

GeH₃-substituierte Carbonylmattate und Carbonyl(cyclopentadienyl)-metallate mit V, Nb, Cr, Mo, W, Re, Co und Ni Präparative und röntgenographische Untersuchungen

Heinrich Pohlmann und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13,

Eingegangen am 4. März 1988

KGeH₃ reagiert mit verschiedenen Metallcarbonylen und Cyclopentadienylmetallcarbonylen unter Substitution einer CO-Gruppe und Bildung von GeH₃-substituierten Metallaten [M(CO)₃(η⁵-C₅H₅)GeH₃][⊖] [M: V (1), Nb (2)], [M(CO)₂GeH₃][⊖] [M: Cr (3), Mo (4), W (5)], [Re(CO)₂(η⁵-C₅H₅)GeH₃][⊖] (6), [Ni(CO)₃GeH₃][⊖] (7), [Ni(CO)₂(PPh₃)GeH₃][⊖] (8) und [Co(CO)(η⁵-C₅R₃)GeH₃][⊖] [R: H (9), Me (10)]. Die so gebildeten K-Salze sind sehr luftempfindlich und meist ziemlich thermolabil. Umsetzung mit [PPh₄]Br in wäßriger Lösung ergibt die etwas stabileren und besser kristallisierenden Phosphonium-Salze. Sie wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ¹H-NMR) charakterisiert und im Falle von 1, 4, 5, 7 und 8 auch röntgenographisch untersucht. Auffallend sind ihre kurzen Ge-Metall-Abstände, obgleich wegen Fehlordnungproblemen meist keine große Genauigkeit erreichbar war.

Während die Triorganogermyl- und Trihalogenogermyl-Gruppen GeR₃ bzw. GeX₃ schon häufiger in metallorganische Verbindungen eingeführt wurden¹⁾, sind entsprechende Verbindungen mit dem GeH₃-Rest noch wenig untersucht worden. Die Ursache hierfür dürfte in experimentellen Schwierigkeiten, besonders in der größeren Zersetzlichkeit der GeH₃-Derivate zu suchen sein.

Zu den bisher bekannten Beispielen gehören Mn(CO)₅GeH₃²⁾ und Co(CO)₄GeH₃³⁾. Außerdem konnten wir durch die Umsetzung von KGeH₃ mit Metallcarbonylen oder Cyclopentadienylmetallcarbonylen des Cr, W und Co einige GeH₃-substituierte Carbonylmattate herstellen, u.a. [Cr(CO)₃GeH₃][⊖] (4), [W(CO)₃GeH₃][⊖] (4), [Mn(CO)₂(η⁵-C₅H₅)GeH₃][⊖] (4) und [Mn(CO)₂(η⁵-C₅H₄Me)GeH₃][⊖] (5). Auch Verbindungen mit GeH₂-Brücken wie H₂Ge[Mn(CO)₅]₂⁶⁾ und H₂Ge[V(η⁵-C₅H₅)₂]₂⁵⁾ sind bekannt.

Einige der genannten Verbindungen ergaben äußerst interessante Folgeprodukte. So wurden durch Ansäuern der Carbonyl(cyclopentadienyl)germylmanganate unter H-Abspaltung der GeH₃-Gruppe erstmals Neutralkomplexe des Typs Ge(MnL_n)₂ mit einem linearen Mn^x-Ge^x-Mn-Gerüst erhalten^{5,7)}, was weitere Untersuchungen an anderen analogen Metall-Element-Verbindungen mit Mehrfachbindungen initiierte.

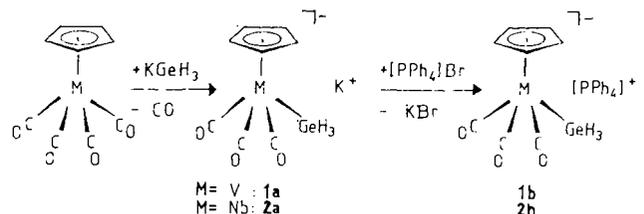
In Fortführung dieser Arbeiten untersuchten wir die Darstellung weiterer GeH₃-Verbindungen und berichten nun über neue Germylmetallate mit den Metallen V, Nb, Cr, Mo, W, Re, Ni und Co.

GeH₃-Substituted Carbonyl Metallates and Carbonyl(cyclopentadienyl) Metallates with V, Nb, Cr, Mo, W, Re, Co, and Ni. — Preparative and X-Ray Investigations

KGeH₃ reacts with different metal carbonyls and cyclopentadienyl-metal carbonyls with substitution of one CO group and formation of GeH₃-substituted carbonyl metallates [M(CO)₃(η⁵-C₅H₅)GeH₃][⊖] [M: V (1), Nb (2)], [M(CO)₂GeH₃][⊖] [M: Cr (3), Mo (4), W (5)], [Re(CO)₂(η⁵-C₅H₅)GeH₃][⊖] (6), [Ni(CO)₃GeH₃][⊖] (7), [Ni(CO)₂(PPh₃)GeH₃][⊖] (8), and [Co(CO)(η⁵-C₅R₃)GeH₃][⊖] [R: H (9), Me (10)]. The K salts thus obtained are very air-sensitive and in most cases rather thermolabile. Reaction with [PPh₄]Br in aqueous solution yields the somewhat more stable and better crystallizable phosphonium salts. They have been characterized by elemental analysis, spectroscopy (IR, ¹H-NMR), and X-ray methods in the cases of 1, 4, 5, 7, and 8. Their short Ge-metal distances are remarkable, although disorder problems prevented a higher precision in most cases.

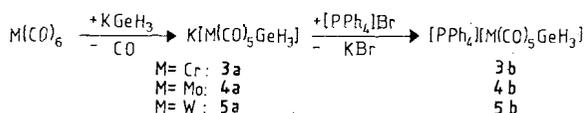
Germylverbindungen von Metallen der 5. Nebengruppe

Die Umsetzungen mit V- und Nb-Carbonylen führen bei Raumtemperatur unter lebhafter Gasentwicklung jeweils zum Ersatz einer CO-Gruppe durch GeH₃[⊖]. Die durch Einengen erhaltenen Kalium-Salze **1a** und **2a** sind wasserlöslich, zersetzen sich dabei jedoch ziemlich rasch. Durch Umfällen mit [PPh₄]Br erhält man die stabileren Phosphonium-Salze **1b** und **2b**. Beide Verbindungen wurden u. a. IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert, **1b** wird außerdem durch eine Röntgenbeugungsanalyse strukturell gesichert.



Germylverbindungen von Metallen der 6. Nebengruppe

Die Darstellung GeH₃-substituierter Carbonylmattate von Cr und W wurde von uns bereits früher beschrieben⁵⁾; für **5b** konnte jetzt die Produkteinheit verbessert werden. Außerdem wurden erstmals die analogen Mo-Komplexe **4a** und **4b** dargestellt.



Auch hier sind die Kalium-Salze sehr zersetzlich und werden daher ebenfalls in ihre beständigeren und besser kristallisierenden Phosphonium-Salze **3b**–**5b** übergeführt.

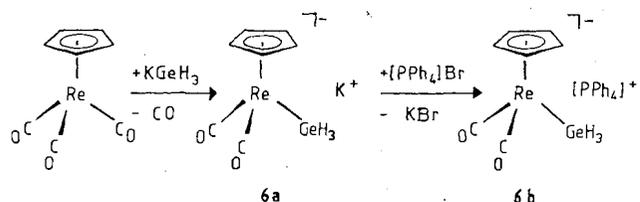
Eine röntgenographische Charakterisierung der Cr-Verbindung **3b** erfolgte bereits früher⁹. Nunmehr wurden auch die Kristallstrukturen von **4b** und **5b** bestimmt. Alle drei Komplexe sind isostrukturell; ihre Zellparameter sind erwartungsgemäß sehr ähnlich.

Wiederholt wurde festgestellt, daß in Komplexen des Typs L_nM-ER_3 [z. B. $L_nM: M(CO)_5$, E: Si, Ge] die M–E-Bindungen kürzer als die aus den Kovalenzradien berechneten sind^{1,8,10}. Daher wird von einigen Autoren zusätzlich zur σ -Bindung eine $d_\pi-d_\pi$ -Bindung unter Beteiligung der vakanten d-Orbitale von E angenommen, deren Ausmaß allerdings unklar bleibt. Alternativ können die beobachteten Bindungsverkürzungen auch durch einen erhöhten s-Anteil in der Hybrid-Bindungsfunktion der M–E-Bindung erklärt werden. Diese Annahme wird durch NMR-Untersuchungen an Si- und Sn-Verbindungen gestützt⁹.

In den Verbindungen **3b**–**5b** fanden wir rein rechnerisch folgende M–Ge-Abstände: Cr–Ge 222.3(3), Mo–Ge 239.4(1) und W–Ge 243.1(4) pm. Die tatsächlichen Fehler sind sicher erheblich größer, da alle untersuchten Kristalle fehlgeordnet waren. Die Strukturrechnungen erforderten daher einige zusätzliche Festlegungen, die zwangsläufig zu scheinbar kleineren Fehlern bei den für die Verfeinerung freigegebenen Atomparametern führten. Dennoch sind bei allen untersuchten Verbindungen die kurzen M–E-Abstände auffallend, selbst im Hinblick auf zusätzliche Unsicherheiten wegen Mangels an verlässlichen Vergleichswerten für Einfachbindungsabstände, besonders für Metall-Kovalenzradien.

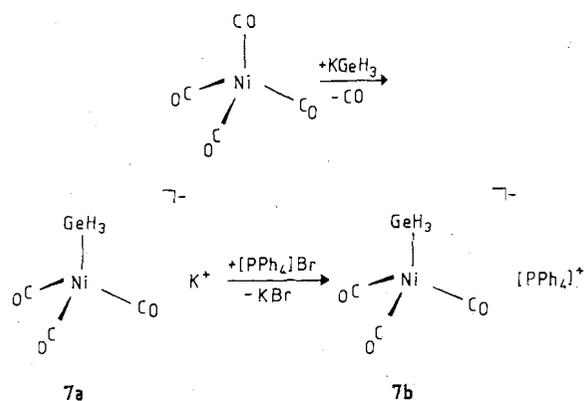
Germylverbindungen von Metallen der 7. Nebengruppe

Auch in $Re(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$ gelingt die Substitution einer CO-Gruppe durch das Germyl-Anion. Infolge großer Zersetzlichkeit konnte selbst das PPh_4 -Salz nur mit sehr geringer Ausbeute (< 1%) erhalten und daher nur unvollständig charakterisiert werden.



Germylverbindungen von Metallen der 8. Nebengruppe

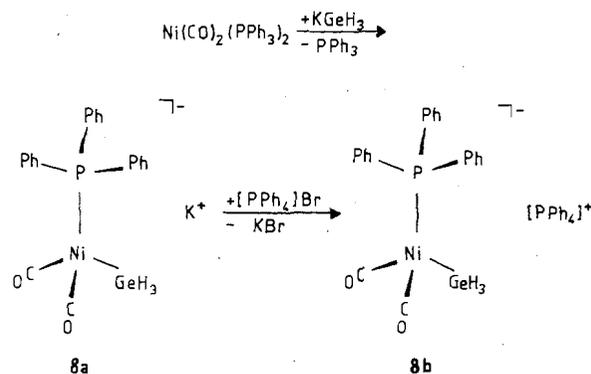
Hier gelang die Synthese von Metallaten mit dem besonders einfachen Anion $[Ni(CO)_3GeH_3]^\ominus$.



Das K-Salz **7a** wurde wiederum in das stabilere und besser kristallisierende PPh_4 -Salz **7b** übergeführt.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **7b** bestätigte die erwartete pseudo-tetraedrische Struktur des Anions. Der untersuchte Kristall zeigte jedoch statistische Fehlerrordnungen sowohl für die GeH_3 -Gruppe als auch für einen Teil der CO-Liganden. In noch stärkerem Maße als bei **3b**–**5b** war daher die Bestimmung genauer Abstandswerte erschwert. Bei fixierten C–O-Abständen (114 pm) ergab sich ein Ni–Ge-Abstand von nur 212.9(2) pm. Mit den bereits vorher gemachten Einschränkungen hinsichtlich der Fehlergrenzen ist dies die kürzeste bisher gefundene Übergangsmetall–Ge-Bindung. In der Literatur¹⁰ wird für die Ni–Ge-Einfachbindung ein berechneter maximaler Wert von 261 pm angegeben und der Diskussion des $Ni(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)GeCl_3$ zugrunde gelegt. Hier wurden bei einem experimentellen Wert von 224.8(1) pm schon erhebliche $d_\pi-d_\pi$ -Doppelbindungsanteile vermutet.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Reaktion von $KGeH_3$ mit $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ nicht eine CO-Gruppe, sondern ein PPh_3 -Ligand durch GeH_3 ersetzt wird. Hier dokumentiert sich die eindeutig bessere π -Acceptor-Fähigkeit von CO verglichen mit PPh_3 . Das Zentral-Atom in $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ erhält daher eine größere Elektronendichte als in $Ni(CO)_4$, die durch den Eintritt von GeH_3^\ominus noch weiter erhöht wird. Zur Ladungskompensation ist dann der Austritt von PPh_3 günstiger als der von CO.

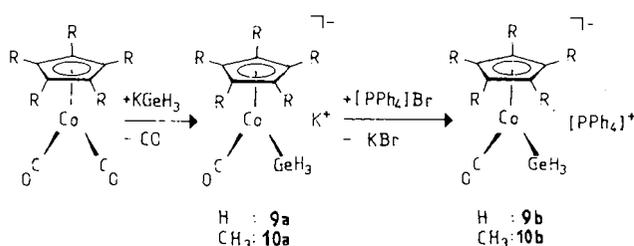


Das Kalium-Salz **8a** ist besonders leicht zersetzlich und wird unverzüglich in wäßrigem Medium in das Phosphonium-Salz **8b** übergeführt. Eine Röntgenstrukturanalyse von

8b beweist die tetraedrische Koordination des Ni-Atoms. Fehlordnungsprobleme wurden hier nicht beobachtet. Der Ni–Ge-Abstand beträgt 235.3(2) pm und ist um etwa 22 pm länger als in **7b**, aber immer noch deutlich kürzer als für eine Einfachbindung erwartet.

Umsetzung von KGeH₃ mit Co(CO)₂(η⁵-C₅R₅) (R = H, Me)

Auch in diesen Fällen erfolgte bei Zugabe von KGeH₃ eine heftige CO-Entwicklung. Die Überführung in die PPh₄-Salze aus wäßriger Lösung muß wegen großer Zersetzlichkeit sehr schnell erfolgen. Von beiden Substanzen erwies sich das Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte **10b** als stabiler (Ausb. 6%). Es wurde elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert.



Spektren

Die IR-Spektren zeigen im Bereich von etwa 2000 cm⁻¹ nicht nur die Absorptionsbanden der C–O-, sondern auch der Ge–H-Streckschwingungen (Tab. 1). In den Anionen sind beide Bandenarten häufig verbreitert und die CO-Banden langwellig verschoben. Die Ge–H-Banden treten mit geringerer Intensität auf und sind teilweise von den CO-Absorptionen verdeckt. Dadurch ist ihre Zuordnung nicht immer eindeutig und unterblieb in Tab. 1. In ähnlichen Fällen¹¹⁾ erforderte die Bandenzuordnung den Vergleich mit den Spektren der deuterierten Verbindungen.

Tab. 1. ν_{CO}-Bereich der Infrarotspektren von Tetraphenylphosphonium-Salzen GeH₃-haltiger Übergangsmetallate in CH₂Cl₂

Anion	Wellenzahlen [cm ⁻¹]
[V(CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] [⊖] , 1	1950sh, 1878s, 1782vs
[Nb(CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] [⊖] , 2	1925sh, 1890s, 1792vs
[Mo(CO) ₃ GeH ₃] [⊖] , 4	2065w, 2042w, 1915vs, b
[W(CO) ₃ GeH ₃] [⊖] , 5	2043w, 1897vs, b
[Re(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] [⊖] , 6	1960s, 1870s ^{a)}
[Ni(CO) ₃ GeH ₃] [⊖] , 7	2043sh, 2025w, 1940vs
[Ni(CO) ₂ (PPh ₃)GeH ₃] [⊖] , 8	2025w, 1940s, 1887vs
[Co(CO)(η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] [⊖] , 9	1930sh, 1880 ^{a)}
[Co(CO)(η ⁵ -C ₅ Me ₅)GeH ₃] [⊖] , 10	1963sh, 1890s

a) in KBr

In den ¹H-NMR-Spektren erkennt man die Anwesenheit einer GeH₃-Gruppe durch ein Singulett bei 2 bis 4 ppm. Tab. 2 enthält zum Vergleich auch einige Literaturdaten bekannter Germyl-Verbindungen. In **8** tritt infolge „long-range-Kopplung“ mit dem P-Atom ein Dublett mit J = 7.45 Hz auf. Die H-Resonanzen des [PPh₄][⊖]-Ions be-

obachtet man bei allen untersuchten Metallaten als Multiplett im Bereich zwischen 7.7 und 8.1 ppm.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten einiger Germyl-substituierter Metall-Komplexe (H_{Ge}-Signale)

Verbindung	Chemische Verschiebung [ppm]	Lösungsmittel [Lit.]
GeH ₄	2.98	NH ₃ [11]
NaGeH ₃	0.99	NH ₃ [11]
Mn(CO) ₃ GeH ₃	3.28	C ₆ H ₆ [2]
H ₂ Ge[V(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]	2.15	D ₂ O [5]
K[Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₄ CH ₃)GeH ₃]	2.79	CDCl ₃ [12]
[PPh ₄][V(CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] (1b)	3.16	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Nb(CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] (2b)	2.83	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Mo(CO) ₃ GeH ₃] (4b)	2.34	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][W(CO) ₃ GeH ₃] (5b)	2.53	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Re(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] (6b)	2.45	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Ni(CO) ₃ GeH ₃] (7b)	2.30	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Ni(CO) ₂ (PPh ₃)GeH ₃] (8b)	2.27 (d)	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Co(CO)(η ⁵ -C ₅ H ₅)GeH ₃] (9b)	2.31	[D ₆]Aceton
[PPh ₄][Co(CO)(η ⁵ -C ₅ Me ₅)GeH ₃] (10b)	2.30	[D ₆]Aceton

Röntgenstrukturanalysen von **1b**, **4b**, **5b**, **7b** und **8b**

Die Strukturen der 5 untersuchten Verbindungen sind in den Abb. 1 bis 4 dargestellt; die relativen Lagen von Anion zu Kation sind dabei willkürlich gewählt. Weitere Angaben wie Atomlagen und Abstände finden sich im experimentellen Teil.

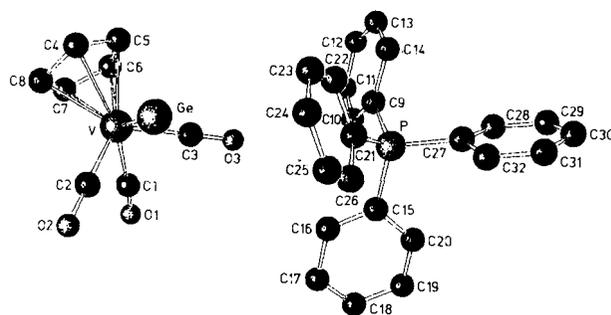


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall

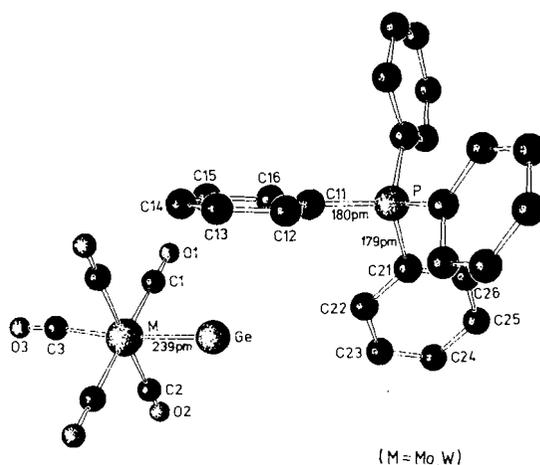
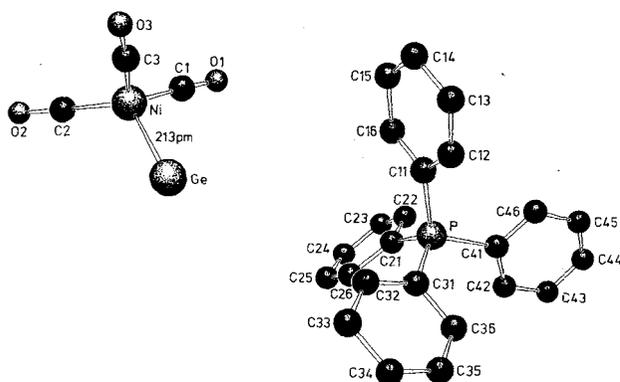
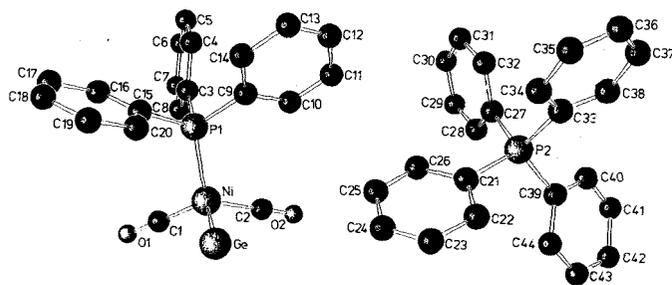


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b** und **5b** im Kristall

Abb. 3. Molekülstruktur von **7b** im KristallAbb. 4. Molekülstruktur von **8b** im Kristall

Unser besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr. U. Behrens und Priv.-Doz. Dr. J. Kopf für die Hilfe bei den Kristallstrukturuntersuchungen. Frau C. Topf danken wir für die Vermessung der Kristalle und Frau U. Szama für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten. Der Fonds der Chemischen Industrie fördert unsere Untersuchungen durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden in geschlossenen Apparaturen unter N_2 -Schutz und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Germylkalium wurde aus GeH_4 (Firma Deutsche L'Air Liquide GmbH) und Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) dargestellt¹³. Auch unter Schutzgas bei $-8^\circ C$ kann $KGeH_3$ nicht längere Zeit unzersetzt gelagert werden. Man löst es vor jeder Umsetzung in DME und entfernt Zersetzungsprodukte durch Filtration. Die trockenen Germylmetallate sind bei $-30^\circ C$ längere Zeit haltbar. 1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP80, WH90 und AM360 der Firma Bruker bei 80, 90 bzw. 360 MHz aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Soweit Abweichungen nicht besonders vermerkt sind, werden die Germylmetallate nach folgender Vorschrift erhalten: Man löst oder suspendiert 10 mmol der Metallcarbonylverbindung in 30–50 ml DME und tropft hierzu unter Rühren die Lösung von 1.2 g (10 mmol) $KGeH_3$. Unter lebhafter Gasentwicklung vollzieht sich die Bildung des Kalium-Metallats, die meist nach ca. 2 h beendet ist. Im Ölpumpenvakuum engt man bis zur Trockene ein, entfernt nicht umgesetztes Ausgangsprodukt durch Waschen mit *n*-Hexan bzw. Diethylether, filtriert und trocknet erneut bei vermindertem Druck. Da sich die Kalium-Metallate in Wasser meist rasch zersetzen, werden sie ohne vorheriges Lösen direkt mit 1.2 g (2.9 mmol) $[PPh_4]Br$, gelöst in 50 ml Wasser, in die Phosphonium-Salze übergeführt. Die Suspension rührt man kräftig, filtriert und trocknet den Rückstand sorgfältig bei vermin-

dertem Druck. Das Produkt wird anschließend aus DME/*n*-Hexan oder CH_2Cl_2 umkristallisiert, indem man bei Raumtemp. in einem Minimum an Solvens löst, filtriert und auf ca. $-10^\circ C$ kühlt.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)germylvandate **1a, b: Darstellung aus 2.2 g (10 mmol) $V(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)$ in 50 ml DME und 1.2 g (10 mmol) $KGeH_3$ in 40 ml DME; Waschen des braunroten Rückstands mit 50 ml *n*-Hexan und Filtration. Man extrahiert **1a** aus dem Rückstand mit 200 ml Diethylether und engt das Filtrat bis zur Trockene ein. **1a** fällt als hellgelbes, pyrophores Pulver an. Zugabe einer Lösung von 1.2 g $[PPh_3]Br$ in 50 ml Wasser unter Rühren ergibt hellgelbes feinkristallines **1b**, das man rasch trocknet: Ausb. 1.2 g (30%) nach Umkristallisieren aus DME/*n*-Hexan (1:1); gut löslich in DME, CH_2Cl_2 und Aceton, kaum löslich in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether; Schmp. $150^\circ C$ (Zers.).**

$C_{32}H_{28}GeVO_3P$ (615.1)

Ber. C 62.5 H 4.6 Ge 11.8 V 8.4 P 5.0

Gef. C 58.1 H 4.7 Ge 14.7 V 8.6 P 4.7

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)germylniobate **2a, b: Darstellung aus 0.30 g (1.2 mmol) $Nb(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)$ in 20 ml DME und 0.36 g (3 mmol) $KGeH_3$ in 25 ml DME; Waschen des getrockneten Rückstands mit 50 ml *n*-Hexan, Zugabe von 0.5 g $[PPh_4]Br$ in 30 ml Wasser, Filtration, Trocknung. Das hellorange Pulver wird zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und getrocknet: Ausb. 0.08 g (11%), Löslichkeitsverhalten wie bei **1b**; Schmp. $145^\circ C$ (Zers.).**

$C_{32}H_{28}GeNbO_3P$ (657.0) Ber. C 58.5 H 4.3 Gef. C 57.9 H 6.5

Pentacarbonylgermylmolybdate **4a, b: Darstellung aus der Suspension von 2.6 g (10 mmol) $Mo(CO)_6$ in 40 ml DME und 1.2 g (10 mmol) $KGeH_3$ in 40 ml DME. Unter Orangefärbung geht $Mo(CO)_6$ allmählich in Lösung. Nach Beendigung der Gasentwicklung engt man stark ein und filtriert von nicht umgesetztem $Mo(CO)_6$ ab. Das zur Trockene eingedampfte orangefarbene Filtrat versetzt man unter kräftigem Rühren mit 0.5 g (1.2 mmol) $[PPh_4]Br$ in 30 ml Wasser; Abfiltrieren und Trocknen des gelben **4b**, Waschen mit insgesamt 200 ml *n*-Hexan und Umkristallisieren aus DME/*n*-Hexan (1:1) ergibt gelbe Kristalle: Ausb. 0.5 g (8%), Löslichkeitsverhalten ähnlich wie bei **1b**; Zers. $120-125^\circ C$.**

$C_{29}H_{23}GeMoO_5P$ (651.0) Ber. C 53.5 H 3.6 Mo 14.7 P 4.8

Gef. C 52.5 H 3.5 Mo 16.4 P 4.1

Pentacarbonylgermylwolframate **5a, b (verbesserte Vorschrift, vgl. Lit.⁴).** Darstellung analog **4** aus der Suspension von 3.5 g (10 mmol) $W(CO)_6$ in 30 ml DME und 1.2 g (10 mmol) $KGeH_3$ in 40 ml DME; Einengen und Abtrennen von restlichem $W(CO)_6$ durch Filtration. Zum eingedampften Filtrat gibt man 1.0 g (2.4 mmol) $[PPh_4]Br$ in 50 ml Wasser und rührt kräftig; weitere Aufarbeitung wie bei **4**: Gelbe Nadeln (aus CH_2Cl_2); Ausb. 0.75 g (10%); Löslichkeitsverhalten ähnlich wie bei **1b**; Zers. $148-152^\circ C$.

$C_{29}H_{23}GeWO_5P$ (738.9)

Ber. C 47.1 H 3.1 Ge 9.8 W 24.9 O 10.8 P 4.2

Gef. C 46.3 H 3.3 Ge 10.4 W 22.6 O 10.1 P 3.8

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)germylrhenate **6a, b: Darstellung aus 1.9 g (5.1 mmol) $Re(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$ in 30 ml DME und 1.2 g (10 mmol) $KGeH_3$ in 40 ml DME. Das mit $[PPh_4]Br$ erhaltene gelbe **6b** konnte wegen geringer Ausb. (< 1%) nur spektroskopisch charakterisiert werden.**

Tricarbonylgermylnickelate **7a, b: Darstellung aus 2.0 ml (10 mmol) $Ni(CO)_4$ in 30 ml DME und 1.2 g (10 mmol) $KGeH_3$ in 40 ml DME; heftige CO-Entwicklung und Rotbraunfärbung. Das getrocknete **7a** wird rasch mit 1.0 g $[PPh_4]Br$ (in 30 ml Wasser) in **7b** übergeführt; dieses wird getrocknet, mit 50 ml *n*-Hexan gewa-**

schen und erneut getrocknet: Nach Umkristallisieren aus wenig DME hellgelbes mikrokristallines Pulver; Ausb. 0.8 g (14%); Löslichkeitsverhalten ähnlich wie bei **1b**; Zers. ab 85°C.

C₂₇H₂₃GeNiO₃P (557.7)

Ber. C 58.1 H 4.2 Ge 13.0 Ni 10.0 O 8.6 P 5.6

Gef. C 56.2 H 4.2 Ge 13.3 Ni 11.8 O 8.6 P 5.4

Dicarbonylgermyl(triphenylphosphan)nickelate 8a, b: Darstellung aus der Suspension von 2.7 g (4.5 mmol) Ni(CO)₂(PPh₃)₂ in 50 ml DME und 1.5 g (12.5 mmol) KGeH₃ in 40 ml DME; Überführung von **8a** in **8b** mit 1.2 g [PPh₄]Br in 50 ml Wasser. Man filtriert den orangefarbenen Niederschlag ab, trocknet und wäscht erst mit 100 ml *n*-Hexan, dann mit 100 ml Diethylether. Den getrockneten Rückstand löst man in der gerade ausreichenden Menge DME und überschießt die Lösung mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan. Bei ca. -30°C bilden sich orangefarbene Kristalle: Ausb. 0.85 g (20%); Löslichkeitsverhalten ähnlich wie bei **1b**; Schmp. 120°C (Zers.).

C₄₄H₃₈GeNiO₂P₂ (792.0)

Ber. C 66.7 H 4.8 Ge 9.2 Ni 7.4 O 4.0 P 7.8

Gef. C 65.4 H 4.9 Ge 8.1 Ni 6.6 O 4.5 P 6.9

Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)germylcobaltate 9, 10: 10a, b: Darstellung aus 2.5 g (10 mmol) Co(CO)₂(η⁵-C₅Me₅) in 50 ml DME und 1.2 g (10 mmol) KGeH₃ in 40 ml DME. Das zur Trockene eingedampfte braune Produkt wäscht man zur Entfernung von nicht umgesetztem Co(CO)₂(η⁵-C₅Me₅) mit 300 ml *n*-Hexan. Überführung in **10b** mittels 1.2 g [PPh₄]Br in 50 ml Wasser. Diese Operation muß unter Rühren sehr rasch erfolgen, da deutliche Zersetzung feststellbar ist. Man filtriert, trocknet, wäscht mit 150 ml *n*-Hexan und trocknet erneut: Dunkelbraunes Pulver; Ausb. 0.4 g (6%); Löslichkeitsverhalten ähnlich wie bei **1b**; Schmp. 270°C (Zers.).

C₃₅H₃₈CoGeOP (637.2) Ber. C 66.0 H 6.0 Co 9.3 Ge 11.4

Gef. C 65.6 H 5.6 Co 10.0 Ge 11.2

9a, b: Darstellung und Aufarbeitung analog zu **10** aus 1.3 ml (10 mmol) Co(CO)₂(η⁵-C₅H₅) in 40 ml DME und 1.2 g (10 mmol) KGeH₃ in 50 ml DME. Aufgrund der sehr leichten Zersetzlichkeit konnte **9b** nur durch ein IR-Spektrum (KBr) charakterisiert werden.

*Röntgenstrukturanalysen*¹⁵⁾: Einkristalle wurden unter N₂-Schutz in Kapillaren eingeschmolzen und mit einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei 20°C vermessen (Θ/2Θ-Scan-Technik, Mo-Strahlung, keine Absorptionskorrekturen). Die Schweratomlagen wurden jeweils mittels Patterson-Methode ermittelt. Weitere Atomlagen wurden durch dreidimensionale Fourier-Synthesen (Programmsystem SHELX 76¹⁴⁾) bestimmt und die Nichtwasserstoff-Atome anisotrop verfeinert. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden die an C gebundenen H-Atome (isotrope Temperaturfaktoren) in berechneten Lagen mitgeführt.

Kristalldaten von 1b: C₃₂H₂₈GeVO₃P (615.1); orthorhombische Raumgruppe *Pcab*; *a* = 1747.2(10), *b* = 1567.7(20), *c* = 2149.0(10) pm, *V* = 5886(1) · 10⁶ pm³, *Z* = 8, *d_c* = 1.39 g cm⁻³; Meßbereich: 4.5° < 2Θ < 45°; Kristallgröße 0.5, 0.2, 0.1 mm; 3753 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1417 signifikant [*I*(*F_o*) > 4σ(*I*(*F_o*))]; *R* = 0.11, *R_w* = 0.08 (Kristall leicht verzwilligt). Ausgewählte Abstände [pm]: V-Ge 252.9(4), V-C1 192(2), V-C2 189(2), V-C3 193(2), C1-O1 101(3), C2-O2 121(3), C3-O3 117(3), V-C(Cp) 227(3) (Mittelwert), P-C(Ph) 178(3) (Mittelwert).

Kristalldaten von 4b: C₂₉H₂₃GeMoO₃P (651.0); monokline Raumgruppe *C2/c*; *a* = 2225.3(10), *b* = 702.1(3), *c* = 1854.5(8) pm, β = 96.14(4)°, *V* = 2880.7(2) · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *d_c* = 1.5 g cm⁻³; Meßbereich: 4.5° < 2Θ < 50°; Kristallgröße 1.5, 0.2, 0.06 mm; 2557 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1864 signifikant

Tab. 3. Atomparameter und Temperaturfaktoren *U_{eq}* · 10⁻³ mit Standardabweichungen von **1b**

ATOM	x/a	y/b	z/c	<i>U_{eq}</i>
Ge	0.3897(2)	0.2093(2)	0.5627(1)	0.083(2)
V	0.3999(2)	0.3702(2)	0.5650(2)	0.053(3)
C1	0.4456(14)	0.4344(16)	0.6316(10)	0.070(0)
C2	0.5005(13)	0.3277(13)	0.5733(8)	0.055(13)
C3	0.3434(12)	0.3316(15)	0.6366(10)	0.075(14)
O1	0.4726(9)	0.4656(10)	0.6666(6)	0.085(12)
O2	0.5654(8)	0.3010(11)	0.5782(6)	0.096(12)
O3	0.3088(9)	0.3155(10)	0.6817(6)	0.094(12)
C4	0.3522(14)	0.3574(14)	0.4660(8)	0.066(13)
C5	0.2958(14)	0.3848(15)	0.5047(10)	0.080(0)
C6	0.3165(13)	0.4696(15)	0.5256(9)	0.072(13)
C7	0.3896(15)	0.4839(15)	0.5020(10)	0.081(14)
C8	0.4121(14)	0.4208(16)	0.4659(9)	0.081(0)
P	0.2042(4)	0.1374(4)	0.8002(2)	0.042(4)
C9	0.1408(14)	0.2181(19)	0.7780(10)	0.082(0)
C10	0.1486(13)	0.3028(15)	0.7963(9)	0.067(14)
C11	0.0966(15)	0.3658(14)	0.7830(9)	0.059(15)
C12	0.0330(15)	0.3436(16)	0.7488(11)	0.076(15)
C13	0.0207(14)	0.2619(17)	0.7303(10)	0.079(16)
C14	0.0715(12)	0.1986(17)	0.7445(10)	0.070(16)
C15	0.2235(11)	0.1812(10)	0.3493(9)	0.034(12)
C16	0.1584(13)	0.2206(15)	0.3243(9)	0.069(15)
C17	0.1007(13)	0.2527(13)	0.3630(10)	0.075(14)
C18	0.1061(14)	0.2477(12)	0.4268(9)	0.066(14)
C19	0.1688(10)	0.2075(15)	0.4522(8)	0.051(12)
C20	0.2274(11)	0.1769(11)	0.4156(8)	0.041(12)
C21	0.2515(11)	0.0882(12)	0.7349(9)	0.040(12)
C22	0.2117(14)	0.0865(13)	0.6757(9)	0.070(15)
C23	0.2441(15)	0.0384(14)	0.6315(10)	0.074(16)
C24	0.3064(15)	-0.0115(15)	0.6392(11)	0.076(15)
C25	0.3456(14)	-0.0091(15)	0.6969(11)	0.086(15)
C26	0.3161(12)	0.0388(15)	0.7426(11)	0.063(13)
C27	0.1489(14)	0.0607(15)	0.8433(11)	0.063(0)
C28	0.0863(14)	0.0810(18)	0.8808(10)	0.093(16)
C29	0.0489(17)	0.0193(21)	0.9154(12)	0.127(17)
C30	0.0747(16)	-0.0592(18)	0.9119(11)	0.092(17)
C31	0.1388(14)	-0.0842(15)	0.8765(11)	0.071(15)
C32	0.1772(14)	-0.0265(15)	0.8426(10)	0.071(14)

Tab. 4. Atomparameter und Temperaturfaktoren *U_{eq}* · 10⁻³ mit Standardabweichungen von **4b**

ATOM	x/a	y/b	z/c	<i>U_{eq}</i>
Ge	0.2119(1)	0.0142(2)	0.0767(1)	0.091(1)
Mo	0.250(0)	0.250(0)	0.000(0)	0.086(1)
C1	0.2810(3)	0.3886(12)	0.0936(4)	0.093(6)
O1	0.2985(3)	0.4637(10)	0.1452(4)	0.127(6)
C2	0.3300(3)	0.0988(11)	0.0022(3)	0.078(5)
O2	0.3730(2)	0.0293(8)	0.0039(3)	0.111(4)
C3	0.273(2)	0.525(7)	-0.046(1)	0.58(3)
O3	0.3075(7)	0.5928(23)	-0.0984(8)	0.151(5)
P	0.0000(0)	-0.18017(26)	0.25000(0)	0.055(1)
C11	-0.0053(2)	-0.0259(7)	0.1724(3)	0.060(3)
C12	-0.0532(3)	-0.0390(8)	0.1180(3)	0.072(4)
C13	-0.0548(4)	0.0892(11)	0.0606(4)	0.096(5)
C14	-0.0113(4)	0.2193(10)	0.0556(4)	0.101(7)
C15	0.0364(4)	0.2315(8)	0.1087(4)	0.094(6)
C16	0.0397(3)	0.1086(8)	0.1684(3)	0.077(4)
C21	0.0657(2)	-0.3284(7)	0.2510(3)	0.060(3)
C22	0.1066(2)	-0.3095(8)	0.2009(3)	0.072(4)
C23	0.1569(3)	-0.4243(10)	0.2051(4)	0.091(5)
C24	0.1663(3)	-0.5588(9)	0.2582(4)	0.084(5)
C25	0.1261(3)	-0.5811(8)	0.3081(4)	0.081(5)
C26	0.0753(2)	-0.4660(8)	0.3049(3)	0.073(4)

[*I*(*F_o*) > 4σ(*I*(*F_o*))]; *R* = 0.059, *R_w* = 0.064 (anisotrop, H-Atome isotrop), Ge und die *trans*-ständige CO-Gruppe sind fehlgeordnet. Verfeinerung unter Annahme von 114 pm für C-O und Besetzungsfaktor 0.5 sowie Berücksichtigung der Molekülgeometrie. Ausgewählte Abstände [pm]: Mo-Ge 239.4(1), Mo-C1 204(1), Mo-C2 207(1), Mo-C3, 207(2), C1-O1 112(1), C2-O2 108(1), C3-O3 126(1), P-C11 180(1), P-C21 179(1).

Kristalldaten von 5b: C₂₉H₂₃GeWO₃P (738.9); monokline Raumgruppe *C2/c*; *a* = 2222.7(5), *b* = 702.5(1), *c* = 1852.9(4) pm, β = 96.11(2)°, *V* = 2883.2(1) · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *d_c* = 1.71 g cm⁻³; Meßbereich: 4.5° < 2Θ < 50°; Kristallgröße 0.5, 0.3, 0.2 mm; 2552

Tab. 5. Atomparameter und Temperaturfaktoren $U_{eq} \cdot 10^{-3}$ mit Standardabweichungen von **5b**

ATOM	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ge	0.2119(2)	0.0113(6)	0.0774(4)	0.095(3)
W	0.250	0.250	0.000	0.085(1)
C1	0.2809(6)	0.3842(30)	0.0934(10)	0.101(16)
O1	0.2987(5)	0.4604(19)	0.1455(7)	0.123(12)
C2	0.3289(6)	0.1064(22)	0.0018(8)	0.080(11)
O2	0.3719(6)	0.0317(18)	0.0037(6)	0.116(10)
C3	0.2876(30)	0.4816(64)	-0.0604(17)	
O3	0.3101(15)	0.6054(47)	-0.0910(17)	
P	0.00000	-0.1819(6)	0.25000	0.055(3)
C11	-0.0066(5)	-0.0284(16)	0.1717(6)	0.060(7)
C12	-0.0525(6)	-0.0383(19)	0.1182(7)	0.074(9)
C13	-0.0554(8)	0.0880(24)	0.0604(8)	0.093(12)
C14	-0.0112(10)	0.2134(23)	0.0564(9)	0.099(15)
C15	0.0347(9)	0.2289(18)	0.1089(10)	0.095(14)
C16	0.0399(7)	0.1080(17)	0.1685(8)	0.080(10)
C21	0.0662(5)	-0.3294(19)	0.2514(7)	0.067(9)
C22	0.1067(6)	-0.3099(19)	0.2003(7)	0.073(9)
C23	0.1552(6)	-0.4322(22)	0.2023(8)	0.097(12)
C24	0.1663(7)	-0.5606(19)	0.2573(10)	0.092(13)
C25	0.1254(7)	-0.5799(20)	0.3074(8)	0.088(11)
C26	0.0762(5)	-0.4670(17)	0.3056(7)	0.070(8)

Tab. 6. Atomparameter und Temperaturfaktoren $U_{eq} \cdot 10^{-3}$ mit Standardabweichungen von **7b**

ATOM	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	0.5000(0)	0.4154(0)	0.0000(0)	0.086(1)
Ge	0.4772(2)	0.2231(0)	-0.1238(2)	0.071(2)
P	0.0000(0)	0.4648(0)	0.5000(0)	0.042(2)
C1	0.6177(7)	0.5440(18)	0.0570(10)	0.102(3)
C2	0.4785(19)	0.2383(19)	-0.0988(11)	0.070(3)
O1	0.6939(6)	0.6249(16)	0.0922(8)	0.118(2)
O2	0.4546(15)	0.1436(19)	-0.1751(11)	0.103(3)
C11	0.0685(7)	0.3185(14)	0.6334(7)	0.048(2)
C12	0.0533(8)	0.3525(14)	0.7124(8)	0.053(2)
C13	0.1093(9)	0.2343(17)	0.8143(9)	0.074(2)
C14	0.1800(9)	0.1020(16)	0.8413(10)	0.066(2)
C15	0.1957(9)	0.0669(15)	0.7616(10)	0.062(2)
C16	0.1400(8)	0.1796(13)	0.6616(9)	0.057(2)
C21	-0.0991(7)	0.6204(13)	0.4755(8)	0.046(2)
C22	-0.2132(7)	0.6020(14)	0.3720(8)	0.050(2)
C23	-0.2845(8)	0.7294(17)	0.3551(9)	0.064(2)
C24	-0.2436(9)	0.8680(15)	0.4412(9)	0.072(2)
C25	-0.1312(8)	0.8767(14)	0.5454(10)	0.065(2)
C26	-0.0588(8)	0.7557(14)	0.5627(9)	0.059(2)

symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1662 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$]; $R = 0.07$, $R_w = 0.07$; Fehlordnungen und Verfeinerung analog **4b**. Ausgewählte Abstände [pm]: W-Ge 243.1(4), W-C1 201(2), W-C2 202(2), W-C3 225(3), C1-O1 115(2), C2-O2 119(2), C3-O3 121(1), P-C11 180(1), P-C21 180(1).

Kristalldaten von **7b**: $C_{27}H_{23}GeNiO_3P$ (557.7); monokline Raumgruppe $C2$; $a = 1685.5(7)$, $b = 709.8(6)$, $c = 1518.9(4)$ pm, $\beta = 134.71(3)^\circ$, $V = 1291.5(4) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d_c = 1.43$ gcm⁻³; Meßbereich: $4.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$; Kristallgröße 0.8, 0.2, 0.1 mm; 1062 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 850 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$]; $R = 0.068$, $R_w = 0.075$. Ge und Carbonylgruppe C2-O2 sind fehlgeordnet; Verfeinerung analog **4b**. Ausgewählte Abstände [pm]: Ni-Ge 212.9(2), Ni-C1 176(1), Ni-C2 179(1), C1-O1 114 (fix.), C2-O2 114 (fix.), P-C11 180(1), P-C21 181(1).

Kristalldaten von **8b**: $C_{44}H_{38}GeNiO_2P_2$ (792.0); monokline Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1037.3(10)$, $b = 2237.3(30)$, $c = 1694.7(10)$ pm, $\beta = 96.23(8)^\circ$, $V = 3910.6(7) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_c = 1.74$ gcm⁻³; Meßbereich: $4.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$; Kristallgröße 0.8, 0.4, 0.2 mm; 6943 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3767 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$]; $R = 0.116$, $R_w = 0.117$; Geringe Kristallqualität, vermutlich keine Fehlordnungen. Ausgewählte Abstände [pm]: Ni-Ge 235.3(2), Ni-P1 218.0(3), Ni-C1 175(2), Ni-C2 177(2),

P1-C3 181(1), P1-C9 185(1), P1-C15 182(1), C1-O1 114(2), C2-O2 114(2), P2-C21 180(1), P2-C27 177(1), P2-C33 180(1), P2-C39 181(1).

Tab. 7. Atomparameter und Temperaturfaktoren $U_{eq} \cdot 10^{-3}$ mit Standardabweichungen von **8b**

ATOM	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	0.1341(2)	0.1646(1)	0.2072(1)	0.057(1)
Ge	0.3150(1)	0.1253(1)	0.1525(1)	0.071(1)
P1	0.1700(3)	0.1408(1)	0.3324(2)	0.051(2)
O1	-0.099(1)	0.106(1)	0.137(1)	0.094(7)
O2	0.164(1)	0.291(1)	0.178(1)	0.117(12)
C1	-0.005(1)	0.128(1)	0.164(1)	0.075(10)
C2	0.157(2)	0.242(1)	0.190(1)	0.082(13)
C3	0.049(1)	0.164(1)	0.395(1)	0.051(7)
C4	0.070(1)	0.166(1)	0.479(1)	0.066(9)
C5	-0.021(1)	0.182(1)	0.525(1)	0.076(11)
C6	-0.141(1)	0.200(1)	0.491(1)	0.078(10)
C7	-0.167(1)	0.198(1)	0.409(1)	0.076(10)
C8	-0.075(1)	0.181(1)	0.362(1)	0.059(7)
C9	0.315(1)	0.174(1)	0.389(1)	0.056(8)
C10	0.331(1)	0.235(1)	0.378(1)	0.078(10)
C11	0.425(2)	0.269(1)	0.426(1)	0.091(11)
C12	0.504(1)	0.238(1)	0.483(1)	0.087(13)
C13	0.494(1)	0.180(1)	0.493(1)	0.079(11)
C14	0.392(1)	0.145(1)	0.447(1)	0.074(9)
C15	0.189(1)	0.062(1)	0.354(1)	0.061(9)
C16	0.094(1)	0.028(1)	0.385(1)	0.072(9)
C17	0.104(2)	-0.034(1)	0.397(1)	0.087(13)
C18	0.205(2)	-0.062(1)	0.373(1)	0.091(15)
C19	0.303(2)	-0.031(1)	0.342(1)	0.090(12)
C20	0.292(1)	0.030(1)	0.330(1)	0.077(10)
P2	0.7820(3)	0.4045(1)	0.2874(2)	0.056(2)
C21	0.737(1)	0.334(1)	0.241(1)	0.058(8)
C22	0.821(1)	0.307(1)	0.191(1)	0.075(10)
C23	0.785(2)	0.252(1)	0.157(1)	0.084(12)
C24	0.673(2)	0.226(1)	0.172(1)	0.078(11)
C25	0.594(2)	0.252(1)	0.219(1)	0.084(10)
C26	0.623(1)	0.306(1)	0.256(1)	0.073(10)
C27	0.658(1)	0.425(1)	0.346(1)	0.061(8)
C28	0.547(1)	0.453(1)	0.312(1)	0.082(11)
C29	0.447(1)	0.464(1)	0.358(1)	0.087(13)
C30	0.452(2)	0.446(1)	0.437(1)	0.094(13)
C31	0.567(2)	0.417(1)	0.469(1)	0.096(15)
C32	0.667(1)	0.409(1)	0.426(1)	0.070(9)
C33	0.933(1)	0.397(1)	0.350(1)	0.060(8)
C34	0.971(2)	0.342(1)	0.379(1)	0.097(14)
C35	1.077(1)	0.337(1)	0.436(1)	0.090(12)
C36	1.138(1)	0.386(1)	0.467(1)	0.093(13)
C37	1.101(2)	0.440(1)	0.437(1)	0.147(24)
C38	0.997(2)	0.446(1)	0.381(1)	0.117(18)
C39	0.793(1)	0.462(1)	0.213(1)	0.059(8)
C40	0.798(2)	0.522(1)	0.238(1)	0.099(17)
C41	0.811(2)	0.565(1)	0.184(1)	0.108(18)
C42	0.814(2)	0.550(1)	0.104(1)	0.099(13)
C43	0.798(2)	0.494(1)	0.082(1)	0.109(19)
C44	0.790(2)	0.449(1)	0.135(1)	0.087(15)

CAS-Registry-Nummern

1a: 114738-74-8 / **1b**: 114738-71-5 / **2b**: 114738-73-7 / **4b**: 114738-76-0 / **5b**: 91320-38-6 / **6b**: 114738-78-2 / **7a**: 114738-87-3 / **7b**: 114738-80-6 / **8b**: 114738-82-8 / **9b**: 114738-84-0 / **10b**: 114738-86-2 / $V(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)$: 12108-04-2 / $Nb(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)$: 12108-03-1 / $Re(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$: 12097-73-1 / $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$: 13007-90-4 / $Co(CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)$: 12129-77-0 / $Co(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)$: 12078-25-0 / $KGeH_3$: 18987-56-9

¹⁾ K. M. Mackay und B. K. Nicholson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson et al., Hrsg.), Bd. 6, S. 1043ff, Pergamon Press Oxford 1982.

²⁾ R. D. George, K. M. Mackay, S. R. Stobert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1505.

³⁾ ^{3a)} R. D. George, K. M. Mackay, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 974. — ^{3b)} D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **104** (1976) 179.

⁴⁾ D. Melzer, E. Weiss, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2464.

- ⁵⁾ D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 67.
- ⁶⁾ M. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **85**(1963) 2021.
- ⁷⁾ W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 451.
- ⁸⁾ D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) 331.
- ⁹⁾ Lit.¹⁾, S. 1108 und dort zitierte Lit.
- ¹⁰⁾ F. Glocking, A. Mc Gregor, M. L. Schneider, H. M. M. Shearer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 3101.
- ¹¹⁾ T. Birchall, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* (1966) **5** 2177.
- ¹²⁾ W. Gäde, *Dissertation*, Universität Hamburg (1984).
- ¹³⁾ G. Thirase, E. Weiss, H. J. Hennig, H. Lechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **85** (1963) 2021.
- ¹⁴⁾ G. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- ¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53063, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[49/88]