

Zweikernige μ -Benzylidin-Komplexe mit Doppelbindung zwischen Rheniumatomen

Wolfgang A. Herrmann*, Paul Kiprof und Josef K. Felixberger

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 30. März 1990

Key Words: Alkyldiyne ligands / Rhenium complexes / Metal–metal multiple bonds

Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, LXXXII¹⁾. – Dinuclear μ -Benzylidyne Complexes Having a Double Bond between Rhenium Atoms

The dialkylrhenium(V) complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**3**) reacts with the organotitanium reagents $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) to yield the dinuclear rhenium(IV) complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{X}_3(\text{CC}_6\text{H}_5)$ (**4a, b**). According to a single-crystal X-ray diffraction analysis, **4a'** ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ in place of C_5Me_5) represents one of the few known examples of μ -alkylidyne com-

plexes that have metal-to-metal multiple bonds. The molecule of C_2 symmetry has a planar four-membered $\text{Re}, \text{Cl}, \text{Re}', \text{C}$ -ring geometry and two *trans*-oriented sets of ligands. Very small angles at the bridging chloro ligand and alkyldiyne carbon atom result from the short metal-metal distance (double bond).

In vorangegangenen Publikationen dieser Reihe haben wir über Synthese, Strukturen und Reaktionen von Organorhenium(V)-Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{R}_2$ berichtet^{2–4)}. Die meisten dieser Verbindungen reagieren mit den Halogenierungsreagenzien $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) unter Abspaltung der Oxo- und Alkyl-Liganden, zumeist unter Reduktion^{2c,3a,5)}. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einen weiteren, zu einem μ -Alkyldiyne-Komplex führenden Reaktionsweg.

Präparative Ergebnisse: Benzylidin- aus Benzyl-Liganden

Mit Hilfe der genannten titanorganischen Reagenzien läßt sich der Dimethyl-Komplex **1** gezielt desoxygenieren (Toluol, Raumtemp.). In redoxneutraler Reaktion entsteht die Kom-

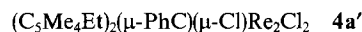
plexverbindung **2** gemäß Schema 1⁵⁾. Das Bild ändert sich, wenn die Methyl-Liganden gegen andere Alkylgruppen ausgetauscht werden. So reagiert das Benzyl-Derivat **3** mit den Organotitan(IV)-halogeniden erst in siedendem Toluol. Es resultiert eine andersartige Substanzklasse, nämlich die μ -Benzylidin-Komplexe **4a, b** des vierwertigen Rheniums (Schema 1). Die beiden luftbeständigen Komplexverbindungen erhält man nach Säulenchromatographie an silanisierendem Kieselgel als braunviolette Kristalle mit 85 bzw. 60% Ausbeute.

Die an die reduktive Chlorierung gebundenen Abspaltungsprodukte sind nicht auf einfache Weise quantifizierbar; es dominieren die Benzyl-Folgeprodukte Toluol und Bibenzyl. Aus den Halogenierungsreagenzien entstehen die Oxohalogenide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiOX}]_4$.

Eine hohe Molekülsymmetrie von **4a, b** war aus den Kernresonanz-Spektren zu folgern (¹H, ¹³C), in denen die einfachen Signalsätze auftreten. Das im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **4a** bei $\delta = 325.5$ (CDCl_3) erscheinende Singulett ist für metallgebundene Alkyldiyne-C-Atome typisch⁹⁾.

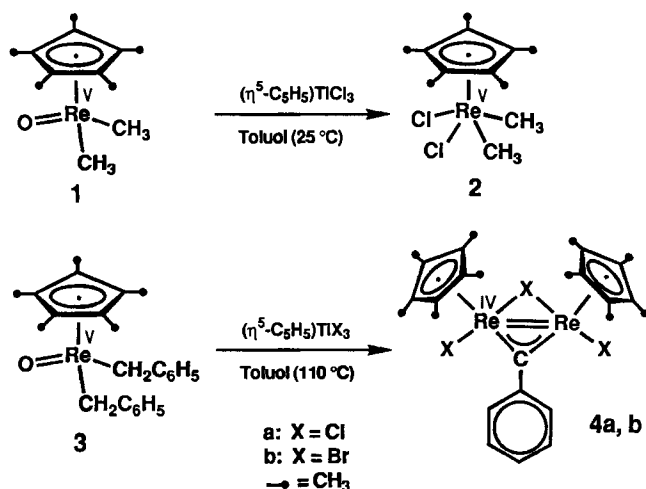
Kristall- und Molekülstruktur: Benzylidin-Brücke und Metall-Metall-Doppelbindung

Ein Einkristall des Chloro-Derivats **4a'** ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ statt C_5Me_5) wurde einer Röntgenstruktur-Analyse bei Raumtemperatur unterzogen. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungswinkel und -abstände in Tab. 2 aufgelistet.



Die Verbindung kristallisiert in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (kristallographische Symmetrie

Schema 1



Tab. 1. Atomparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für den zweikernigen μ -Benzylidin-Komplex $4a^a$

Atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Re1	0.25657(4)	0.08665(2)	0.17482(3)	2.782(9)
Re2	0.83307(4)	0.44906(2)	0.20737(2)	2.077(7)
C11	1/4	0.2113(2)	1/4	3.47(9)
C12	0.0416(3)	0.1024(2)	0.1066(2)	4.68(7)
C13	3/4	0.3255(2)	1/4	2.95(8)
C14	1.0214(3)	0.4303(2)	0.3110(2)	4.02(7)
C1	1/4	-0.0009(8)	1/4	3.0(3)*
C2	3/4	0.5365(7)	1/4	2.3(3)
C11	0.436(1)	0.1186(6)	0.1453(7)	3.8(3)
C12	0.345(1)	0.1492(6)	0.0751(6)	4.1(3)
C13	0.276(1)	0.0857(7)	0.0312(6)	4.0(3)
C14	0.319(1)	0.0118(6)	0.0743(6)	3.8(3)
C15	0.423(1)	0.0334(5)	0.1429(6)	3.4(2)
C20	0.360(2)	-0.0965(8)	-0.0199(9)	11.6(5)
C21	0.540(1)	0.1668(7)	0.1996(7)	5.2(3)
C22	0.330(1)	0.2364(7)	0.0482(8)	6.0(4)
C23	0.179(1)	0.0918(8)	-0.0480(7)	6.8(4)
C24	0.289(1)	-0.0722(6)	0.0439(7)	5.4(3)
C25	0.518(1)	-0.0229(7)	0.1959(7)	5.2(3)
C31	1/4	-0.0905(7)	1/4	2.8(3)
C32	0.157(1)	-0.1315(6)	0.1929(7)	4.0(3)
C33	0.158(1)	-0.2138(6)	0.1932(8)	5.7(3)
C34	1/4	-0.2536(8)	1/4	7.3(5)
C41	0.782(1)	0.5015(5)	0.0803(6)	2.8(2)
C42	0.910(1)	0.5235(5)	0.1113(6)	3.0(2)
C43	0.984(1)	0.4522(6)	0.1177(6)	3.7(3)
C44	0.901(1)	0.3859(5)	0.0991(5)	2.8(2)
C45	0.775(1)	0.4154(6)	0.0749(6)	2.9(2)
C50	0.655(1)	0.3495(8)	-0.0554(7)	5.7(3)
C51	0.674(1)	0.5575(6)	0.0500(6)	4.0(3)
C52	0.967(1)	0.6047(6)	0.1125(7)	5.3(3)
C53	1.125(1)	0.4478(8)	0.1395(7)	5.4(3)
C54	0.940(1)	0.2984(6)	0.0991(7)	4.6(3)
C55	0.662(1)	0.3666(6)	0.0376(6)	3.6(3)
C61	3/4	0.6236(8)	1/4	2.5(3)
C62	0.864(1)	0.6661(6)	0.2759(6)	3.3(2)
C63	0.863(1)	0.7493(6)	0.2761(7)	4.8(3)
C64	3/4	0.7881(8)	1/4	5.7(5)

^{a)} Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert nach $B_{eq} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot B_{11} + \dots + ac(\cos\beta) \cdot B_{13}]$.

* Das mit Stern gekennzeichnete Atom C1 ist mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinert.

C_2). Sie unterscheiden sich nur in der Stellung der beiden Ethyl-Substituenten am π -aromatischen Liganden. Während bei Molekül 1 die Ethylgruppen neben dem Benzylidin zu liegen kommen, befinden sie sich in Molekül 2 näher am verbrückenden Chloro-Liganden (siehe Abb. 1).

Wie Abb. 1 zeigt, liegt ein C_2 -symmetrisches Molekül vor, dessen endständige Chloro-Liganden ebenso *trans*-Positionen zueinander einnehmen wie die beiden zentrisch π -gebundenen Fünfringliganden. Geprägt wird die Molekülstruktur von dem vollkommen ebenen viergliedrigen Re,C,Re',Cl-Ringsystem. Unter Heranziehung der Strukturdaten erkennt man die große Nähe der beiden Metallatome: Sie sind nur 250.49(5) bzw. 251.91(4) pm voneinander entfernt, so daß die Annahme einer Doppelbindung naheliegt. Einen vergleichbaren Abstand [250.6(<1) pm] haben wir unlängst für den Re^{III} -Komplex $[(\eta^5-C_5Me_4Et)ReCl_2]_2$ gemessen⁴⁾. Die beiden Brückenliganden werden formal als einfach anionisch (Chloro) bzw. als Trianion (Alkylidin-Ligand) aufgefaßt.

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten des μ -Benzylidin-Komplexes $4a'$. Einander entsprechende Daten der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle stehen in der Tabelle nebeneinander^{a)}

Bindungslängen [pm]			
Re1-Re1'	250.49(5)	Re2-Re2'	251.91(4)
Re1-C11	242.8(1)	Re2-C13	241.6(1)
Re1-C12	236.9(2)	Re2-C14	237.2(1)
Re1-C1	192.5(5)	Re2-C2	192.8(5)
Re1-Cp1	194	Re2-Cp2	195
Bindungswinkel [°]			
Re1-C1-Re1'	81.2(3)	Re2-C2-Re2'	81.6(2)
Re1-C11-Re1'	62.11(5)	Re2-C13-Re2'	62.85(4)
C1-Re1-C11	108.4(1)	C2-Re2-C13	107.8(1)
C11-Re1-C12	90.44(4)	C13-Re2-C14	89.88(4)
C1-Re1-Cp1	120.5	C2-Re2-Cp2	120.7
C11-Re1-Cp1	119.3	C13-Re2-Cp2	119.1
C12-Re1-Cp1	110.3	C14-Re2-Cp2	110.3

^{a)} Cp1 und Cp2 bezeichnen die Zentren der aromatischen π -Liganden der beiden unabhängigen Moleküle.

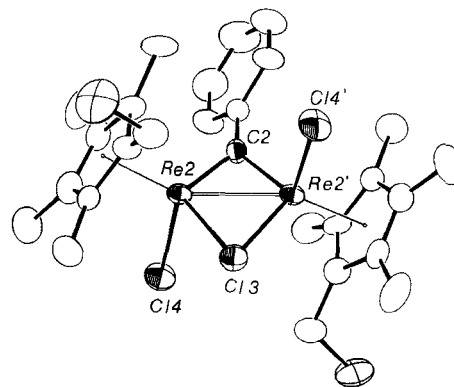
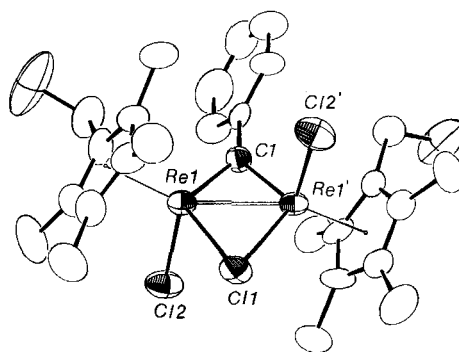
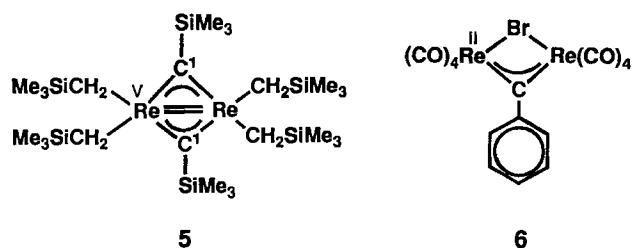


Abb. 1. Kristall- und Molekülstruktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle des μ -Benzylidin-Komplexes $4a'$ (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

Diskussion der Molekülstruktur

Der erste authentische Metallkomplex (Niob) mit Alkylidin-Brücke ist erst im Jahre 1971 bekannt geworden⁶⁾. Bis heute sind nur zwei weitere Komplexe **5**⁷⁾ und **6**⁸⁾ des Rheniums strukturchemisch definiert⁹⁾. Im erstgenannten Beispiel liegt wohl eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen vor [$d(\text{Re}-\text{Re}) = 255.7(1) \text{ pm}$; formale Bindungsordnung 2]⁷⁾. Anders wären die kurzen Re-C1-Abstände (193 pm) und die kleinen Re-C1-Re'-Winkel (83.0°) nicht erklärbar. Der größere Elektronenreichtum im Komplex **6** (Metall-Oxidationsstufe + II) führt dort nämlich ausweislich des um ca. 100 pm (!) größeren Abstands (353 pm) zu keiner bindenden Wechselwirkung der Metallatome; entsprechend groß sind die Abstände Re-C1 (214 pm) und der Re-C1-Re'-Winkel (112°)⁸⁾.



Die von uns für den neuen Rhenium(IV)-Komplex **4a'** gefundenen Strukturdaten liegen trotz Konstitutionsanalogie mit dem Re^{II}-Komplex **6** näher an dem Re^V-Komplex **5**. Die Gemeinsamkeiten, die offensichtlich aus den hohen Metall-Oxidationsstufen resultieren, sind die kurzen Metall-Metall-Abstände, verbunden mit entsprechend kleinen Winkeln an den brückenständigen Atomen (Tab. 2). Der von Fischer et al. beschriebene Komplex **6** gehorcht der „Edelgasregel“, so daß bindende Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen nicht möglich und auch nicht erforderlich sind⁸⁾. Die Komplexe **4** und **5** hingegen weisen elektronisch ungesättigte Metallatome auf, die über Bindungsbeziehungen ihr Elektronendefizit mindern.

Bei gleicher formaler Bindungsordnung streuen die Abstände zwischen Rheniumatomen ziemlich stark, insbesondere wenn strukturchemisch wenig flexible Brückenliganden hinzutreten¹⁰⁾. Andererseits sind ReRe-Doppelbindungen nie länger als ca. 265 pm, und ReRe-Einfachbindungen überschreiten den oberen Grenzwert von ca. 310 pm nicht¹⁰⁾. Insofern sind die hier für die Komplexe **4–6** getroffenen formalen Bindungsordnungen nicht im Widerspruch zu der Elektronenbilanz und zu den ermittelten Abstandsdaten.

Ein Vergleich der μ -Alkylidin-Komplexe **4–6** zeigt die geometrische Anpassungsfähigkeit von Alkylidin-Brückenliganden und lehrt, daß höhere Metall-Oxidationsstufen die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen nach sich ziehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Merck'schen Stiftung für Kunst und Wissenschaft e.V. (Stipendium J. K. F.) danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei auf frühere Publikationen dieser Reihe verwiesen⁹⁾. Die Startverbindung Dibenzyl-oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**3**) wurde nach Lit.¹¹⁾ synthetisiert und gereinigt. Die Darstellung der titanorganischen Reagenzien (η^5 -C₅H₅)TiX₃ (X = Cl, Br) ist in Lit.¹²⁾ beschrieben.

1) μ -Benzylidin- μ -chloro-dichlorobis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dirhenium (**4a**) und μ -Benzylidin- μ -bromo-dibromobis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dirhenium (**4b**): Eine Lösung von 540 mg (1.04 mmol) **3** und 2.00 mmol (η^5 -C₅H₅) TiX₃ in 30 ml Toluol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Auf Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ist dabei zu achten. Nach Abkühlen der Lösung wird sie im Ölpumpenvak. zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt reinigt man säulenchromatographisch an ausgeheiztem, silanisierendem Kieselgel 60 (Merck Nr. 7719; 0.063–0.200 mm; Wasserkühlung). Die Komplexe **4a** (X = Cl) und **4b** (X = Br) werden bei der Chromatographie mit Toluol in braunvioletten Zonen eluiert. Nach Eindampfen der Eluate im Ölpumpenvak. sind die verbleibenden Rückstände bereits analysenrein, können allerdings auch aus Toluol/*n*-Hexan bei –25°C umkristallisiert werden. Ausb. 370 mg (85%) **4a**; violettes Kristallpulver, kein Schmp. bis mind. 285°C; 305 mg (60%) **4b**; violettes Kristallpulver.

4a: ¹H-NMR (400 MHz, 20°C, CDCl₃): $\delta = 1.66$ (s, 30H, CH₃), 7.12 (m, 2H, C₆H₅), 7.36 (m, 3H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (100 MHz, 20°C, CDCl₃): $\delta = 9.3$ (q, CH₃), 102.7 (s, C₅Me₅), 127.4/128.1/128.7 (d, C₆H₅), 157.4 (s, C₆H₅), 325.5 (s, $\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$). – EI/MS (70 eV): m/z (%) = 838 [M]⁺ (100). – IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{Re}-\text{Cl})$ 322 s, 295 s.

C₂₇H₃₅Cl₃Re₂ (838.3) Ber. C 38.68 H 4.21 Cl 12.69 Re 44.42
Gef. C 38.35 H 4.46 Cl 13.03 Re 44.39

4b: ¹H-NMR (400 MHz, 20°C, CDCl₃): $\delta = 1.82$ (s, 30H, CH₃), 7.18 (m, 2H, C₆H₅), 7.39 (m, 3H, C₆H₅). – EI/MS (70 eV): m/z (%) = 972 [M]⁺ (5), 571 [Cp*(Br)₂ReCC₆H₅]⁺ (95), 489 [Cp*BrReCC₆H₅]⁺ (100).

2) μ -Benzylidin- μ -chloro-dichlorobis(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)dirhenium (**4a'**): Die Darstellung und Charakterisierung von **4a'** erfolgten analog zu **4a**.

3) Kristallstrukturanalyse von **4a'**¹³⁾: Die Verbindung kristallisiert aus Aceton bei –25°C in braunvioletten Pyramidenstümpfen; Summenformel C₂₉H₃₉Cl₃Re₂; rel. Molmasse 866.4 a.m.u.; F(000) 1656. Die beobachteten systematischen Auslöschungen (*h*0 l : $h + l = 2n$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe P2₁/n (Int. Tab. Nr. 13; unkonventionelle Aufstellung). Die Gitterkonstanten wurden einer Least-Squares-Verfeinerung von 25 Reflexlagen im Bereich 44.0° < 2 Θ < 47.8° (Mo-K α) entnommen¹⁴⁾: $a = 1086.4(3)$, $b = 1669.1(2)$, $c = 1642.2(5) \text{ pm}$, $\beta = 102.89(1)^\circ$; $V = 2902 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 1.982 \text{ gcm}^{-3}$. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur (23 ± 1°C) auf einem automatischen Monokreisdiffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Chromator (Mo-K α , $\lambda = 71.07 \text{ pm}$) im Meßbereich 2.0° < Θ < 25.0° (h : –12/12, k : 0/16, l : 0/15). Pro Reflex betrug die maximale Meßzeit 60 s im ω -scan-Modus mit variabler Scanbreite von (1.00 ± 0.30 · tan Θ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 100 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur ($\mu = 87.4 \text{ cm}^{-1}$, Transmissionsfaktoren von 0.3618–0.9983) und Mittelung verblieben von 4954 gemessenen Reflexen 4296 (NO) unabhängige Reflexe mit $I > 0.0 \cdot \alpha(I)$, die alle zur Verfeinerung benutzt wurden. Unberücksichtigt blieben 176 ausgelöschte Reflexe und 314 mit negativer Intensität gemessenen Reflexe. – Die Struk-

turlösung gelang mit der Patterson-Methode und mit Hilfe der Differenz-Fourier-Technik. 38 Schweratome [anisotrope Auslenkungsparameter, ein Atom mit isotropem Auslenkungsparameter; 308 Parameter (NV)] wurden „full matrix least squares“-verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome¹⁵⁾ und anomaler Dispersion¹⁶⁾. Das Benzylidin-Kohlenstoffatom C1 läßt sich nur mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinern. Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C–H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturparameter einbezogen aber nicht verfeinert.

$R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.045$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.039$; $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 3.968$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem Shift/Error < 0.01.

Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte hohe Restelektronendichteanteile: 4.80 e⁻/Å³ in 112 pm und 2.01 e⁻/Å³ in 91 pm Abstand von Re1 bzw. Re2. Die Restelektronendichteminima belaufen sich auf -2.11 e⁻/Å³ (58 pm neben Re1) bzw. -2.07 e⁻/Å³ (53 pm neben Re1). Dies und die Tatsache, daß sich das benachbarte Kohlenstoffatom C1 nicht mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinern läßt, lassen den Schluß zu, daß das Molekül von der kristallographischen C₂-Symmetrie geringfügig abweicht.

Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-II¹⁷⁾ mit dem Programmen SHELXS-86¹⁸⁾ und SDP¹⁹⁾ auf den Computern VAX 11/730, Micro VAX 3100 und VAX 8200 als Rechereinheiten. Die graphischen Darstellungen erfolgten unter Verwendung bekannter Rechenprogramme²⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

3: 124354-33-2 / 3 (C₅Me₄Et statt C₅Me₅): 127620-07-9 / 4a: 126579-37-1 / 4a': 127620-06-8 / 4b: 126579-38-2 / (η⁵-C₅H₅)TiCl₃: 1270-98-0 / (η⁵-C₅H₅)TiBr₃: 12240-42-5

- ¹⁾ LXXXI. Mitteilung: J. Takacs, W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, P. Kiprof, M. Cook, *Organometallics*, im Druck.
²⁾ Originalarbeiten: ^{2a)} W. A. Herrmann, M. Flöel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 321. — ^{2b)} W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 297. — ^{2c)} W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, R. Anwänder, E. Herdtweck, P. Kiprof, *Organometallics*, im Druck.

- ³⁾ Zusammenfassungen: ^{3a)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1297. — ^{3b)} W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111. — ^{3c)} W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165. — ^{3d)} W. A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.* **7** (1988) 73. — ^{3e)} W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **382** (1990) 1.
⁴⁾ W. A. Herrmann, R. A. Fischer, J. K. Felixberger, R. A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1391.
⁵⁾ J. K. Felixberger, P. Kiprof, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, R. Jakobi, P. Gütlich, *Angew. Chem.* **101** (1989) 346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 334.
⁶⁾ F. Huq, W. Mowat, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1971**, 1477.
⁷⁾ M. Bochmann, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1797.
⁸⁾ E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank, F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* **88** (1976) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 231.
⁹⁾ Aktuelle Zusammenfassung über Alkyldin-Komplexe: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/Bergstr. 1988.
¹⁰⁾ W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 55. — Komplexe mit zusätzlichen H-Brückenliganden haben in der Regel längere Re–Re-Abstände, zit. Lit.¹⁰⁾.
¹¹⁾ W. A. Herrmann, M. Flöel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 321.
¹²⁾ A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.
¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54555, der Autorennamen und Zeitschriftenzitats angefordert werden.
¹⁴⁾ SET4/CELDIM, Enraf-Nonius-Steuersoftware.
¹⁵⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham/England 1974.
¹⁶⁾ Lit.¹⁵⁾ Tab. 2.3.1.
¹⁷⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, STRUX-II, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
¹⁹⁾ B. A. Frenz, *The Enraf Nonius CAD4 SDP SYSTEM, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft (Holland) 1978.
²⁰⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.

[117/90]