

Disproportionierung von Schwefeldioxid am Molybdän(0)-Komplex *trans*-[(dppe)₂Mo(N₂)₂] Molekülstruktur von *trans*-[(dppe)₂Mo(S)O] · SO₂ · H₂SO₄

Ingo-Peter Lorenz*, Gudrun Walter und Wolfgang Hiller

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

Eingegangen am 13. November 1989

Key Words: Chalkogenido complex, mixed, of molybdenum / Disproportionation of SO₂ / Sulfur, dioxide, monoxide / Oxidative addition of SO / Molybdenum complexes

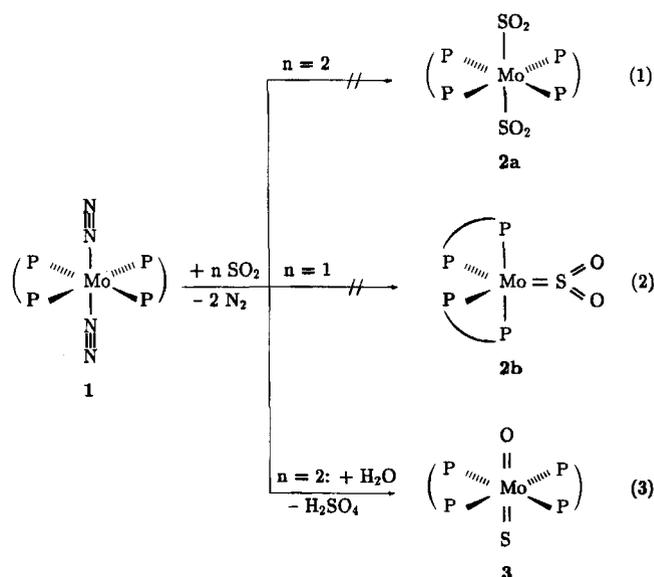
Disproportionation of Sulfur Dioxide by the Molybdenum(0) Complex *trans*-[(dppe)₂Mo(N₂)₂]. Molecular Structure of *trans*-[(dppe)₂Mo(S)O] · SO₂ · H₂SO₄

Sulfur dioxide disproportionates into sulfur monoxide and sulfuric acid, when it is passed through a solution of the molybdenum(0) complex *trans*-[(dppe)₂Mo(N₂)₂] (**1**) in toluene. Whereas SO undergoes an oxidative addition reaction onto the intermediate 14 VE-complex fragment (dppe)₂Mo to give the mixed dichalkogenidomolybdenum(IV) complex *trans*-[(dppe)₂Mo(S)O] (**3**), both molecules H₂SO₄ and intact SO₂ re-

main in the solvating sphere. According to an X-ray structural analysis **3** crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*n* and shows an octahedral configuration at the central molybdenum atom with the oxo and sulfido ligands in *trans* positions; the two solvent molecules ethanol and toluene are also incorporated into the crystal lattice.

Das große Interesse an Umsetzungen von Schwefeldioxid mit Übergangsmetallkomplexen liegt sowohl an der strukturellen Vielfalt der resultierenden SO₂-Komplexe¹⁻³ als auch an der variantenreichen Reaktivität von SO₂; freies SO₂ geht Additions- und Insertionsreaktionen ein, koordiniertes SO₂ Eliminierungs-, Substitutions-, Additions-, Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Durch die verstärkten ökologischen Bestrebungen in jüngster Zeit kommt im Zusammenhang mit dem Problem der Rauchgasentschwefelung der Reduktion von SO₂ eine besondere Bedeutung zu. Die bisherigen Übergangsmetall-induzierten bzw. -zentrierten Reduktionen von SO₂ führten zu Disulfido-⁴), Thiosulfato-⁵) und Dithionito-Komplexen⁶); auch die Bildung des Dithionato-Komplexes [(η⁶-C₆H₆)₂Cr]S₄O₁₀⁷) verläuft über eine primäre Reduktion von SO₂. Bei eigenen Untersuchungen über Schwefelmonoxid als Komplexligand gelang uns durch Umsetzung mit dem Tetrahydrido-Komplex [(dppm)₂CoIrH₂]₂ (dppm = Ph₂PCH₂PPh₂) erstmals die partielle Desoxygenierung von freiem SO₂ zu komplexgebundenem Schwefelmonoxid und Schwefel^{8,9}). Reduktionsreaktionen von SO₂ interessieren aber auch in der Bioanorganischen Chemie als Modellsysteme für das aktive Zentrum der Sulfitreduktase^{10,11}), einem Porphinatoeisen(II)-Komplex. Ein bereits für biologische Redoxenzyme wie Nitrogenase eingesetztes funktionelles Modell ist der Komplex (dppe)₂Mo(N₂)₂ (**1**)^{12,13}) (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂), dessen Eignung als strukturelles und funktionelles Modell für die oben genannte Sulfitreduktase bei der Umsetzung mit SO₂ getestet werden sollte.

bevorzugten N₂-Eliminierung aus **1** und starken Lewis-Acidität des resultierenden Komplexfragments haben wir gemäß Gl. (1,2) die Bildung der Bis- bzw. Monoschwefeldioxid-Komplexe **2a, b** mit η¹-S-planarer Ligandenfunktion erwartet. Sie ließen sich jedoch nicht, auch nicht als Intermediate durch ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Kontrolle, nachweisen. Vielmehr entstand gemäß Gl. (3) nach längerem Stehenlassen der Reaktionslösung der gemischte Dichalkogenido-Komplex (dppe)₂Mo(S)O (**3**) in Form violetter Kristalle. **3** ist gut löslich in CH₂Cl₂, jedoch kaum in allen anderen Lösungsmitteln. Der Komplex zersetzt sich bei Raumtemperatur und Luftzutritt, insbesondere in Lösung, in geschlossenen Kapillaren erst bei 185°C.



Resultate und Diskussion

In Analogie zur Bildung von SO₂-Komplexen wurde SO₂-Gas durch eine Lösung von **1** in Toluol geleitet. Wegen der

Aufgrund der ausgeprägten Oxo- bzw. Thiophilie von Molybdän, des ziemlich starren MP_4 -Gerüsts in $(dppe)_2M$ -Komplexen und nicht zuletzt wegen der oben genannten metallinduzierten bzw. -zentrierten Reduktionsreaktionen von SO_2 kann ein Vorschlag zum Reaktionsverlauf gemacht werden; ausschlaggebender Faktor war jedoch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3** mit dem Beweis des eingelagerten H_2SO_4 -Moleküls. Schwefeldioxid besitzt sowohl reduzierende als auch oxidierende Eigenschaften; unter dem möglicherweise koordinativen Einfluß des nucleophilen Komplexfragments kann elektrophiles SO_2 disproportionieren – im einfachsten Fall in SO und SO_3 , das mit Feuchtigkeitsspuren H_2SO_4 ergibt. SO kann zwar von Mo prinzipiell koordiniert werden (η^1 -S- bzw. η^2 -SO), wie ähnliche Untersuchungen unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsschluß zeigen¹⁴⁾, die oxidative Additionsreaktion an das tetragonal planare Molybdän(0)-Zentrum scheint jedoch bevorzugt; der Wechsel der Oxidationsstufe und die Knüpfung zweier Mo(IV)-Chalkogen-Doppelbindungen liefern den Energiegewinn.

Verbindung **3** weist aufgrund der *trans*-axialen Position der Chalkogenidoliganden im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2) lediglich ein Singulettsignal bei $\delta = 39.2$ auf. Die Phenyl- bzw. Ethan-Protonen des dppe-Liganden spalten im 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) zu je einem Multipllett bei $\delta = 7.2$ bzw. 2.9 auf. Die Protonen des H_2SO_4 -Moleküls werden wegen ungünstiger Intensitätsverhältnisse (2:8:40) und sehr rascher H/D-Austauschphänomene nicht detektiert. Im IR-Spektrum (fest/KBr) von **3** werden neben den charakteristischen Absorptionsbanden für die dppe-Liganden solche für $\nu(MoO)$ bei 946 (m) und $\nu(MoS)$ bei 480 cm^{-1} (w) gefunden. Außerdem werden die typischen Frequenzen für das H_2SO_4 -Molekül festgestellt: $\nu(OH) = 2970$, $\nu(SO) = 1370, 1170, 570\text{ cm}^{-1}$; die drei IR-Frequenzen für das SO_2 -Molekül können wegen Überlagerungen dagegen nicht mit letzter Sicherheit ausgemacht werden. Das FAB-Massen-

spektrum von **3** zeigt als massenhöchsten Peak den $[M + 2]^+$ -Peak bei $m/z = 944$, außerdem ein Signal bei $m/z = 546$ für die Abspaltung eines dppe-Liganden.

Die Kristallstrukturbestimmung von **3** bestätigt das oxidative Additionsprodukt sowie das oktaedrische Grundgerüst um das zentrale Molybdänatom (vgl. Abb. 1 und Tab. 1, 2). Analog zum Edukt **1** enthält auch Komplex **3** eine nahezu tetragonal planare MoP_4 -Struktureinheit ($Mo-P_n$ 254.7–256.8 pm) und eine lineare dreiatomige S–Mo–O-Anordnung in *trans*-axialer Lage ($Mo-O1$ 177 pm, $Mo-S1$ 241.5 pm; $O1-Mo-S1$ 178°). Durch den starken *trans*-Effekt des Oxoliganden rückt der $Mo-S1$ -Abstand fast in den Bereich von $Mo-S$ -Einfachbindungen¹⁵⁾, und die vier Phosphoratome der beiden dppe-Liganden sind in Richtung auf den Sulfidoliganden leicht versetzt ($O1-Mo-P_n \approx 91-93^\circ$, $S1-Mo-P_n \approx 86-89^\circ$). Während die beiden Chelatwinkel $P1-Mo-P2$ bzw. $P3-Mo-P4$ jeweils bei 80° liegen, sind die übrigen cisoiden Winkel mit Phosphanbeteiligung um ca. 20° aufgeweitet ($P1-Mo-P3$ bzw. $P2-Mo-P4 \approx 99-100^\circ$). Die beiden durch die dppe-Liganden gebildeten *trans*-ständigen und fünfgliedrigen MoP_2C_2 -Ringsysteme weisen die übliche Twist-Konformation und normale Bindungsabstände und -winkel auf.

Tab. 1. Bindungslängen [pm] in $3 \cdot SO_2 \cdot H_2SO_4 \cdot Toluol \cdot Ethanol$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo–S1	241.5(7)	P3–C3	189(2)
Mo–P1	255.3(8)	P3–C51	179(3)
Mo–P2	256.8(8)	P3–C61	184(3)
Mo–P3	255.8(7)	P4–C4	187(2)
Mo–P4	254.7(8)	P4–C71	186(3)
Mo–O1	177(1)	P4–C81	186(2)
P1–C1	189(3)	S2–O21	152(3)
P1–C11	183(2)	S2–O22	144(3)
P1–C21	183(2)	S2–O23	151(2)
P2–C2	184(3)	S2–O24	143(2)
P2–C31	187(2)	S3–O31	138(4)
P2–C41	178(3)	S3–O32	136(3)

Tab. 2. Bindungswinkel [$^\circ$] in $3 \cdot SO_2 \cdot H_2SO_4 \cdot Toluol \cdot Ethanol$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S1–Mo–P1	85.7(2)	C2–P2–C41	105(1)
S1–Mo–P2	88.3(2)	C31–P2–C41	103(1)
S1–Mo–P3	88.0(2)	C3–P3–C51	105(1)
S1–Mo–P4	88.5(2)	C3–P3–C61	107(1)
S1–Mo–O1	178.1(6)	C51–P3–C61	103(1)
P1–Mo–P2	80.4(2)	C4–P4–C71	104(2)
P1–Mo–P3	99.9(3)	C4–P4–C81	103(2)
P1–Mo–P4	174.2(2)	C71–P4–C81	103(1)
P1–Mo–O1	92.8(6)	P1–C1–C2	107(2)
P2–Mo–P3	176.2(2)	P2–C2–C1	111(1)
P2–Mo–P4	99.3(3)	P3–C3–C4	106(2)
P2–Mo–O1	92.8(5)	P4–C4–C3	109(1)
P3–Mo–P4	80.0(3)	O21–S2–O22	107(1)
P3–Mo–O1	91.0(5)	O21–S2–O23	106(2)
P4–Mo–O1	92.9(6)	O21–S2–O24	109(1)
C1–P1–C11	104(1)	O22–S2–O23	111(1)
C1–P1–C21	107(2)	O22–S2–O24	111(1)
C11–P1–C21	104(1)	O23–S2–O24	112(1)
C2–P2–C31	106(1)	O31–S3–O32	116(2)

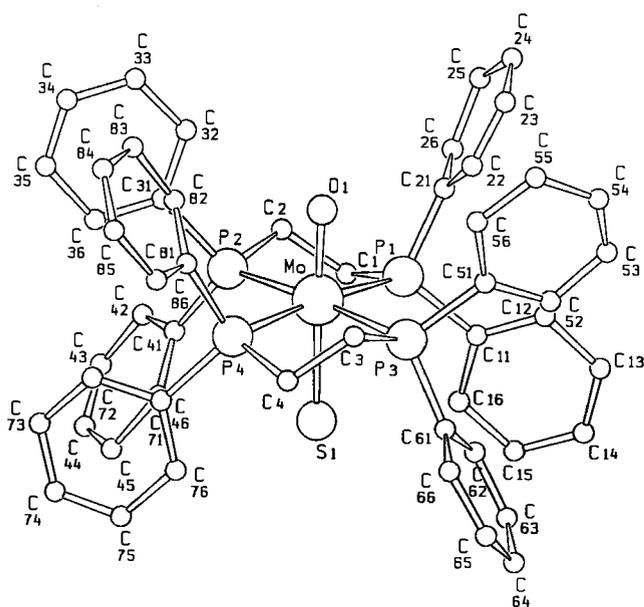


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls **3**

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt überraschenderweise das Vorliegen zweier weiterer, aber nicht koordinierter

Moleküle – nämlich von SO₂ und H₂SO₄ – innerhalb des Kristallgitters; sie werden offensichtlich ohne jegliche bindende Wechselwirkung in die Solvathülle von Komplex **3** miteingebaut (Abstände Mo–S_{SO₂} bzw. Mo–S_{SO₄} länger als 500 pm). Während SO₂ wohl als überschüssiges Edukt angesehen werden darf, ist H₂SO₄ neben dem oxidativ addierten SO das zweite Disproportionierungsprodukt von Schwefeldioxid. Die Abstände S3–O31 bzw. S3–O32 von SO₂ liegen zwischen 136 und 138 pm, der Winkel O31–S3–O32 beträgt 116°. Das H₂SO₄-Molekül weist zwei kurze (S2–O22 144 bzw. S2–O24 143 pm) und zwei lange (S2–O21 152 bzw. S2–O23 151 pm) S–O_n-Abstände auf. Dementsprechend weichen die Winkel O22–S2–O24 (111°) und O21–S2–O23 (106°) am stärksten vom Tetraederwinkel am zentralen Schwefelatom ab. Die Positionen der beiden H-Atome der Hydroxylgruppen konnten nicht ermittelt werden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich außerdem die beiden Solvensmoleküle Toluol und Ethanol (durch **1** als Solvat miteingeschleppt).

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten von **3** · SO₂ · H₂SO₄ · Toluol Ethanol

Formel C ₆₁ H ₆₄ O ₈ P ₄ S ₃ Mo	Formeleinheiten Z = 4
Molmasse 1241.2	Dichte $d_{\text{cr.}}$ = 1.401 g/cm ³
Kristallsystem monoklin	Gesamtzahl der Reflexe 5939
Raumgruppe P2 ₁ /n	symmetrieunabhängige Reflexe
Gitterkonstanten	mit I ≥ 3σ(I) 1941
a = 1698.5(3) pm	Verfeinerte Parameter 315
b = 1938.4(4) pm	Meßbereich Θ _{max} 20°
c = 1872.6(4) pm	Absorptionskoeffizient 4.09 cm ⁻¹
α = 90°	R = 0.077
β = 107.37(3)°	R _w = 0.090
γ = 90°	Meßtemperatur - 50°C
V = 5884.04 x 10 ⁶ pm ³	

Tab. 4. Lageparameter und Temperaturparameter B_{eq} bzw. B_{iso} [10⁴ pm²] der Atome in **3** · SO₂ · H₂SO₄ · Toluol · Ethanol. Die Mo-Lage wurde mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert; angegeben ist der äquivalente isotrope Temperaturparameter gemäß $B_{\text{eq}} = 4/3[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$. Alle anderen Atompositionen wurden nur mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt

Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
Mo	0.1452(1)	0.7776(1)	0.7993(1)	1.99(4)	C55	-0.086(2)	0.720(2)	0.948(2)	7.3(9)
S1	0.2845(4)	0.8164(4)	0.8587(4)	3.1(2)	C56	-0.016(2)	0.707(2)	0.926(2)	5.6(8)
P1	0.1027(4)	0.9015(4)	0.8157(4)	2.3(1)	C61	0.231(1)	0.747(1)	1.009(1)	2.1(6)
P2	0.1555(4)	0.8300(4)	0.6764(4)	2.5(2)	C62	0.255(1)	0.816(1)	1.026(1)	2.5(5)
P3	0.1450(4)	0.7270(4)	0.9254(4)	2.5(1)	C63	0.316(1)	0.829(1)	1.090(1)	2.8(6)
P4	0.2025(4)	0.6579(4)	0.7889(4)	2.6(2)	C64	0.354(2)	0.780(2)	1.143(2)	4.6(7)
O1	0.0417(9)	0.7508(7)	0.7579(8)	2.1(3)	C65	0.327(2)	0.711(2)	1.128(1)	4.2(7)
C1	0.132(1)	0.953(1)	0.742(1)	1.8(5)	C66	0.266(2)	0.692(1)	1.059(1)	3.7(7)
C2	0.102(1)	0.913(1)	0.669(1)	2.8(6)	C71	0.301(1)	0.647(1)	0.766(1)	2.0(5)
C3	0.147(1)	0.631(1)	0.912(1)	1.8(5)	C72	0.299(2)	0.631(1)	0.693(1)	3.2(6)
C4	0.222(1)	0.616(1)	0.882(1)	1.5(5)	C73	0.372(2)	0.632(2)	0.675(1)	4.1(7)
C11	0.146(1)	0.952(1)	0.902(1)	2.4(6)	C74	0.446(1)	0.646(1)	0.726(1)	2.3(6)
C12	0.099(2)	0.966(1)	0.947(1)	3.2(6)	C75	0.445(2)	0.666(1)	0.793(1)	3.0(6)
C13	0.138(2)	1.005(2)	1.016(2)	4.4(7)	C76	0.373(1)	0.667(1)	0.817(1)	2.3(5)
C14	0.218(2)	1.025(2)	1.030(2)	4.8(7)	C81	0.131(1)	0.596(1)	0.724(1)	2.2(5)
C15	0.266(2)	1.010(2)	0.985(2)	5.1(8)	C82	0.072(2)	0.620(1)	0.664(1)	3.2(6)
C16	0.227(1)	0.973(1)	0.918(1)	2.9(6)	C83	0.024(2)	0.572(1)	0.610(1)	2.9(6)
C21	-0.009(1)	0.911(1)	0.797(1)	1.5(5)	C84	0.048(2)	0.501(1)	0.622(1)	3.1(6)
C22	-0.052(2)	0.865(1)	0.822(1)	3.1(6)	C85	0.106(2)	0.479(1)	0.680(1)	3.1(6)
C23	-0.136(2)	0.871(2)	0.811(2)	4.2(7)	C86	0.153(2)	0.524(1)	0.733(1)	3.8(7)
C24	-0.178(2)	0.926(2)	0.769(2)	5.3(8)	S2	-0.1206(4)	0.4855(4)	0.9189(4)	3.4(2)
C25	-0.138(2)	0.970(2)	0.740(2)	7(1)	O21	-0.059(1)	0.429(1)	0.950(1)	5.6(5)
C26	-0.047(2)	0.969(2)	0.755(2)	6.0(9)	O22	-0.143(1)	0.481(1)	0.839(1)	5.8(5)
C31	0.099(1)	0.779(2)	0.592(1)	3.3(6)	O23	-0.077(1)	0.552(1)	0.947(1)	5.5(5)
C32	0.014(1)	0.779(1)	0.570(1)	2.3(5)	O24	-0.191(1)	0.476(1)	0.944(1)	4.4(5)
C33	-0.030(2)	0.741(1)	0.505(1)	3.7(7)	S3	-0.0598(5)	0.5099(5)	0.7548(5)	5.5(2)
C34	0.014(2)	0.703(1)	0.468(1)	3.3(6)	O31	-0.058(2)	0.581(1)	0.764(2)	10.0(8)
C35	0.098(2)	0.703(2)	0.491(2)	4.9(8)	O32	-0.116(2)	0.485(2)	0.693(2)	10.8(9)
C36	0.140(1)	0.745(1)	0.553(1)	2.8(6)	C91	0.844(2)	0.250(2)	0.757(2)	7(1)
C41	0.250(2)	0.850(1)	0.658(1)	2.8(6)	C92	0.810(2)	0.194(2)	0.777(2)	8(1)
C42	0.250(1)	0.898(1)	0.604(1)	2.1(5)	C93	0.778(2)	0.144(2)	0.725(2)	8(1)
C43	0.325(2)	0.912(2)	0.588(2)	4.7(7)	C94	0.781(2)	0.141(2)	0.654(2)	7(1)
C44	0.396(2)	0.878(1)	0.623(1)	3.9(7)	C95	0.824(2)	0.196(2)	0.637(2)	8(1)
C45	0.398(2)	0.830(1)	0.680(1)	3.7(7)	C96	0.852(2)	0.252(2)	0.683(2)	6.3(9)
C46	0.321(1)	0.817(1)	0.696(1)	3.1(6)	C97	0.877(2)	0.307(2)	0.803(2)	8(1)
C51	0.056(1)	0.742(1)	0.955(1)	2.6(6)	O100	0.403(2)	0.521(2)	0.034(2)	14(1)
C52	0.055(2)	0.794(1)	1.007(2)	4.5(7)	C101	0.460(3)	0.462(2)	0.041(2)	11(1)
C53	-0.015(2)	0.807(2)	1.026(2)	6.7(9)	C102	0.527(2)	0.443(2)	0.018(2)	6.0(9)
C54	-0.082(2)	0.769(2)	1.000(2)	8(1)					

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit; Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen erfolgten unter Argon in getrockneten und argongesättigten Lösungsmitteln; das SO₂-Gas wurde jedoch ungereinigt eingeleitet. Mo(dppe)₂(N₂)₂ (**1**) wurde nach Dilworth et al.¹⁶ dargestellt. — Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Bruker IFS 48 mit Rechner Aspect 1000. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80.13 MHz; int. Standard TMS). — ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.9 MHz; ext. Standard 85proz. H₃PO₄/D₂O). — Elementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo-Erba, Modell 1104. — Kristallstruktur: Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung).

1. *trans*-[1,2-(Diphenylphosphino)ethan-*P,P*]oxothioxomolybdän-(IV)-Schwefeldioxid-Schwefelsäure (**3**·SO₂·H₂SO₄): Durch eine Lösung von 0.27 mmol (250 mg) **1** in 50 ml frisch destilliertem Toluol leitet man bei Raumtemp. 30 min SO₂-Gas. Nach 2stdg. Rühren wird der dunkelviolette Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 165 mg (57%), Zers.-P. 185°C.

C₅₂H₅₀MoO₇P₄S₃ (1103.0) Ber. C 56.63 H 4.57 S 8.72
Gef. C 55.79 H 4.80 S 8.31

2. Kristallstruktur von **3**·SO₂·H₂SO₄·Toluol·Ethanol¹⁷: Ein Einkristallplättchen der Größe 0.2 × 0.2 × 0.05 mm wurde bei Raumtemp. aus einer Toluollösung erhalten und auf dem Gerät CAD-4 bei -50°C vermessen. Tab. 3 enthält die Kristalldaten und Meßbedingungen, Tab. 4 die Lageparameter. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese. Alle Rechnungen erfolgten mit VAXSDP¹⁸ auf einem Rechner Micro VAX 3500, die graphische Darstellung von **3** mit SCHAKAL¹⁹.

CAS-Registry-Nummern

1: 25145-64-6 / **3**: 125641-49-8 / **3**·SO₂·H₂SO₄·Toluol·Ethanol: 125664-82-6 / SO₂: 7446-09-5

- ¹⁾ R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* **46** (1981) 47.
- ²⁾ D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* **3** (1978) 1.
- ³⁾ W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **99** (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 98.
- ⁴⁾ C. R. Brulet, S. S. Isied, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4758.
- ⁵⁾ G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3181.
- ⁶⁾ G. J. Kubas, H. J. Wassermann, R. R. Ryan, *Organometallics* **4** (1985) 2012.
- ⁷⁾ C. Elschenbroich, R. Gondrum, W. Massa, *Angew. Chem.* **97** (1985) 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 967.
- ⁸⁾ A. Neher, I.-P. Lorenz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1342.
- ⁹⁾ A. Neher, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1989.
- ¹⁰⁾ L. M. Siegel, P. S. Davis, H. J. Kamin, *J. Biol. Chem.* **249** (1974) 1572.
- ¹¹⁾ W. R. Scheidt, Y. Ja Lee, M. G. Finnegan, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4725.
- ¹²⁾ E. E. van Tamelen, J. A. Gladysz, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1347.
- ¹³⁾ J. Chatt, F. R. S. Leigh, G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 121.
- ¹⁴⁾ G. Walter, geplante *Dissertation*, Universität Tübingen, 1990.
- ¹⁵⁾ D. L. Stevenson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3721.
- ¹⁶⁾ J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 119.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁸⁾ Structure Determination Package VAX SDP, Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- ¹⁹⁾ E. Keller, Programm SCHAKAL, Universität Freiburg.

[372/89]