) in **1** als tetragonal-pyramidal beschreiben. Dabei liegt das Eisenatom etwa 0.3 Å oberhalb der Basis, die von den vier Atomen As, O11, O12 und O14 gebildet wird. Die Basisatome bilden Winkel von 86–91° am Eisenatom, und mit dem Spitzenatom O13 schließen sie Winkel von 101 ± 4° ein.

Weniger ideal ist die Koordinationsgeometrie am Kobaltatom. Sie läßt sich – unter Vernachlässigung des Eisens – nur in erster Näherung als tetraedrisch bezeichnen, wobei die Winkel As–Co–C23 (147°) und As–Co–C21 (97°) die größte Abweichung zeigen. Eine gewisse Symmetrie ist hier insofern vorhanden, als sowohl die As–Co–C23-Ebene wie auch die C21–Co–C22-Ebene den gegenüberliegenden Winkel halbieren.

Die Tatsache, daß in diesem und ähnlichen Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindung<sup>11–16)</sup> die Metallatome keinen typischen Platz in der Koordinationssphäre des anderen Metallatoms einnehmen, ist nicht einleuchtend zu beschreiben. Ihre Deutung muß einer quantitativen MO-Behandlung vorbehalten bleiben. Eine Parallele zu dieser Erscheinung findet sich aber in der Nicht-Gerichtetheit der Bindung im metallischen Festkörper.

Die Verteilung der CO-Liganden um den Fe–As–Co-Kern von **1** ist systematisch verschieden von der in **2**. Während bei **2** jeweils vier CO-Gruppen an beiden Metallatomen eine pseudosymmetrische Molekülform ergeben, wobei von der Waals-Abstoßung vicinaler Carbonylgruppen zur Aufweitung der Metall-Metall-Bindung führt<sup>11,12)</sup>, ist in **1** mit nur sieben CO-Gruppen deren sterische Behinderung weitgehend aufgehoben. Das zeigt sich z. B. darin, daß der kürzeste intramolekulare C–C-Abstand zwischen C14 und C23 3.16 Å beträgt im Vergleich zu einem Wert von 2.90 Å in **2**. Es zeigt sich deutlicher darin, daß alle CO-Gruppen in **1** anders arrangiert sind als in **2**. Abb. 2, in die auch noch die Molekülform des verwandten Anions **5**<sup>17)</sup> aufgenommen ist, soll dies demonstrieren.



5

In der Abb. sind die in der Metall-Brückenatom-Ebene liegenden Metall-, Arsen- und Kohlenstoffatome sowie die anderen am Co gebundenen C-Atome der Komplexe **1**, **2** und **5** übereinandergezeichnet. Dabei gelten für **2** die gestrichelten, für **1** die ausgezogenen und für **5** die gepunkteten Linien. Man erkennt, daß beim Übergang von **2** nach **1** der Wegfall einer CO-Gruppe ein Hinüberücken des Brückenatoms As zum Kobaltatom bewirkt. Alle CO-Gruppen in der Ebene bewegen sich im gleichen Drehsinn, wobei insgesamt ihre gegenseitige Abstoßung vermindert wird. Beim Übergang von **1** nach **5** erlaubt die

<sup>13)</sup> L. R. Nassimbeni, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 909 (1971).

<sup>14)</sup> B. T. Kilbourn und R. H. B. Mais, Chem. Commun. 1968, 1507.

<sup>15)</sup> H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 63, 399 (1973).

<sup>16)</sup> J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A 1970, 1867.

<sup>17)</sup> H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson und R. Bau, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5285 (1974).

Verkleinerung des Brückenatoms eine weitere Bewegung aller CO-Gruppen in derselben Richtung. Insgesamt demonstriert dieser Vergleich, daß man hier nicht von typischen Koordinationsgeometrien sprechen kann, sondern daß die Optimierung der sterischen Verhältnisse die Anordnung der Carbonylliganden um den Moleküllern bestimmt.

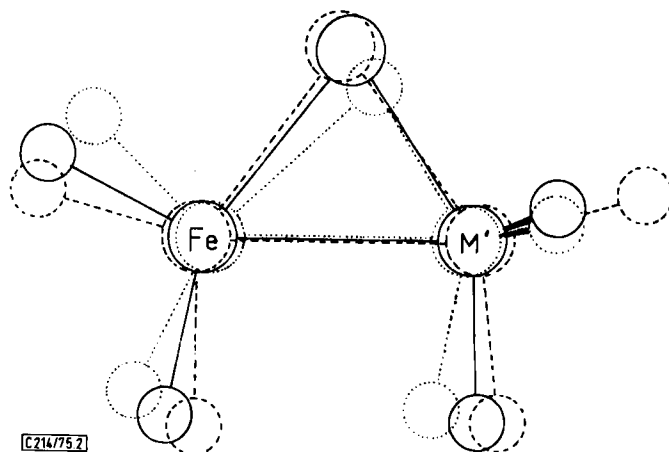


Abb. 2. Übereinanderzeichnung der Komplexe 1, 2 und 5 (Erläuterungen im Text)

Die im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen recht hohe Dichte von **1** findet ihre Erklärung in der sehr günstigen Packung der Moleküle im Kristall, die durch geeignete Verzahnung der CO-Gruppen bewirkt wird. So können sich in der kristallographischen Spiegelebene die Metallatome benachbarter Moleküle bis auf etwa 5 Å annähern, was nur 1 Å mehr als ihr van der Waals-Abstand ist. Und in der kristallographischen *b*-Richtung, in der die van der Waals-Dicke der Moleküle 7.7 bis 8.6 Å beträgt, folgen die Molekülschichten im Abstand von  $\frac{1}{2} = 5.4$  Å aufeinander.

### Die Metall-Metall-Bindung

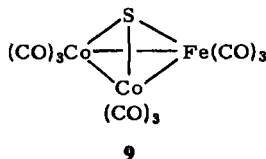
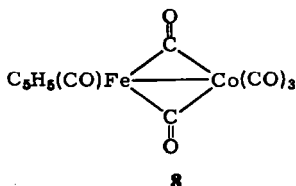
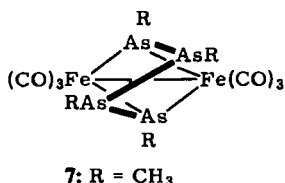
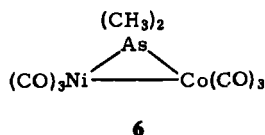
Die Verringerung der sterischen Spannung zwischen den Liganden im Komplex **1** im Vergleich zu **2** hat deutlichen Einfluß auf die Metall-Metall-Bindungslänge: Sie ist mit 2.70 Å in **1** um 0.15 Å kürzer als in **2**. Dies bestätigt unsere hierzu gemachte Vorhersage<sup>11, 12)</sup>.

Nicht beantwortet ist damit die Frage, ob der Metall-Metall-Abstand in **1** nunmehr vorwiegend durch die geometrischen Erfordernisse des Brückenatoms Arsen bestimmt ist. Dazu müßte ein Komplex mit noch geringerer Zahl von Carbonylliganden untersucht werden wie z. B. **6**, dessen Synthese uns aber noch nicht gelungen ist. Daß auch mit Arsen als Brückenatom noch kürzere Metall-Metall-Bindungen möglich sind, zeigt der Cyclo-tetraarsan-Abkömmling **7** mit Fe-Fe = 2.66 Å<sup>18)</sup>.

Die Aussage, daß Kobaltatome einen geringeren Radius haben als Manganatome, ist jedoch zur Interpretation der Metall-Metall-Abstände in **1** und **2** nicht geeignet. Denn

<sup>18)</sup> B. M. Gatehouse, Chem. Commun. 1969, 948.

abgesehen davon, daß diese Radien schwierig zu schätzen sind, liefern die Schätzwerte<sup>19-21)</sup> wesentlich kürzere zu erwartende Metall-Metall-Abstände, als sie in **1** und **2** beobachtet werden. Dementsprechend findet man auch mit weniger raumbeanspruchenden Brückenliganden als der Dimethylarsen-Gruppe noch kürzere Eisen-Kobalt-Abstände als in **1**. Beispiele dafür sind das schon erwähnte Anion **5** mit Fe-Co = 2.59 Å sowie die Neutralkomplexe **8**<sup>22)</sup> und **9**<sup>23)</sup> mit Fe-Co = 2.55 Å.



Eisen-Kobalt-Komplexe ohne sterische Spannung und ohne Brückenliganden sind unseres Wissens noch nicht kristallographisch untersucht worden. Die angeführten Vergleiche lassen jedoch den Schluß zu, daß auch in **1** die räumlichen Ansprüche der Liganden die Metall-Metall-Bindung beeinflussen.

### Die Metall-Arsen-Bindungen

Im Gegensatz zu den anderen Komplexen mit einfacher Phosphor- oder Arsenbrücke<sup>11, 12, 15, 24)</sup> liegt in **1** das Brückenatom Arsen nicht gleich weit von den beiden Metallatomen entfernt, sondern näher beim Kobalt. Dies findet seinen Ausdruck in den um 0.09 Å verschiedenen Metall-Arsen-Bindungslängen und dem um 3° kleineren Dreieckswinkel am Eisen. Ein Grund dafür wird in der offeneren Ligandanordnung am Kobalt liegen, die ein Heranrücken des Arsenatoms ermöglicht.

Eine vergleichende Betrachtung von **1** und **2** mit anderen Komplexen mit Metall-Arsen-Bindungen erlaubt jedoch eine detailliertere Diskussion. Es zeigt sich nämlich, daß die Eisen-Arsen-Abstände in **1** (2.33 Å) und **2** (2.36 Å) im Bereich der meisten bekannten Eisen-Arsen-Abstände<sup>25-29)</sup> liegen. Die Abstände Co-As in **1** (2.24 Å) und Mn-As in

<sup>19)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 104, 449 (1971).

<sup>20)</sup> L. F. Dahl, E. Rodulfo de Gil und R. D. Feltham, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1653 (1969).

<sup>21)</sup> F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 13.

<sup>22)</sup> I. L. C. Campbell und F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 23.

<sup>23)</sup> D. L. Stevenson, C. H. Wei und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6027 (1971).

<sup>24)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 107, 3867 (1974).

<sup>25)</sup> F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2563.

<sup>26)</sup> J. J. Legendre, C. Girard und M. Huber, Bull. Soc. Chim. France 1971, 1998.

<sup>27)</sup> P. J. Roberts, B. R. Penfold und J. Trotter, Inorg. Chem. 9, 2137 (1970).

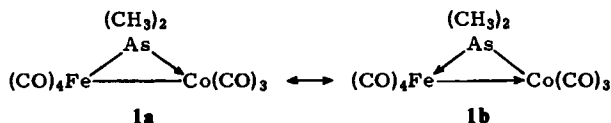
<sup>28)</sup> F. W. B. Einstein, A. M. Pilotti und R. Restivo, Inorg. Chem. 10, 1947 (1971).

<sup>29)</sup> L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski und D. W. McBride, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 307.

2 (2.35 Å) sind dagegen deutlich kürzer als bisher bekannte Co–As.<sup>30–35)</sup> und Mn–As-Bindungslängen<sup>36–41)</sup>.

Hierfür lassen sich bei 2 sterische Gründe anführen. Demnach wird im pseudosymmetrischen 2<sup>11)</sup> das Arsenatom durch die Carbonylliganden in die Mittellage gezwungen, wodurch die Fe–As-Bindung etwas über ihren normalen Wert gedehnt und die Mn–As-Bindung analog etwas verkürzt wird. Die überdurchschnittliche Verkürzung von Co–As in 1 ist so aber nicht zu erklären.

Sie könnte ihre Erklärung in der Valenzbindungsschreibweise der Komplexe 1 und 2 finden. Diese erlaubt nämlich für 1 die beiden Grenzstrukturen 1a und 1b. Falls eine davon den wirklichen Bindungszustand besser beschreibt, dann ist eine der Metall-Arsen-Bindungen vorwiegend eine Donator-Akzeptor-Bindung.



Dabei würde die Formulierung 1b der Synthese<sup>5)</sup> und Reaktivität<sup>8)</sup> dieser Komplexe besser entsprechen. Die an 1 und 2 bestimmten Bindungslängen lassen nun den Schluß zu, daß die Kristallographie möglicherweise zwischen den verschiedenen Metall-Arsen-Bindungen unterscheiden kann. Welche der beiden Metall-Arsen-Bindungen in diesen Komplexen dabei die dative Bindung ist, ist so allerdings nicht festzustellen. Eine Untermauerung dieser Spekulation kann nur eine quantitative Bindungstheorie geben. Allerdings würde die Strukturbestimmung eines Komplexes wie 6 zur Klärung beitragen. In diesem Komplex, bei dem Häufung von Carbonylgruppen keine Rolle mehr spielt, sollte auf Grund der sterischen Verhältnisse das Arsenatom eine genaue Mittellage einnehmen, auf Grund der hier entwickelten Bindungsbetrachtung aber wiederum zum Kobaltatom hin verschoben sein. Wir sind um die Synthese eines solchen Komplexes bemüht.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für Unterstützung bei dieser Arbeit.

<sup>30)</sup> F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 2568.

<sup>31)</sup> J. P. Crow, W. R. Cullen, W. Harrison und J. Trotter, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6339 (1970).

<sup>32)</sup> A. S. Foust, M. S. Foster und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5633 (1969).

<sup>33)</sup> F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3359.

<sup>34)</sup> F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, *Inorg. Chem.* 11, 395 (1972).

<sup>35)</sup> W. Harrison und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1607.

<sup>36)</sup> L. Y. Chan und F. W. B. Einstein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 111.

<sup>37)</sup> C. A. Bear und J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 673.

<sup>38)</sup> E. W. Abel, I. W. Nowell, A. G. Modinos und C. Towers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 258.

<sup>39)</sup> M. Laing, T. Ashworth, P. Sommerville, E. Singleton und R. Reimann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 1251.

<sup>40)</sup> F. W. B. Einstein und J. S. Field, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 172.

<sup>41)</sup> F. W. B. Einstein und A. C. MacGregor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 783.

## Experimenteller Teil

Kristalle von  $1^{51}$  wurden durch eintägige Sublimation bei  $50^{\circ}\text{C}$  im evakuierten Glasröhrchen gewonnen. Von einem Kristall der Größe  $0.17 \times 0.15 \times 0.32$  mm wurden fotografisch Gitterkonstanten und Raumgruppe bestimmt. Dann wurden auf einem Nonius CAD4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis zu einem  $\Theta$ -Wert von  $23^{\circ}$  Intensitäten vermessen. Dabei fielen 602 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  an. Sie wurden einer Absorptionskorrektur ( $\mu = 47.1 \text{ cm}^{-1}$ ) unterworfen und mit Hilfe einer Korrekturfunktion für den langsamen Zerfall des Kristalls auf eine gemeinsame Skala gebracht. Nachdem die statistische Analyse aller unabhängigen Reflexe große Wahrscheinlichkeit für Zentrosymmetrie ergeben hatte, wurden die weiteren Berechnungen mit den 602 Reflexen unter der Annahme der Raumgruppe  $P2_1/m$  durchgeführt.

Die aus der Patterson-Synthese ermittelten Lagen der Schweratome ergaben in einer Fourier-Synthese die Lagen aller leichten Atome. Die Vollmatrix-Verfeinerung konvergierte bei einem konventionellen  $R$ -Wert von 5.1%. Die Extrema der abschließenden Differenz-Fouriersynthese lagen bei  $+0.8$  und  $-0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Die Strukturfaktorliste ist bei den Autoren erhältlich.

[214/75]