

## Präparative, spektroskopische und kristallographische Untersuchungen an Phosphinato-Komplexen des Rheniums mit zweizähligen Stickstoff-Liganden

Ekkehard Lindner\*, Sadek Trad und Sigurd Hoehne

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 9. Mai 1979

Aus  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_n$  (**1a, b**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**b**)] und 1,2-Ethandiamin (en) erhält man bei  $110^\circ\text{C}$  die ionogenen Verbindungen  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{en-}N,N')(\text{en-}N)][\text{O}_2\text{PR}_2]$  (**2a, b**) und bei  $20^\circ\text{C}$  die Phosphinato-*O, O'*-Komplexe  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(\text{en-}N)]_n$  (**3a, b**). Aufgrund der Massenspektren liegt **3a** dimer ( $n = 2$ ) und **3b** oligomer ( $n > 2$ ) vor. Durch Addition von 2,2'-Bipyridin (bpy) an **1a, b** bilden sich die monomeren Phosphinato-*O*-Komplexe  $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ORe}(\text{CO})_3\text{bpy}]$  (**4a, b**). Die Schwingungsspektren entsprechen einer zweizähligen [**3a, b**] bzw. einzähligen [**4a, b**] Verknüpfung der Phosphinat-Liganden an die Rheniumatome. **2b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 8$ .

### Preparative, Spectroscopic, and Crystallographic Investigations on Phosphinato Complexes of Rhenium with Bidentate Nitrogen Ligands

The ionogenic compounds  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{en-}N,N')(\text{en-}N)][\text{O}_2\text{PR}_2]$  (**2a, b**) and the phosphinato-*O, O'* complexes  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(\text{en-}N)]_n$  (**3a, b**) are obtained from  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_n$  (**1a, b**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**b**)] and 1,2-ethanediamine at  $110^\circ\text{C}$  and  $20^\circ\text{C}$  respectively. On the basis of the mass spectra **3a** is dimeric ( $n = 2$ ) and **3b** oligomeric ( $n > 2$ ). The monomeric phosphinato-*O* complexes  $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ORe}(\text{CO})_3\text{bpy}]$  (**4a, b**) are formed by addition of 2,2'-bipyridine (bpy) to **1a, b**. The vibrational spectra are in agreement with a bidentate [**3a, b**] and a unidentate [**4a, b**] linkage respectively of the phosphinate ligands to the rhenium atoms. **2b** crystallizes monoclinic in the space group  $P2_1/c$  with  $Z = 8$ .

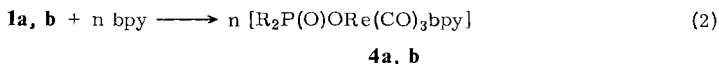
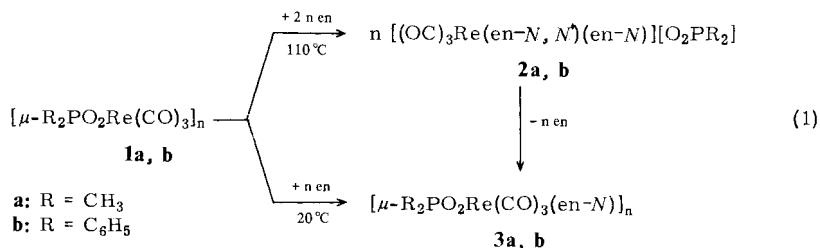
Nach einer Kristallstrukturbestimmung sind in  $[\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_4]_2$  die beiden Rheniumatome über zwei zweizählig verbrückende  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2^-$ -Anionen zu einem nichtebenen zentrosymmetrischen Achtring verknüpft<sup>1)</sup>.  $[\mu\text{-(CH}_3)_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_4]_2$  besitzt wahrscheinlich den gleichen Aufbau<sup>1)</sup>. Ersetzt man in beiden Verbindungen je eine CO-Gruppe durch einen einzähligen sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Liganden bzw. ein tertiäres Phosphan, so bleibt beim Dimethyl-Derivat die dimere Struktur erhalten, während die Diphenyl-Spezies Oligomere bilden, in denen die Koordinationszentren über  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2^-$ -Reste miteinander verbunden sind<sup>2)</sup>.

In Fortsetzung früherer Arbeiten<sup>3-9)</sup> wurde nun auch das Verhalten von Phosphinato-Komplexen gegenüber zweizähligen Liganden untersucht. Ziel war die Beantwortung der Frage, ob bei der Addition von 1,2-Ethandiamin (en) und 2,2'-Bipyridin (bpy) an die „ligandenfreien“ Komplexe  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_n$  (**1a, b**)<sup>1)</sup> eine Umorientierung in der Bindung der  $\text{R}_2\text{PO}_2^-$ -Gruppen an die Rheniumatome stattfindet. Grundsätzlich zu erwarten sind monomere, dimere, oligomere oder ionogene Ver-

bindungen mit einzähnigen<sup>10)</sup> oder zweizähnig chelatbildenden bzw. verbrückenden<sup>1)</sup> oder nicht koordinierten<sup>2)</sup> Phosphinat-Liganden. Im Gegensatz zu Dithio- und Thiophosphinato- und den damit vergleichbaren Carboxylato-Komplexen<sup>7,11,12)</sup> sind monomere Chelat-Komplexe mit  $R_2PO_2^-$ -Liganden bislang unbekannt.

## Resultate und Diskussion

Die Reaktion zwischen  $[\mu-R_2PO_2Re(CO)_3]_n$  (**1a, b**) und 1,2-Ethandiamin ist temperaturabhängig. Bei 110°C erhält man in Ether die farblosen, kristallinen, mit  $[(OC)_3Re(NH_3)_3][O_2PR_2]^{2)}$  vergleichbaren Komplexe **2a, b**, die sich in Wasser und Methanol gut lösen und hierin die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten zeigen. Schon nach wenigen Tagen wird pro Rheniumatom ein en-Ligand unter Bildung von  $[\mu-R_2PO_2Re(CO)_3(en-N)]_n$  (**3a, b**) abgespalten. **3a, b** gewinnt man jedoch besser durch Addition von en an **1a, b** bei 20°C in Chloroform oder Ether.



Die farblosen, amorphen Methyl- und Phenylverbindungen **3a, b** lösen sich auch in polaren Solventien nur gering. Die dimere (**3a**) bzw. oligomere (**3b**) Natur der Komplexe  $[\mu-R_2PO_2Re(CO)_3(en-N)]_n$  (**3a, b**) wird durch die Massenspektren belegt. Erstere zeigen als Peaks mit höchster Masse nur dimere, letztere dagegen trimere rheniumhaltige Fragmente (vgl. Tab. 1). Infolge der geringen Flüchtigkeit von **3a, b** erscheinen meist nur en-freie Bruchstücke. Bezüglich ihrer Molekülgröße verhalten sich **3a, b** wie die entsprechenden Verbindungen  $[\mu-R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$  ( $R = CH_3$ ;  $n = 2$ ;  $R = C_6H_5$ ;  $n > 2$ ;  $L =$  einzähniger Ligand<sup>2)</sup>).

Stöchiometrische Mengen 2,2'-Bipyridin werden von **1a, b** bei 100 bzw. 20°C in Ether aufgenommen [Gl. (2)]. Die dabei gebildeten, in polaren Solventien (**4a** unter Zersetzung) löslichen, intensiv gelben Verbindungen  $[R_2P(O)ORe(CO)_3\text{bpy}]$  (**4a, b**) sind wie  $[R_2P(O)ORe(CO)_3\text{diphos}]^{10)}$  monomer und thermisch recht stabil.

In den IR- und Raman-Spektren von **2, 3a, b** beobachtet man zwischen 3400 und 3300 sowie 3250 und 3050  $cm^{-1}$  mehrere Banden, die auf  $NH_2$ -Valenzschwingungen unterschiedlich gebundener 1,2-Ethandiamin-Liganden zurückzuführen sind. Den Schwingungen einer nichtkoordinierten  $NH_2$ -Gruppe von en entsprechen die höherfrequenten Maxima (vgl. Tab. 2). Die merklich langwellig verschobenen  $PO_2^{-1,13)}$  und  $NH_2$ -Valenzschwingungen, letztere gehören zu koordinierten  $NH_2$ -Resten von en und fallen bei **2, 3b** zum Teil bereits in den Bereich aromatischer  $\nu(C-H)$ , lassen auf  $N-H \cdots O-P$ -Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

Tab. 1. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(\text{en-N})]_n$  (**3a**, **b**).  
 Temperatur der Ionenquelle 200 °C; Elektronenenergie 70 eV  
 ( $I$  = relative Intensität bezogen auf den stärksten Peak mit  $I = 100\%$ )

$m/e$	$I$ (%)	Zuordnung $M = [(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{en}]_2$
666/668/670	1	$[\text{M} - 2 \text{ en} - \text{CO} - 2 \text{ CH}_3]^+$
638/640/642	1	$[\text{M} - 2 \text{ en} - 2 \text{ CO} - 2 \text{ CH}_3]^+$
610/612/614	1	$[\text{M} - 2 \text{ en} - 3 \text{ CO} - 2 \text{ CH}_3]^+$
582/584/586	1	$[\text{M} - 2 \text{ en} - 4 \text{ CO} - 2 \text{ CH}_3]^+$
422/424	84	$[\text{M}/2]^+$
394/396	68	$[\text{M}/2 - \text{CO}]^+$
366/368	86	$[\text{M}/2 - 2 \text{ CO}]^+$
362/364	16	$[\text{M}/2 - \text{en}]^+$
338/340	100	$[\text{M}/2 - 3 \text{ CO}]^+$

$m/e$	$I$ (%)	Zuordnung $M = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{en}]_n$
1458/1460/1462/1464	37	$[(\text{M}/n - \text{en})_3]^+$
1430/1432/1434/1436	4	$[(\text{M}/n - \text{en})_3 - \text{CO}]^+$
1206/1208/1210/1212	30	$[(\text{M}/n - \text{en})_3 - 9 \text{ CO}]^+$
972/974/976	13	$[(\text{M}/n - \text{en})_2]^+$
916/918/920	51	$[(\text{M}/n - \text{en})_2 - 2 \text{ CO}]^+$
804/806/808	60	$[(\text{M}/n - \text{en})_2 - 6 \text{ CO}]^+$
486/488	75	$[\text{M}/n - \text{en}]^+$
458/460	25	$[\text{M}/n - \text{en} - \text{CO}]^+$
402/404	100	$[\text{M}/n - \text{en} - 3 \text{ CO}]^+$

Im 5- $\mu$ -Bereich zeigen die IR-Spektren von **2–4a**, **b** zwei (**2a**, **b** in Methanol, lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie) bzw. drei (**3a**, **b** in KBr, **4a**, **b** in  $\text{CHCl}_3$ ) CO-Absorptionen, welche auf faciale Anordnung der CO-Liganden hinweisen.

Aus einem Vergleich von Lage und Frequenzdifferenz der P–O-Banden in den Spektren von  $\text{R}_2\text{PO}_2^-$  und **3**, **4a**, **b** erkennt man, daß die Phosphinat-Liganden in **3a**, **b** zweizählig verbrückend ( $O, O'$ )<sup>2)</sup> und in **4a**, **b** nur einzählig (Phosphinato- $O$ ) fungieren (vgl. Abb. 1). Speziell bei den Diphenylphosphinato-Komplexen **3**, **4b** findet man auch ebene C–H-Deformationsschwingungen,  $\beta(\text{C} - \text{H})$ , und substituentenabhängige Schwingungen der  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung. Als Zuordnungshilfe dienen, neben den unterschiedlichen Intensitäten von  $\nu_{\text{as}}$ - und  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$  bzw.  $\nu(\text{P} = \text{O})$  und  $\nu(\text{P} - \text{O})$  in den IR- und Raman-Spektren, die bekannten Schwingungsspektren von monohalogenierten Benzolderivaten<sup>14)</sup>, insbesondere Chlorbenzol und von Phosphor-Phenyl-Verbindungen<sup>15)</sup>, da Chlor und Phosphor vergleichbare Massen besitzen.

Tab. 2. Einige Grundschwingungen in den IR- (4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$  in KBr, 600 – 300  $\text{cm}^{-1}$  in Polyethylen) und Raman-Spektren (Festkörper) der Komplexe  $[(\text{OC})_2\text{Re}(\text{en}-\text{N})(\text{en}-\text{N})][\text{O}_2\text{PR}_2]$  (2a, b),  $[\mu\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_2(\text{en}-\text{N})]_n$  (3a, b) und  $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ORe}(\text{CO})_2\text{ppy}]$  (4a, b) [R =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (a),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (b)]

2a		2b		3a <sup>a</sup>		3b		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3405 ss	3396 ss	3355 m	3354 ss	3365 sch	3354 ss	3350 s	3354 ss	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ (frei)
	3370 ss						3336 ss	
3350 ss	3338 s	3222 s	3313 s	3315 ss	3330 sss	3330 sss	3322 ss – s	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_2$ (frei)
	3302 ss							
3160 sch	3093 m	3180 sch	3222 ss	3225 s	3210 m	3210 m	3264 ss	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (geb.)
3070 st		3140 sch	3179 ss	3110 m	3150 sch	3150 sch	3228 sss	+ $\nu(\text{C}-\text{H})$
		3080 st	3055 sst		3090 m	3090 m	3181 ss	
					3070 sch	3070 sch	3146 ss	
							3056 sst	
2030 m <sup>b</sup>	2013 m – st	2030 m <sup>b</sup> )	2011 m	2018 st	2020 st	2020 st	2012 m	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1912 sst	1908 st	1910 sst	1892 m – st	1878 sst	1900 sst	1900 sst	1885 st	
	1903 sch		1889 m – st	1825 sst	1890 sch	1890 sch	1862 st	
	1877 m – st		1884 st					
			1863 m					
1135 st	1124 sch	1186 st	1178 s	1148 st				$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
								$\beta(\text{C}-\text{H})$ (a)
		1175 sch	1157 s		1165 m – st	1165 m – st	1181 s	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (c)
		1158 sch	1125 m		1128 st	1128 st	1157 s – m <sup>c</sup> )	$\nu_1[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (q)
		1125 st	1065 sch		1070 s	1070 s	1128 m	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (d)
		1065 sch					1070 sss	
		1058 m	1057 ss		1055 s – m	1055 s – m		$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
1045 st	1049 m	1039 m – st	1040 sch	1045 st	1039 m	1039 m	1041 s	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (b)
		1021 m – st	1028 s		1019 m – st	1019 m – st	1029 s	Ring (p)
		1001 s	1000 sst		999 m	999 m	1000 sst	

2 a		2 b		3 a <sup>a)</sup>		3 b		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	Raman	$\nu(\text{ReN}) + \text{Def.}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2^-$ $\delta(\text{ReCO})$
570 m	516 st	560 st		535 m	562 m-st	535 st <sup>d)</sup>		
539 m	512 sch	543 sch		523 m	538 m-st <sup>e)</sup>	513 m-st		
527 m	498 sch	536 m-st	528 st	510 ss	534 sch			
506 s		519 sch	519 st	499 sch	519 s			
		508 sch	504 sch	487 m	507 ss			
				476 m-st	500 sch			$\nu(\text{ReO}_2) + \nu(\text{ReN})$
466 st	467 s	471 s		465 sch	461 ss			
430 st		460 s		430 m				$\nu(\text{ReN}_2)$
4 a <sup>b)</sup>		4 b		Zuordnung				
IR	Raman	IR	Raman					
2027 sst <sup>e)</sup>	2026 sst <sup>e)</sup>	2026 sst <sup>e)</sup>	2018 m	$\nu(\text{C}-\text{O})$				
1930 sst	1927 sst	1927 sst	1919 st-ss					
1901 sst	1901 sst	1901 sst	1891 st	$\nu(\text{P}=\text{O})$				
1187 st	1206 m	1206 m		$\beta(\text{C}-\text{H})$ (a)				
	1175 s	1175 s	1181 s	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (c)				
	1157 s	1157 s	1163 s	$\nu_1[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (q)				
	1121 m-st	1121 m-st	1122 s	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (d)				
	1069 s	1069 s	1071 ss	$\nu(\text{P}-\text{O}) + \beta(\text{C}-\text{H})$ (b)				
1035 st	1016 m-st	1016 m-st	1017 ss	Ring (p)				
	997 m	997 m	1001 m	$\delta(\text{ReCO})$				
	552 m	552 m	541 s					
	537 m	537 m						
	513 ss	513 ss	515 st					
	501 ss	501 ss	503 m					
	587 s-m	587 s-m	494 m	$\nu(\text{ReO})$				
	301 s	301 s		$\nu(\text{ReN}_2)$				

a) Zersetzt sich im Laser-Strahl. - b) In  $\text{CH}_3\text{OH}$ . - c) In  $\text{CH}_3\text{OH}$ . - d)  $\nu(\text{ReN})$ . - e) In  $\text{CHCl}_3$ .

Während  $\nu(\text{ReN})$  und  $\nu(\text{ReN}_2)$  von **2**, **3a**, **b** in dem für 1,2-Ethandiamin-Komplexe üblichen Bereich<sup>16–18)</sup> zwischen 570 und 400  $\text{cm}^{-1}$  und damit zusammen mit Deformationsschwingungen der  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2^-$ - und  $\text{ReCO}$ -Gruppierungen und im Falle von **3a**, **b** auch mit  $\nu(\text{ReO}_2)$  auftreten, hängt die Lage von  $\nu(\text{ReN}_2)$  bei 2,2'-Bipyridin-Komplexen ganz allgemein von der Elektronenkonfiguration des zentralen Metallatoms ab<sup>19)</sup>. Alle [(pseudo)oktaedrischen] Komplexe mit vollständig oder teilweise gefüllten bindenden  $t_{2g}$ - und leeren, lockernden  $e_g$ -Orbitalen haben  $\text{M}-\text{N}$ -Valenzschwingungen zwischen 390 und 300  $\text{cm}^{-1}$ . Bei solchen mit vollständig oder teilweise gefüllten  $e_g$ -Orbitalen liegt  $\nu(\text{MN}_2)$  im Bereich von 290 bis 180  $\text{cm}^{-1}$ . In Übereinstimmung mit der in **4b** vorliegenden  $d^6$ -low spin-Konfiguration für das Rhenium findet man für  $\nu(\text{ReN}_2)$  im IR-Spektrum eine schwache Absorption bei 301  $\text{cm}^{-1}$ .

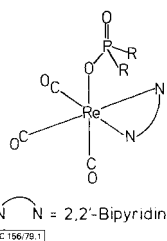


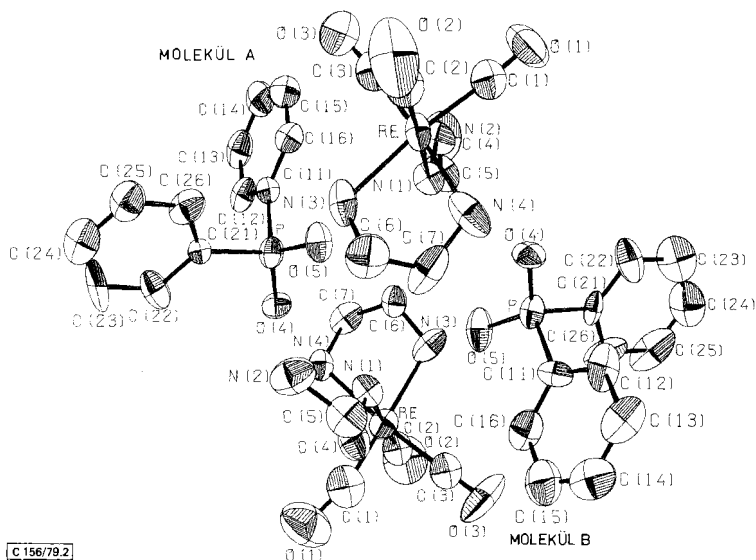
Abb. 1. Strukturmodell der Komplexe  $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ORe}(\text{CO})_3\text{bpy}]$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**4a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**4b**)]

## Diskussion der Struktur von **2b**

Eine asymmetrische Einheit besteht aus zwei Ionenpaaren **A** und **B** des Typs  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{en}-N,N')(\text{en}-N)][\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  (**2b**) (vgl. Abb. 2). Die Kationen enthalten je einen zwei- und einzähnig gebundenen 1,2-Ethandiamin-Liganden. Nachdem die Abstände zwischen den an das Rhenium gebundenen Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen der  $\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$ -Anionen mit durchschnittlich 287 pm (vgl. Tab. 3) etwas kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien (290  $\text{pm}^{20)$ , ist die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen nicht auszuschließen, zumal hierfür auch die IR- und Raman-Spektren sprechen. Der kleinste eindeutig nicht wasserstoffbrückenbildende Abstand  $\text{N}(2)(\text{Molekül B}) \dots \text{O}(5)(\text{Molekül A})$  ist mit 329 pm merklich größer. In den Phosphaten  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4^{21)}$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{22)}$  wurden  $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}-\text{P}$ -Brücken exakt nachgewiesen und ganz ähnliche  $\text{N} \dots \text{O}$ -Abstände gefunden. In beiden Fällen beträgt der kürzeste Abstand derjenigen  $\text{N} \dots \text{O}$ -Anordnung, welche an keiner Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, ca. 320 pm.

Die in den Kationen von **A** und **B** vorliegenden Chelatringe bevorzugen Twist-Konformation. Infolge des bemerkenswert kleinen  $\text{N}(3)-\text{Re}-\text{N}(4)$ -Winkels (vgl. Tab. 3) liegen die Atome C(6) und C(7) etwa 30 pm auf verschiedenen Seiten außerhalb der durch die Atome N(3), Re und N(4) gebildeten Ebene.

Alle  $\text{Re}-\text{N}$ -Bindungen sind länger als die Summe der Kovalenzradien (198  $\text{pm}^{23,24)}$ , innerhalb der Chelatringe jedoch etwas kürzer als diejenigen zu den einzähnig gebundenen en-Liganden.



C 156/79.2

Abb. 2. ORTEP-Bild der beiden Ionenpaare  $[(OC)_2Re(en-N,N')(en-N)][O_2P(C_6H_5)_2]$  (**2b**), **A** und **B**. Die Blickrichtung ist von der *a*-Achse aus um  $10^\circ$  in der *ab*- und um  $90^\circ$  in der *ac*-Ebene gedreht. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 3. Einige Atomabstände [pm] und Winkel [Grad]. Die Werte in Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Abstand im					
Atome	Molekül A	Molekül B	Atome	Abstand	
Re-N (1)	224 (2)	226 (2)	O (4B) .. N (1A)	285	
Re-N (3)	224 (2)	221 (2)	O (5A) .. N (1A)	289	
Re-N (4)	215 (3)	217 (2)	O (5A) .. N (3A)	280	
P-O (4)	149 (2)	149 (2)	O (4B) .. N (4A)	281	
P-O (5)	150 (2)	150 (2)	O (4A) .. N (1B)	296	
P-C (11)	183 (2)	182 (2)	O (5B) .. N (1B)	297	
P-C (21)	183 (2)	184 (3)	O (5B) .. N (3B)	289	
			O (4A) .. N (4B)	279	

Winkel					
Winkel	Molekül A	Molekül B	Winkel	Molekül A	Molekül B
N (3) - Re - N (1)	86,5 (7)	84,3 (7)	C (3) - Re - N (3)	100,0 (11)	97,8 (11)
N (4) - Re - N (1)	80,6 (8)	84,6 (7)	C (3) - Re - N (4)	174,9 (13)	174,3 (11)
N (4) - Re - N (3)	76,2 (8)	77,1 (7)	C (3) - Re - C (1)	87,0 (14)	83,5 (15)
C (1) - Re - N (1)	92,6 (12)	94,7 (15)	C (3) - Re - C (2)	82,8 (15)	86,2 (14)
C (1) - Re - N (3)	173,0 (11)	178,4 (13)	O (5) - P - O (4)	116,0 (10)	117,6 (10)
C (1) - Re - N (4)	96,8 (11)	101,6 (13)	C (11) - P - O (4)	111,1 (10)	109,1 (11)
C (2) - Re - N (1)	178,1 (10)	178,6 (10)	C (11) - P - O (5)	108,4 (9)	109,0 (10)
C (2) - Re - N (3)	92,2 (10)	94,4 (10)	C (21) - P - O (4)	109,5 (8)	108,1 (9)
C (2) - Re - N (4)	100,5 (12)	94,5 (11)	C (21) - P - O (5)	108,8 (9)	109,7 (11)
C (2) - Re - C (1)	88,8 (14)	86,6 (16)	C (21) - P - C (11)	102,2 (8)	102,2 (9)
C (3) - Re - N (1)	96,0 (13)	92,6 (11)			

C 156/79.Tab.3

Die innerhalb der Standardabweichungen gleich langen P – O-Bindungen von **A** und **B** liegen mit ca. 149 pm zwischen einer Einfach- und Doppelbindung<sup>25–29</sup>). In den Kationen von **A** und **B** besitzen die von je drei CO-Molekülen und Stickstoffatomen umgebenen Rheniumatome annähernd C<sub>3v</sub>-Lokalsymmetrie. Viele solcher Komplexe mit facialer Anordnung der Liganden sind entlang der dreizähligen Achse gestreckt, entsprechend einer Aufweitung der 90°-Winkel zwischen gleichen und einer Verengung derselben zwischen verschiedenen Liganden<sup>30,31</sup>). Auch in **2b** findet man in dieser Weise verzerrte Koordinationspolyeder am Rhenium (vgl. Tab. 3). Wie in ähnlichen Komplexen<sup>2</sup>) sind die O – P – O-Winkel in den Anionen von **A** und **B** auf Kosten der C – P – C-Winkel vergrößert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft und der DEGUSSA sind wir für die Überlassung von Triphenylphosphan bzw. Rhenium dankbar.

## Experimenteller Teil

Die Verbindungen [(OC)<sub>3</sub>Re(en-*N,N'*)(en-*N*)](O<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>) (**2a, b**) und [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)ORE(CO)<sub>3</sub>bpy] (**4a**) wurden in dickwandigen (2 mm) Einschlußrohren dargestellt. Alle übrigen Umsetzungen wurden in Schlenk-Gefäßen unter getrockneter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in N<sub>2</sub>-gesättigten und getrockneten (Natrium, LiAlH<sub>4</sub>, Molekularsieb) Lösungsmitteln ausgeführt. IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 114c der Fa. Bruker. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon-Laser; Erregerlinie 514.5 nm; Energie 80 – 300 mW. Coherent Radiation Krypton-Laser; Erregerlinie 647.1 nm; Energie 160 – 300 mW). – Massenspektren: MS 9 AEI Scientific Apparatus und Varian MAT 711 A. – <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4b**: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Leitfähigkeiten: Universal-Digitalmeter DIGI 610 mit LF 610 E der Fa. WTW, Weilheim. – Kristallstruktur von **2b**: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung).

### I. Darstellung der ionogenen Komplexe [(OC)<sub>3</sub>Re(en-*N,N'*)(en-*N*)](O<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>) (**2**)

1. *Tricarbonyl(1,2-ethandiamin-*N,N'*)1,2-ethandiamin-*N*-rhenium(I)-dimethylphosphinat (2a)*: 507 mg (1.38/n mmol) **1a** werden im Einschlußrohr in 40 ml Ether suspendiert und mit 0.8 ml (19.4 mmol) en 24 h bei 110 °C umgesetzt. Dabei bildet sich die feinkristalline Verbindung **2a**, welche abfiltriert (D3), dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet wird. Ausb. 619 mg (92%). – Zers.-P. 241 °C. – Leitfähigkeit (Methanol, 20 °C):  $V = 1000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\mu = 52.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ . – IR (fest/KBr): 2018 st, 1904 st, 1878 sst, 1870 cm<sup>-1</sup> sch (CO). – MS (70 eV):  $m/e = 422/424$  (82%, M – en); 338/340 (100%, M – en – 3CO); 308/310 (25%, M – en – 3CO – en/2); 278/280 (10%, M – 2en – 3CO).

C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>PRE (483.5) Ber. C 22.35 H 4.58 N 11.58 P 6.40

Gef. C 22.35 H 4.45 N 10.91 P 6.30

2. *Tricarbonyl(1,2-ethandiamin-*N,N'*)1,2-ethandiamin-*N*-rhenium(I)-diphenylphosphinat (2b)*: Entsprechend 1. setzt man 613 mg (1.25/n mmol) **1b** mit 0.8 ml (19.4 mmol) en um. Nach dem Filtrieren (D3) wird der grobkristalline Niederschlag dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Ausb. 716 mg (94%). – Zers.-P. 258 °C. – Leitfähigkeit (Methanol, 20 °C):  $V = 1160.3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\mu = 39.68 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ . – IR (fest/KBr): 2018 st, 1916 st, 1906 st, 1889 sst, 1873 cm<sup>-1</sup> st (CO). – MS (70 eV):  $m/e = 546/548$  (80%, M – en); 462/464



(100%, M – en – 3 CO); 432/434 (20%, M – en – 3 CO – en/2); 402/404 (8%, M – 2en – 3 CO).

$C_{19}H_{26}N_4O_5PRe$  (607.6) Ber. C 37.56 H 4.30 N 9.22 O 13.16 P 5.09  
Gef. C 37.56 H 4.27 N 10.47 O 12.23 P 5.35

## II. Darstellung der Phosphinato-*O,O'*-Komplexe $[\mu-R_2PO_2Re(CO)_3(en-N)]_n$ (3)

1. *Bis*[tricarbonyl(1,2-ethandiamin-*N*) $\mu$ -dimethylphosphinato-*O,O'*-rhenium(I)] (3a): 320 mg (0.88/n mmol) **1a** werden in 40 ml Ether suspendiert und unter Rühren 3 h bei 20°C mit 0.5 ml (12.1 mmol) en umgesetzt. Danach filtriert man den farblosen Niederschlag (D3), wäscht ihn dreimal mit je 20 ml Ether und trocknet ihn i. Hochvak. Ausb. 311 mg (83%). – Zers.-P. 225°C.

$C_7H_{14}N_2O_5PRe$  (423.4) Ber. C 19.85 H 3.33 N 6.61 P 7.31  
Gef. C 20.20 H 3.31 N 7.18 P 6.73

2. *Oligomeres Tricarbonyl*(1,2-ethandiamin-*N*) $\mu$ -diphenylphosphinato-*O,O'*-rhenium(I) (3b): 813 mg (1,66/n mmol) **1b** werden entspr. 1. mit 1 ml (24.2 mmol) en in 60 ml Ether umgesetzt. Ausb. 813 mg (89%). – Zers.-P. 236°C.

$C_{17}H_{18}N_2O_5PRe$  (547.5) Ber. C 37.29 H 3.31 N 5.11 P 5.65  
Gef. C 37.48 H 3.45 N 4.94 P 5.27

## III. Darstellung der Phosphinato-*O*-Komplexe $[R_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ (4)

1. *2,2'-Bipyridin*(tricarbonyl)dimethylphosphinato-*O*-rhenium(I) (4a): 409 mg (1.12/n mmol) **1a**, suspendiert in 40 ml Ether, werden im Einschlußrohr bei 100°C 24 h mit 176 mg (1.12 mmol) bpy umgesetzt. Nach dem Abdampfen von Ether i. Vak. wird der gelbe Rückstand auf einer D3-Fritte dreimal mit je 10 ml n-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 510 mg (87%). – Zers.-P. 210°C. – IR (fest/KBr): 2025 st, 1912 st, 1895  $cm^{-1}$  sst (CO).

$C_{15}H_{14}N_2O_5PRe$  (519.5) Ber. C 34.68 H 2.71 N 5.39 P 5.95 Re 35.84  
Gef. C 34.23 H 2.96 N 5.18 P 6.55 Re 34.74

2. *2,2'-Bipyridin*(tricarbonyl)diphenylphosphinato-*O*-rhenium(I) (4b): Eine Suspension von 507 mg (1.04/n mmol) **1b** in 40 ml Ether wird mit 163 mg (1.04 mmol) bpy versetzt und 3 h bei 20°C gerührt. Beim Einengen der gelben Lösung i. Vak. auf ca. 10 ml fällt gelbes **4b** aus, das bei 0°C rasch abfiltriert (D3), dreimal mit je 10 ml n-Hexan gewaschen und aus heißem Chloroform umkristallisiert wird. Ausb. 513 mg (76%). – Schmp. 234°C. – IR (fest/KBr): 2020 st-sst, 1895 sch, 1885  $cm^{-1}$  sst (CO). –  $^{31}P\{-^1H\}$ -PFT-NMR ( $CHCl_3$ ):  $\delta = 22.6$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 642/644$  (19%,  $M^+$ ); 558/560 (92%, M – 3 CO); 373/375 (64%, M – 3 CO –  $P(C_6H_5)_2$ ).

$C_{25}H_{18}N_2O_5PRe$  (643.6) Ber. C 46.65 H 2.81 N 4.35 P 4.81  
Gef. C 46.42 H 2.86 N 4.18 P 5.35

## IV. Kristallstruktur von 2b

Einkristalle von **2b** erhält man direkt aus dem Einschlußrohr, in dem die Umsetzung von **1b** mit en in Ether vorgenommen wurde. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.5 mm in ein Markröhrchen abgefüllt. **2b** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 913$  (1),  $b = 2293$  (1),  $c = 2308$  (4) pm und  $\beta = 104.7$  (1)°,  $Z = 8$ ,  $d_{exp.} = 1.71$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.73$  g/cm<sup>3</sup>. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2874 symmetrieeunabhängigen Reflexen bis zu einem  $\Theta$ -Wert von 18° registriert. Ihre Lösung gelang mit den Direkten Methoden, wobei die Lage der beiden Rhenium- und Phosphoratome und von einem Teil der Carbonyl- und Phenylgruppen bestimmt wurde. Nach einer Verfeinerung konnten mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen alle übrigen Atome mit Ausnahme von Wasserstoff gefunden werden. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome mit Ausnahme einiger C-

Tab. 4. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und anisotrope thermische Parameter (in pm<sup>2</sup>). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ . Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben

Molekül A

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Re	0,8988 (1)	0,2822 (1)	0,1726 (1)	327 (7)	805 (9)	323 (7)	58 (6)	78 (5)	-173 (6)
N (1)	0,7201 (19)	0,2463 (8)	0,2133 (8)	294 (117)	707 (146)	272 (130)	25 (108)	117 (99)	-198 (112)
N (2)	0,3772 (27)	0,3019 (13)	0,2592 (13)	370 (162)	1687 (292)	1176 (233)	-166 (207)	304 (159)	-7 (182)
N (3)	1,0657 (20)	0,2322 (11)	0,2434 (9)	141 (120)	1100 (213)	560 (150)	22 (148)	48 (106)	-75 (125)
N (4)	0,8849 (24)	0,1950 (11)	0,1377 (11)	301 (139)	1282 (228)	800 (176)	508 (174)	115 (127)	-21 (147)
C (1)	0,7514 (37)	0,3165 (14)	0,1064 (15)	799 (97)					
O (1)	0,6686 (25)	0,3399 (11)	0,0677 (10)	939 (168)	1283 (204)	982 (174)	566 (161)	-168 (142)	-146 (150)
O (2)	1,0623 (38)	0,3150 (14)	0,1391 (14)	818 (97)					
O (2)	1,1548 (27)	0,3353 (15)	0,1230 (10)	959 (181)	3173 (413)	886 (175)	423 (212)	441 (147)	-993 (229)
C (3)	0,9108 (35)	0,3506 (15)	0,2073 (14)	795 (97)					
O (3)	0,9174 (25)	0,3963 (10)	0,2368 (10)	1035 (175)	1000 (185)	1150 (186)	-28 (157)	320 (145)	-217 (142)
C (4)	0,5939 (20)	0,2892 (12)	0,2176 (12)	178 (155)	666 (195)	809 (162)	80 (162)	194 (148)	271 (152)
C (5)	0,4846 (29)	0,2593 (13)	0,2472 (12)	284 (166)	1020 (234)	617 (189)	141 (169)	322 (150)	61 (173)
C (6)	1,0989 (38)	0,1772 (15)	0,2199 (16)	785 (281)	857 (267)	996 (270)	-188 (223)	280 (231)	219 (225)
C (7)	0,9678 (35)	0,1535 (14)	0,1832 (17)	414 (211)	928 (268)	1278 (315)	-567 (267)	213 (219)	-61 (205)
P	0,9137 (7)	0,2144 (3)	0,3949 (3)	282 (41)	557 (50)	409 (50)	-61 (39)	87 (34)	-34 (36)
O (4)	0,8559 (17)	0,1631 (6)	0,4217 (7)	487 (109)	392 (107)	597 (111)	40 (89)	174 (89)	-188 (88)
O (5)	0,9045 (17)	0,2103 (8)	0,3293 (7)	442 (106)	885 (134)	338 (114)	-76 (94)	137 (82)	-20 (95)
C (11)	0,8188 (19)	0,2814 (9)	0,4081 (7)	428 (66)					
C (12)	0,7702 (19)	0,2888 (9)	0,4602 (7)	232 (149)	642 (209)	652 (198)	-182 (158)	101 (133)	-88 (147)

Molekül A

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C (13)	0,7031 (19)	0,3412 (9)	0,4703 (7)	308 (171)	774 (235)	780 (232)	-263 (214)	62 (157)	-31 (168)
C (14)	0,6845 (19)	0,3862 (9)	0,4283 (7)	373 (181)	760 (253)	957 (270)	-28 (236)	-100 (184)	128 (163)
C (15)	0,7331 (19)	0,3787 (9)	0,3762 (7)	807 (240)	594 (249)	825 (264)	-36 (193)	-62 (198)	17 (190)
C (16)	0,8002 (19)	0,3263 (9)	0,3661 (7)	742 (203)	476 (194)	610 (201)	-90 (167)	7 (159)	-39 (169)
C (21)	1,1102 (21)	0,2284 (7)	0,4354 (7)	357 (61)					
C (22)	1,1712 (21)	0,2024 (7)	0,4910 (7)	483 (205)	947 (229)	334 (165)	88 (159)	87 (147)	172 (168)
C (23)	1,3173 (21)	0,2168 (7)	0,5239 (7)	70 (168)	1528 (316)	512 (187)	-192 (204)	-43 (162)	325 (184)
C (24)	1,4024 (21)	0,2572 (7)	0,5011 (7)	244 (181)	1037 (267)	941 (283)	-167 (215)	267 (199)	16 (189)
C (25)	1,3414 (21)	0,2832 (7)	0,4455 (7)	425 (224)	724 (217)	946 (257)	-149 (204)	182 (183)	79 (177)
C (26)	1,1953 (21)	0,2688 (7)	0,4126 (7)	379 (188)	630 (200)	854 (217)	-71 (166)	239 (173)	-98 (146)

Molekül B

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Re	0,5781 (1)	0,0201 (1)	0,3831 (1)	577 (8)	512 (8)	442 (7)	14 (6)	218 (6)	-131 (6)
N (1)	0,7649 (20)	0,0576 (8)	0,3462 (8)	433 (127)	656 (142)	243 (130)	14 (109)	131 (103)	-68 (116)
N (2)	1,0995 (28)	0,0884 (11)	0,3477 (11)	678 (174)	684 (177)	1194 (221)	-91 (167)	399 (160)	-13 (155)
N (3)	0,4380 (21)	0,0892 (10)	0,3296 (10)	290 (132)	757 (179)	985 (184)	-244 (157)	319 (125)	-172 (123)
N (4)	0,6222 (22)	0,0947 (9)	0,4431 (8)	460 (138)	628 (148)	325 (125)	45 (111)	146 (106)	-105 (127)
C (1)	0,6929 (43)	-0,0333 (17)	0,4264 (18)	1085 (120)					
O (1)	0,7796 (32)	-0,0619 (12)	0,4711 (11)	1779 (257)	1387 (229)	1011 (191)	389 (177)	480 (183)	433 (199)
C (2)	0,4084 (37)	-0,0115 (14)	0,4158 (14)	760 (92)					
O (2)	0,3144 (25)	-0,0271 (11)	0,4324 (10)	955 (165)	1587 (231)	1121 (183)	371 (162)	681 (148)	-558 (160)
C (3)	0,5341 (34)	-0,0409 (14)	0,3232 (14)	756 (93)					
O (3)	0,5091 (21)	-0,0749 (10)	0,2868 (11)	1675 (240)	938 (176)	1235 (197)	-619 (167)	662 (179)	-771 (171)

Molekül B

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C (4)	0,8923 (30)	0,0137 (13)	0,3447 (12)	451 (191)	807 (228)	693 (202)	45 (175)	63 (163)	143 (187)
C (5)	1,0094 (32)	0,0400 (14)	0,3148 (13)	546 (204)	964 (256)	810 (225)	98 (206)	340 (185)	9 (191)
C (6)	0,4718 (26)	0,1438 (11)	0,3566 (12)	297 (158)	528 (204)	577 (218)	-88 (163)	60 (140)	1 (138)
C (7)	0,5024 (29)	0,1386 (12)	0,4231 (13)	399 (181)	681 (213)	775 (252)	-143 (173)	345 (164)	-97 (168)
P	0,5436 (7)	0,0969 (3)	0,1607 (3)	377 (44)	596 (53)	395 (51)	-103 (39)	119 (36)	-84 (39)
O (4)	0,5972 (17)	0,1509 (7)	0,1370 (7)	457 (109)	502 (115)	651 (118)	101 (96)	137 (92)	-163 (91)
O (5)	0,5674 (18)	0,0921 (8)	0,2274 (7)	563 (117)	1095 (154)	316 (119)	-129 (101)	144 (88)	-95 (107)
C (11)	0,6286 (21)	0,0338 (9)	0,3141 (9)	91 (140)	329 (175)	894 (255)	161 (175)	40 (146)	-70 (120)
C (12)	0,6374 (21)	0,0306 (9)	0,0748 (9)	653 (208)	1055 (287)	363 (196)	-130 (177)	400 (154)	-259 (191)
C (13)	0,7012 (21)	-0,0184 (9)	0,0549 (9)	646 (215)	870 (252)	922 (261)	-260 (253)	533 (204)	-166 (194)
C (14)	0,7563 (21)	-0,0641 (9)	0,0945 (9)	426 (198)	770 (262)	1233 (332)	-69 (257)	239 (213)	-85 (177)
C (15)	0,7475 (21)	-0,0608 (9)	0,1538 (9)	632 (225)	1029 (327)	918 (297)	-54 (239)	13 (202)	-59 (211)
C (16)	0,6836 (21)	-0,0118 (9)	0,1737 (9)	528 (191)	744 (238)	752 (231)	-212 (227)	177 (173)	22 (176)
C (21)	0,3417 (29)	0,0874 (8)	0,1234 (10)	208 (150)	608 (193)	384 (178)	-241 (152)	39 (139)	37 (165)
C (22)	0,2756 (29)	0,1258 (8)	0,0771 (10)	432 (216)	1182 (282)	486 (202)	31 (212)	86 (162)	109 (201)
C (23)	0,1263 (29)	0,1173 (8)	0,0441 (10)	645 (292)	1283 (336)	918 (270)	-27 (238)	352 (253)	140 (239)
C (24)	0,0431 (29)	0,0703 (8)	0,0572 (10)	604 (253)	1309 (348)	848 (269)	-154 (238)	110 (212)	408 (275)
C (25)	0,1091 (29)	0,0319 (8)	0,1034 (10)	196 (209)	884 (269)	1890 (404)	-601 (286)	318 (222)	-129 (192)
C (26)	0,2584 (29)	0,0405 (8)	0,1365 (10)	599 (248)	447 (209)	1369 (294)	-216 (190)	446 (232)	-73 (171)

Atome (vgl. Tab. 4) konvergierte der  $R$ -Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0.064. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome<sup>32)</sup> und den in Tab. 4 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ ) Strukturfaktoren findet sich in Lit.<sup>33)</sup> Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76<sup>34)</sup> auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

## Literatur

- 1) *H.-H. Oetjen, E. Lindner und J. Strähle*, Chem. Ber. **111**, 2067 (1978).
- 2) *E. Lindner, S. Trad, S. Hoehne und H.-H. Oetjen*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1203 (1979).
- 3) *E. Lindner und K.-M. Matejcek*, J. Organomet. Chem. **29**, 283 (1971).
- 4) *E. Lindner und K.-M. Matejcek*, J. Organomet. Chem. **34**, 195 (1972).
- 5) *E. Lindner und H.-M. Ebinger*, J. Organomet. Chem. **47**, 133 (1973).
- 6) *E. Lindner und H.-M. Ebinger*, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 113 (1973).
- 7) *E. Lindner und H. Berke*, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 767 (1972).
- 8) *E. Lindner und H. Berke*, J. Organomet. Chem. **39**, 145 (1972).
- 9) *E. Lindner und H. Berke*, J. Organomet. Chem. **72**, 197 (1974).
- 10) *E. Lindner und H.-H. Oetjen*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 120 (1978).
- 11) *E. Lindner und R. Grimmer*, J. Organomet. Chem. **31**, 249 (1971).
- 12) *G. La Monica, S. Cenini, E. Forni, M. Manassero und G. Albano*, J. Organomet. Chem. **112**, 297 (1976).
- 13) *H.-H. Oetjen*, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.
- 14) *D. H. Whiffen*, J. Chem. Soc. **1956**, 1350; *J. R. Scherer*, Spectrochim. Acta **21**, 321 (1965).
- 15) *J. Goubeau und G. Wenzel*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **45**, 31 (1965).
- 16) *D. P. Powell und N. Sheppard*, Spectrochim. Acta **17**, 68 (1961).
- 17) *K. Krishnan und R. A. Plane*, Inorg. Chem. **5**, 852 (1966).
- 18) *G. W. Watt und D. S. Klett*, Inorg. Chem. **5**, 1278 (1966).
- 19) *K. Nakamoto*, Angew. Chem. **84**, 755 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 666 (1972).
- 20) *L. Pauling*, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl. S. 30, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- 21) *L. Tenzer, B. C. Frazer und R. Pepinsky*, Acta Crystallogr. **11**, 505 (1958).
- 22) *D. Mootz und H. Wunderlich*, Acta Crystallogr., Sect. B **26**, 1826 (1970).
- 23) Lit.<sup>20)</sup>, S. 217 und 245.
- 24) *E. Lindner, F. Bouachir, M. Weishaupt, S. Hoehne und B. Schilling*, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 163 (1979).
- 25) *F. Giordano und A. Ripamonti*, Acta Crystallogr. **22**, 678 (1967).
- 26) *K. Olie und F. C. Mijlhoff*, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 974 (1969).
- 27) *K. Olie*, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1459 (1971).
- 28) *D. Fenske, R. Mattes, J. Löns und K.-F. Tebbe*, Chem. Ber. **106**, 1139 (1973).
- 29) *L. K. Templeton und D. H. Templeton*, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1678 (1971).
- 30) *G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner*, Chem. Ber. **107**, 442 (1974).
- 31) *J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Mavani und D. Vitali*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1189.
- 32) *D. T. Cromer und J. B. Mann*, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- 33) *S. Hoehne*, Dissertation, Univ. Tübingen 1979.
- 34) *G. Sheldrick*, Universität Cambridge 1976.