

Kooperative Wirkung in π -Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen, XIII^[1]

Unerwartet schwache d-d-Wechselwirkungen in synfacialen heterodinuklearen μ -Cyclooctatetraenkomplexen vom Typ $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{W}$)

P. Maurice J. A. Hermans^a, Alex B. Scholten^a, Esther K. van den Beuken^a, Hugo C. Bussaard^a, Annie Roeloffsen^a, Bernhard Metz^b, Ed J. Reijerse^c, Paul T. Beurskens^a, Wil P. Bosman^a, Jan M. M. Smits^a, Jürgen Heck^{1*1**a}

Vakgroep Anorganische en Algemene Chemie, Universiteit Nijmegen^a,
Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg/Lahn, F.R.G.

Vakgroep Molecuulspectroscopie, Universiteit Nijmegen^c,
Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen

Eingegangen 10. Juli 1992

Key Words: Heterodinuclear cyclooctatetraene complexes / Paramagnetism / ESR of electron spin doublet and of electron spin quartet / Redox properties / d-d Interactions

Cooperative Effects in π -Ligand-Bridged Dinuclear Complexes, XIII^[1]. – Unexpected Weak d-d Interactions in Synfacial Heterodinuclear μ -Cyclooctatetraene Complexes of the Type $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{W}$)

The heterodinuclear complexes $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{Cot} = \text{C}_8\text{H}_8$; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{W}$) (**5–7**) and $\{(\text{Cp}^*\text{Cr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) (**9**) are synthesized by the reaction of the corresponding mononuclear Cot complexes $\text{CpCr}(\eta^6\text{-Cot})$ (**4**) and $\text{Cp}^*\text{Cr}(\eta^6\text{-Cot})$ (**8**), respectively, with $\text{M}'(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{W}$) and with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. The CrFe compound **5** is obtained in very low yield only. However, much better yields of **5** are achieved in the reaction of CrCl_2 and CrCp_2 with $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-Cot})$ (**10**) in the presence of an excess of Zn. X-ray structure determinations of **5** and **6** reveal synfacial configurations of the CpCr and $\text{M}'(\text{CO})_3$ units with a $\mu\text{-}\eta^{5:3}$ - and $\mu\text{-}\eta^{4:5}$ -Cot bonding mode for **5** and **6**, respectively. The metal–metal distances are 2.9369(13) Å for **5** and 2.81(2) Å for **6** indicating metal–metal single bonds. **5** contains 33 valence electrons (ve) and is paramagnetic with one unpaired electron. A well-resolved fluid-solution ESR spectrum of **5** shows a ^{53}Cr and ^1H hyperfine structure (hfs). The ^1H hfs can be calculated with three different ^1H hyperfine coupling constants (^1H hfcc) indicative of protons in α -position with respect to the paramagnetic metal center: one ^1H hfcc of the five Cp protons (1.68 G), one of three (3.32 G) and one of two protons of the Cot ligand (5.04 G). This agrees with the Cot bonding mode of the CpCr unit in the crystalline phase. The ratio of 3:2 protons for the Cot ligand prove the rigidity of the Cot ligand on the ESR

time scale. The excellent agreement of the ESR data of the liquid and frozen solution ESR spectra of **5** with the ESR data of the mononuclear complex $\text{CpCr}(\eta^6\text{-Cot})$ leads to the conclusion that the unpaired electron in **5** must predominantly be chromium-centered. **6**, **7**, and **9** have 31 ve and are paramagnetic with three unpaired electrons as shown by means of ESR spectroscopy and magnetic measurements. The calculations of the quartet ESR spectra of **6**, **7**, and **9** reveal zero-field splitting parameters D ranging from 3.6 to 4.8 cm^{-1} which are similar to that of the mononuclear quartet compound vanadocene. The small range in the parameters D prove the minor influence of the second metal on going from Cr to W. Hence, the three unpaired electrons are assumed to be mainly localized on the Cr center of the CpCr unit. Cyclic voltammetry studies result in the redox cascade $-2 \rightleftharpoons -1 \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons +1$ for **5** and **7** at $+20^\circ\text{C}$ and for **6** at -35°C . However, at $+20^\circ\text{C}$ **6** and **9** only show one electrochemically reversible reduction wave $0/-1$, whereas the oxidation $0/+1$ and the second reduction $-1/-2$ are irreversible. The redox potentials indicate a considerable influence of the metal combinations. On the strength of the ESR spectroscopic results and according to the results of crystal structure determinations, an isolobal relationship is drawn between the $(\text{CO})_3\text{M}'(\eta^8\text{-}^x\text{-Cot})$ fragment and a cyclic organic π -ligand with the hapticity $x + 1$.

Die Kombination von Metallen mit divergierenden Eigenschaften in Zweikernkomplexen, die durch verbrückende organische Liganden in enger Nachbarschaft gehalten werden^[2], ist von der Idee getragen, kooperatives Verhalten der Metallzentren zu erzeugen, das derartige Komplexe in der Anwendung wie zum Beispiel CO_2 -Aktivierung^[3],

Katalyse^[4] oder anderen selektiven Synthesen^[5] herkömmlichen homonuklearen Verbindungen überlegen macht. Die Zahl der zu diesem Thema erschienenen Veröffentlichungen ist kaum noch überschaubar. Dennoch verwundert es, daß eigentlich wenig über die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Metallzentren berichtet wird^[2,6,7].

Mehr über die gegenseitige Beeinflussung der Metallzentren in heterodinuklearen Verbindungen zu erfahren, ist Ziel

[*] Neue Adresse: Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13, F.R.G.

tem Aluminiumoxid ohne sichtbare Zersetzung chromatographieren.

Struktur und ESR-spektroskopische Eigenschaften des 33-VE-Komplexes $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{Fe}]\mu\text{-Cot (5)}$

Die Kristallstrukturanalyse ergibt für **5** einen synfacialen Aufbau mit einer η^5 -Koordination des Cot-Liganden am Cr- und η^3 -Koordination am Fe-Zentrum, an dem zusätzlich drei terminale Carbonylliganden gebunden sind (Abb. 1). Aus dem $\eta^{5,3}$ -Bindungsmodus resultiert eine Unterbrechung der Konjugation im Cot-Liganden, die sich in merklich längeren Bindungsabständen zwischen C(3) und C(4) sowie C(6) und C(7) äußert. Das Molekül enthält eine Pseudo-Spiegelebene durch die Atome C(1), C(5), C(10), C(15), O(15), Fe und Cr. Die Cr–C-Abstände wie auch Fe–C-Bindungsabstände liegen im üblichen Bereich^[18,19] (Abb. 1). Der Cr–Fe-Abstand von 2.937(1) Å läßt eine Metall-Metall-Einfachbindung erwarten^[20,21], wenn sie auch

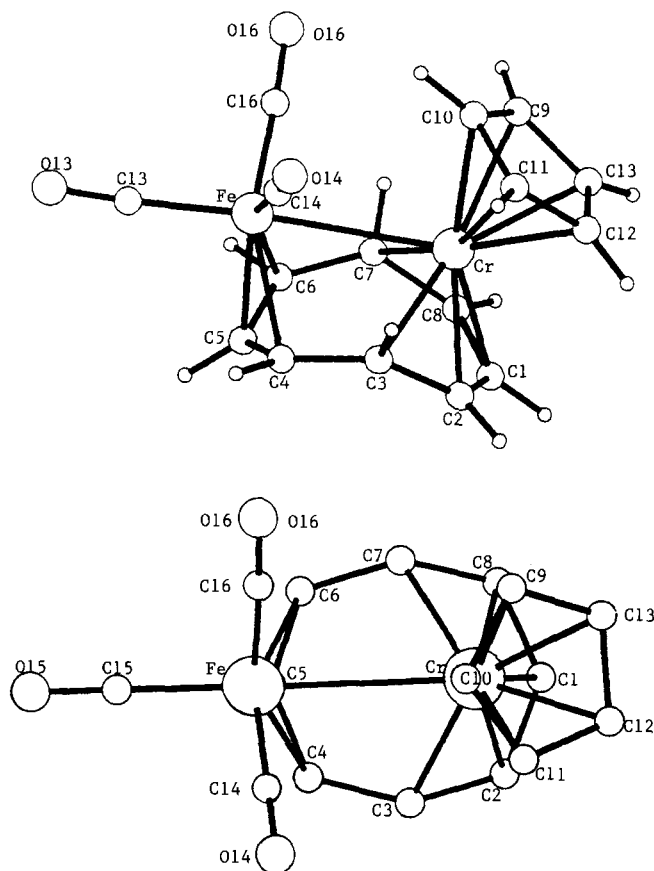


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ORTEP-Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen); Bindungslängen [Å]: Cr–Fe 2.9369(13), Cr–C(1) 2.146(7), Cr–C(2) 2.117(6), Cr–C(3) 2.180(6), Cr–C(7) 2.162(6), Cr–C(8) 2.130(7), Fe–C(4) 2.141(6), Fe–C(5) 2.079(7), Fe–C(6) 2.141(7), Fe–C(14) 1.771(7), Fe–C(15), 1.798(6), Fe–C(16) 1.785(6), C(14)–O(14) 1.157(8), C(15)–O(15) 1.149(8), C(16)–O(16) 1.150(8), C(1)–C(2) 1.414(10), C(1)–C(8) 1.426(9), C(2)–C(3) 1.423(9), C(3)–C(4) 1.449(9), C(4)–C(5) 1.416(10), C(5)–C(6) 1.410(10), C(6)–C(7) 1.468(9), C(7)–C(8) 1.427(8); Bindungswinkel [°]: Cr–Fe–C(14) 85.7(2), Cr–Fe–C(15) 175.7(2), Cr–Fe–C(16) 85.6(2), C(14)–Fe–C(15) 97.6(3), C(14)–Fe–C(16) 99.6(3), C(15)–Fe–C(16) 96.6(3)

etwa 0.2 Å länger als im Cr–Fe-Zweikernkomplex **2**^[1] ist. Auffällig ist die fast lineare Anordnung der Atome Cr, Fe und C(15); der eingeschlossene Winkel am Fe-Zentrum beträgt 176(2)°. Dennoch wird kein wesentlicher Einfluß auf die Fe–C- und C–O-Bindungslängen im Vergleich zu den übrigen Fe–Carbonyl-Einheiten beobachtet. Da auch die drei vom Fe-Atom und den drei Carbonylkohlenstoffatomen eingeschlossenen Winkel nicht wesentlich voneinander abweichen, verwundert es nicht, daß nur zwei IR-Absorptionsbanden im CO-Streckschwingungsbereich ($\nu_{\text{CO}} = 2012$ und 1945 cm^{-1}) gefunden werden. Sie sind nur um etwa 30–20 cm^{-1} energieärmer verschoben als für $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ ^[19b] mit vergleichbarer Koordinationssphäre am Fe-Zentrum.

Mit einem ungepaarten Elektron ist **5** ESR-aktiv: Im hochaufgelösten Flüssigkeitsspektrum (Abb. 2, A) erkennt man eine ausgeprägte ¹H- und eine ⁵³Cr-Hyperfeinstruktur (HFS). Die ⁵³Cr-HFS ist aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit von ⁵³Cr (9.55%) und dem Kernspin von I(⁵³Cr) = 3/2 in kleinen Satellitenspektren neben dem Hauptspektrum zu beobachten, die ebenfalls die ¹H-HFS des Hauptspektrums aufweisen. Aufgrund der komplizierten HFS lassen sich die ¹H-Hyperfeinkopplungskonstanten (HFKK) und die dazugehörige Protonenzahl sowie die ⁵³Cr-HFKK nur durch Spektrensimulation ermitteln. Eine hervorragende Übereinstimmung zwischen einem berechneten und dem experimentellen Spektrum wird mit den in der Legende zu Abb. 2, B aufgeführten Daten erzielt (s. auch Tab. 2). Die kleine ¹H-HFKK von 0.1 G für zwei Protonen wird zwar nicht mehr aufgelöst, trägt aber wesentlich zur Linienbreite bei. Mit den unterschiedlichen ¹H-HFKK für zwei (5.04 G) und für drei Protonen (3.32 G) des Cot-Liganden folgt die Molekülsymmetrie von **5** in Lösung der im kristallinen Zustand; eine schnelle Rotation des Cot-Liganden im Verhältnis zur ESR-Zeitskala muß daher ausgeschlossen werden. Die ⁵³Cr- und ¹H-HFKK wie auch der isotrope *g*-Faktor gleichen in auffälliger Weise den entsprechenden ESR-Daten der einkernigen Verbindungen vom Typ CpCr(η^6 -Cycloolefin)^[22a,b] (Tab. 2), so daß eine weitgehende Lokalisation des ungepaarten Elektrons auf dem Cr-Zentrum vorliegt. Demnach verhält sich das Komplexfragment

Tab. 2. ESR-Parameter der Komplexe mit $S = 1/2$ $[(\text{CpCr})(\text{L}_n\text{M}')] \mu\text{-Cot}$ mit $\text{L}_n\text{M}' = (\text{CO})_3\text{Fe}$ (**5**), CpCo (**3**) sowie CpCr(η^6 -Cot) (**4**) und CpCr(η^6 -C₆H₆) (**12**)

	$g_{\text{iso}}^{[a]}$	$g_{\perp}^{[a]}$	$g_{\parallel}^{[a]}$	$a^{[b]}$ (⁵³ Cr)	$a^{[b]}$ (¹ H) _{Cp}	$a^{[b]}$ (¹ H) _{Cot}
5	1.991	1.982	2.008	19.04	1.68	5.04 (2H), ^[c] 3.32 (3H), ^[c] 0.1 (2H) ^[c]
3	1.982	nb ^[d]	nb ^[d]	18.7	nb ^[d]	nb ^[d]
4 ^[e]	1.989	1.983	2.003	19.0	1.8	5.2 (2H), 4.9 (2H) 3.3 (2H)
12 ^[f]	1.989	1.979	2.003	14.7	2.4	4.5

^[a] $\pm \leq 0.001$. – ^[b] Isotrope Hyperfeinkopplungen in G, $a^{[b]}(\text{Cr}) \pm 0.2$, $a^{[b]}(\text{H}) \pm 0.1$. – ^[c] Durch Spektrensimulation ermittelt, s. Abb. 2. – ^[d] nb; nicht bestimmt. – ^[e] Lit.^[11] – ^[f] Lit.^[22a]

$(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^3\text{-Cot})$ als Ligand koordinationschemisch sehr ähnlich einem cyclischen organischen 6π -Elektronenliganden.

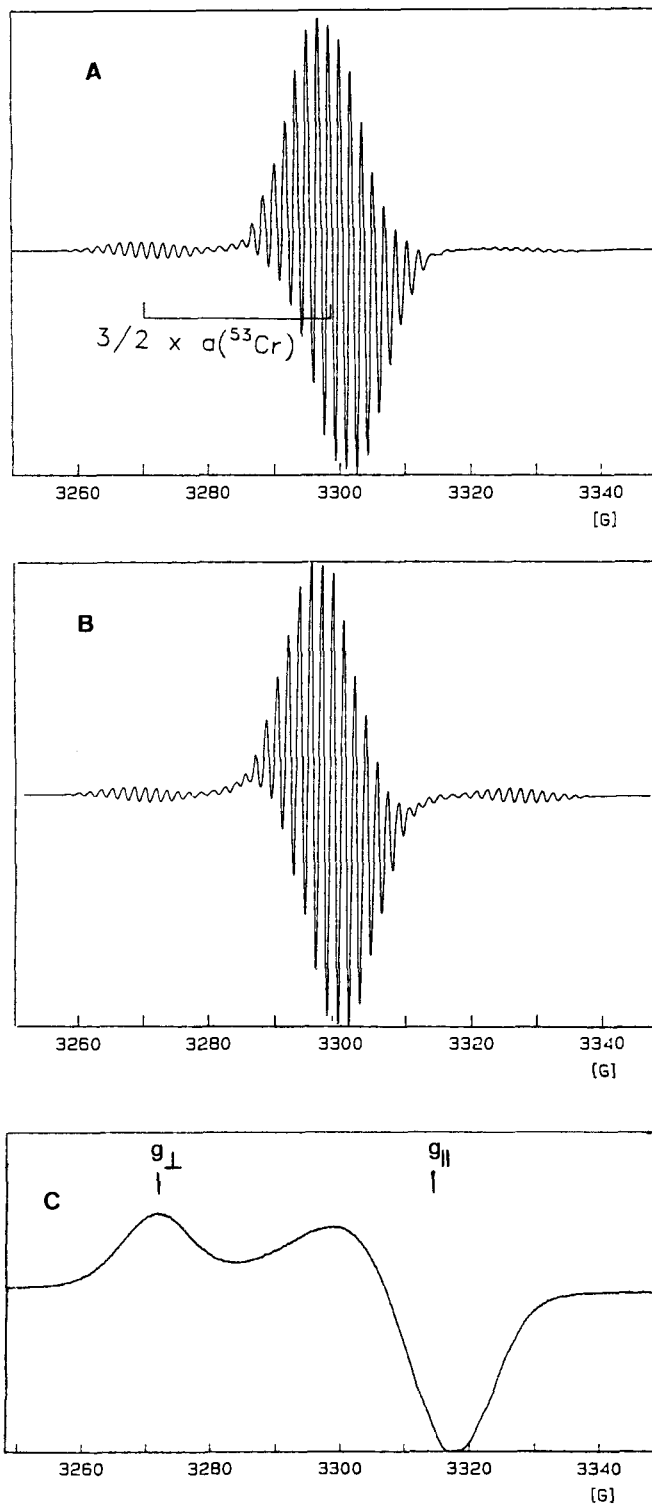


Abb. 2. ESR-Spektren von **5**; A, Toluol, X-Band, $T = -50^\circ\text{C}$, Modulationsamplitude 0.1 G; B, berechnetes Spektrum zu A (Linienbreite 0.85 G für ^{53}Cr -Satelliten-, 0.9 G für ^{53}Cr -Hauptspektrum, $a(^{53}\text{Cr}) = 19.04$, $a(^5\text{H}) = 1.68$, $a(^3\text{H}) = 3.32$, $a(^2\text{H}) = 5.04$, $a(^1\text{H}) = 0.1$ G); C, Toluol, X-Band, $T = -200^\circ\text{C}$)

Die Analyse der von glasartig erstarrten Lösungen erhaltenen Spektren bestätigt die koordinative Verwandtschaft zwischen den einkernigen und heterodinuklearen Komplexen: Man beobachtet trotz molekularer C_5 -Symmetrie nur zwei g -Faktoren gemäß einem tetragonalen g -Tensor, deren Wert identisch mit denen der in Tab. 2 aufgeführten einkernigen 17-VE-Sandwichverbindungen sind. Offensichtlich übt die Cr–Fe-Bindung nur wenig Einfluß auf die elektronische Ladungsverteilung um das halbbesetzte Molekülorbital aus. Die Unempfindlichkeit des g -Tensors gegenüber Änderungen in der Ligandsphäre ist ein typisches Merkmal für 17-VE-Sandwichkomplexe der frühen Übergangsmetalle, da das halbbesetzte Molekülorbital im wesentlichen Metall- d_z^2 -Charakter besitzt, dem kaum Anteil von Ligandorbitalen beigemischt sind^[11,23].

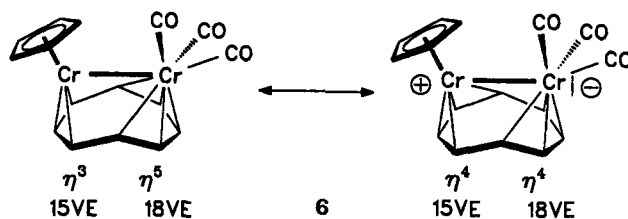
Die Übereinstimmung der ESR-Daten von **5** mit dem valenzisoelektronischen Komplex $[(\text{CpCr})(\text{CpCo})]\mu\text{-Cot}$ (**3**) in Tab. 2 bestätigt die für **3** postulierte synfaciale Struktur mit einer 5:3-Haptizität des Cot-Liganden und einer Cr–Co-Einfachbindung^[1]. Im Vergleich zu **5** wird in den ESR-Spektren der festen Lösungen von **3** jedoch ein wesentlicher Unterschied deutlich: Es werden drei g -Faktoren mit einer ^{59}Co -HFS beobachtet, die eine Störung der axialen Symmetrie des halbbesetzten Molekülorbitals und somit eine stärkere Wechselwirkung zwischen Cr und Co in **3** als zwischen Cr und Fe in **5** dokumentieren. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen aus Untersuchungen an anderen Zweikernkomplexen beim Übergang von isoelektronischen $(\text{CO})_3\text{M}'$ - zu CpM' -Fragmenten^[23].

Struktur und spektroskopische Eigenschaften der 31-VE-Komplexe $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{M}' = \text{Cr}$, **6**; $\text{M}' = \text{W}$, **7**) und $\{(\text{Cp}^*\text{Cr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\}\mu\text{-Cot}$ (**9**)

Für den 31-VE-Komplex **6** liefert die Kristallstrukturanalyse vier verschiedene Moleküle pro Elementarzelle mit Fehlordnung. Die Moleküle besitzen alle eine synfaciale Konfiguration, und ihre Anordnung ähnelt einer 4_1 -Schraube; die Abweichungen von dieser idealen Anordnung sind aber so groß, daß eine tetragonale Symmetrie nicht existiert. Diese Ähnlichkeit könnte Ursache für die Fehlordnung sein.

Die Cr–C-Abstände (Abb. 3) zeigen, daß der CpCr-Teil über vier C-Atome mit dem Cot-Liganden verbunden ist, der $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Teil hingegen über fünf, so daß ein C-Atom im Cot-Ring an beide Metallzentren koordiniert. Mit Ausnahme der Abstände zwischen den Cr-Zentren und dem Brücken-C-Atom korrelieren die Cr–C-Abstände mit denen von **5** und **2**^[1]. Mit 2.79–2.85 Å liegen die Intermetallabstände auch hier im Bereich einer Metall–Metall-Einfachbindung. Sie sind um mehr als 0.4 Å kürzer als im Dichromkomplex $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$, dessen Cr–Cr-Bindung jedoch so schwach ist, daß in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem dimeren Komplex und seinen monomeren Einheiten besteht^[24]. Im Vergleich zum 30-VE-Komplex $(\text{CpCr})_2\mu\text{-Cot}$ ^[25] erfährt der Cr–Cr-Abstand allerdings eine dramatische Aufweitung von über 0.4 Å, obwohl in **6** nur ein Valenzelektron mehr enthalten ist. Diese

Abstandsaufweitung kann nicht mit einem größeren sterischen Anspruch der $(\text{CO})_3\text{M}'$ -Gruppe gegenüber einer CpM' -Einheit begründet werden, da der permethylierte Cp^* -Ligand zusammen mit 3 CO-Liganden in einem synfacialen Zweikernkomplex der ersten Übergangsmetallreihe sehr wohl enthalten sein kann (s. 9), Cp^* zusammen mit Cp jedoch nicht (vgl. Lit.^[11]). Eine entsprechende, wenn auch geringere Bindungsverlängerung zwischen den Metallzentren wurde bereits beim Übergang vom CrFe -Komplex 2 zum CrFe -Komplex 5 festgestellt (s.o.). Ganz offensichtlich wird das Ausmaß der Metall-Metall-Wechselwirkung vom elektronischen Einfluß der Liganden entscheidend geprägt.



Resonanzstrukturen von 6

Tab. 3. IR-Daten der Zweikernkomplexe $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}_\mu\text{-Cot}$ ($\text{M}' = \text{Cr}$, 6; $\text{M}' = \text{W}$, 7) und $\{(\text{Cp}^*\text{Cr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\}_\mu\text{-Cot}$ (9) sowie der einkernigen (Benzol)- und (Cyclopentadienyl)metallat-Komplexe $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3$ und $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)

Komplex	ν_{CO} [cm^{-1}]			Lit.
6 ^[a]	1934	1864	1847	
7 ^[a]	1941	1860		
9 ^[a]	1925	1854	1840	
$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$	1984	1911		[26a]
$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{W}(\text{CO})_3$	1987	1914		[26a]
$[\text{PPh}_4][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$	1887	1764	1737	[26b]
$[\text{PPh}_4][\text{CpW}(\text{CO})_3]$	1883	1764	1743	[26b]

^[a] In THF.

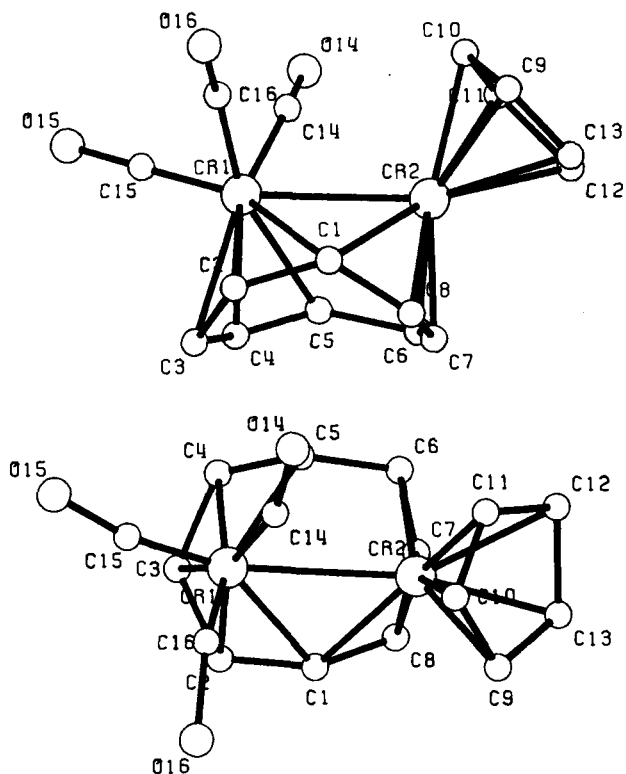


Abb. 3. PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von 6 im Kristall (die Lagen der H-Atome wurden nicht bestimmt, nähere Angaben zur Struktur s. Text); minimale und maximale atomare Abstände in den vier verschiedenen Molekülen pro Elementarzelle [Å]: $\text{Cr}(1) - \text{Cr}(2)$ 2.79–2.85(2), $\text{Cr}(1) - \text{C}(1)$ 2.39–2.49(6), $\text{Cr}(1) - \text{C}(2)$ 2.20–2.35(6), $\text{Cr}(1) - \text{C}(3)$ 2.15–2.36(6), $\text{Cr}(1) - \text{C}(4)$ 2.21–2.36(6), $\text{Cr}(1) - \text{C}(5)$ 2.38–2.48(6), $\text{Cr}(2) - \text{C}(1)$ 2.33–2.47(6), $\text{Cr}(2) - \text{C}(6)$ 2.16–2.40(6), $\text{Cr}(2) - \text{C}(7)$ 2.07–2.26(6), $\text{Cr}(2) - \text{C}(8)$ 2.04–2.20(6), $\text{Cr}(2) - \text{C}(5)$ 2.73–2.87(6)

Der Molekülstruktur von 6 folgend lassen sich die Bindungsverhältnisse durch zwei verschiedene Resonanzstrukturen beschreiben, die dem $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Teil 18 VE, der CpCr -Einheit dagegen nur 15 VE zuordnen.

Die Einbeziehung einer ionischen Grenzstruktur in die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in 6, 7 und 9 wird durch die IR-Absorptionsbanden der CO-Streckschwingungen bestätigt. Sie liegen zwischen denen der (Benzol)- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)^[26a] und denen der entsprechenden Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metallate^[26b] (s. Tab. 3).

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der 31-VE-Komplexe 6, 7 und 9 ist ihr Paramagnetismus mit drei ungepaarten Elektronen. Charakteristisch für Verbindungen im Spinquartett-Zustand ($S = 3/2$) sind die ESR-Spektren, die an glasartig erstarrten Lösungen erhalten werden. Mit drei ungepaarten Elektronen liegen vier magnetische Quantenzahlen $m_s = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ vor, von denen ohne äußeres Magnetfeld die Paare $m_s = \pm 3/2$ und $m_s = \pm 1/2$ energetisch verschieden sind (Abb. 4). Die als Nullfeldaufspaltung bezeichnete Energiedifferenz $\Delta E(0)$ zwischen $m_s = \pm 3/2$ und $\pm 1/2$ beträgt $\Delta E(0) = 2 \cdot \sqrt{D^2 + 3E^2}$. Die Größe E verkörpert dabei die tetragonale Verzerrung der Elektronenverteilung um die halbbesetzten Orbitale, so daß E zum Beispiel für axial- oder pseudoaxialsymmetrische Verbindungen wie Vanadocen gleich Null wird^[27]. Mit Anwachsen eines äußeren Magnetfeldes B_0 spalten die zwei Terme auf, und man beobachtet für $\Delta E(0) < B_0$ entsprechend der Auswahlregel $\Delta m_s = 1$ jeweils drei Resonanzsignale für $B_0 \parallel x, y$ und z (s. Abb. 4,A). Bei sehr großer Nullfeldaufspaltung [$\Delta E(0) > B_0$] tritt aufgrund des unzureichenden Magnetfeldes nur ein Übergang zwischen den Termen $\pm 1/2$ für $B_0 \parallel x, y$ und z auf (s. Abb. 4,B). Somit sind dann im ESR-Spektrum eines Spinquartett-Systems mit einem rhombischen g -Tensor ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$) gewöhnlich drei Signale zu sehen, während für Komplexe mit axialer oder pseudoaxialer Symmetrie ($g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$) wie Vanadocen nur zwei Resonanzsignale erscheinen.

Für glasartig erstarrte Lösungen von 6, 7 und 9 beobachtet man nun drei intensive Resonanzsignale zwischen 1500 und 3500 G (Abb. 5), die indikativ für eine sehr große Nullfeldaufspaltung $\Delta E(0)$ im Vergleich zum angelegten Feld B_0 sind, sowie je ein schwaches Signal bei etwa 1100 G und eines zwischen 9000 und 16000 G, das zudem sehr breit ist. Die drei intensiven Signale werden den spinerlaubten Über-

gängen ($\Delta m_s = 1$) innerhalb des Kramers-Dubletts $m_s = \pm 1/2$ zugeordnet (vgl. Abb. 4, B), während die intensitätsschwachen Signale zu einem in erster Ordnung verbotenen Übergang innerhalb des energiereicheren Kramers-Dubletts $m_s = \pm 3/2$ gehören ($\Delta m_s = 3$). Die intensitätsstarken Absorptionssignale werden mit anwachsendem Magnetfeld B_0 den Übergängen in y -, x - und z -Richtung zugeordnet, das intensitätsschwache Signal bei hohem Feld dem x - und bei tiefem Feld dem z -Übergang (s. Abb. 5). Mit diesen Zuordnungen und der Annahme, daß die Nullfeldaufspaltung positiv und entsprechend der Konvention $D/E \geq 3$ ist, lassen sich die Spinquartett-ESR-Spektren unter Anwendung des Spin-Hamilton-Operators $\mathbf{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + D[S_z^2 - 5/4] + E[S_x^2 - S_y^2]$ berechnen^[28]. Um die Anzahl der anzupassenden Parameter zu verringern, wurde der g -Tensor als isotrop angenommen, was angesichts der kleinen Unterschiede in den g -Werten vergleichbarer Spinsysteme gerechtfertigt ist^[27,29].

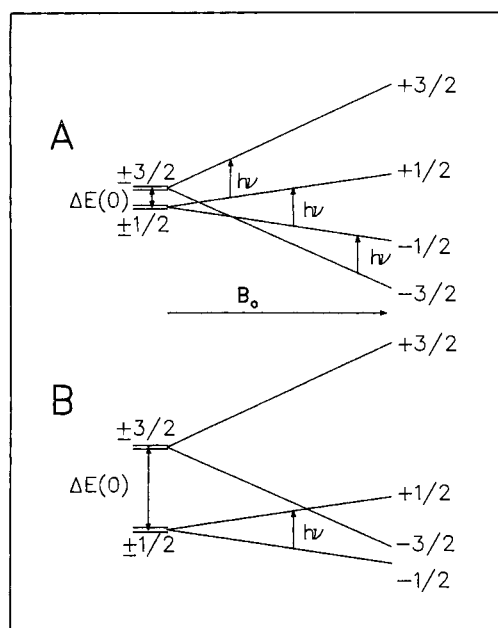


Abb. 4. Energieniveauschema für ein Spinquartett-System mit rhombischen g -Tensor sowie erlaubte Übergänge für $B_0 \parallel z$: A, $B_0 > \Delta E(0)$; B, $B_0 < \Delta E(0)$; $\Delta E(0) = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$

In Abb. 5, B ist ein berechnetes Spektrum wiedergegeben, das mit dem experimentellen Spektrum von **6** sehr gut übereinstimmt. Die aus solchen Anpassungen ermittelten Nullfeldparameter D und E für **6**, **7** und **9** (Tab. 4) ergeben, daß sowohl mit steigender Ordnungszahl als auch mit größer werdendem sterischen Anspruch der Cp-Liganden die Nullfeldaufspaltung $\Delta E(0)$ anwächst.

Bei genauerer Betrachtung des Zusammenhanges zwischen der Ordnungszahl des Heterometalles M' und der Nullfeldaufspaltung $\Delta E(0)$ fällt jedoch auf, daß diese Abhängigkeit sehr klein ist, gemessen an den Werten, die für einkernige Cr(d^3)-, Mo(d^3)- und W(d^3)-Komplexe gefunden werden^[29-31]. Die Theorie sagt vorher, daß $\Delta E(0)$ unter anderem mit dem Quadrat der Spin-Bahnkopplungskonstante

zunimmt^[32,33]. Experimentell werden entsprechende Abhängigkeiten tatsächlich beobachtet^[29-31]. Der geringe Unterschied in $\Delta E(0)$ zwischen den CrCr-Komplexen **6** und **9** sowie dem CrW-Komplex **7** weist aber darauf hin, daß die halbbesetzten Grenzorbitale nur wenig vom Einfluß des Heterometalls spüren. Die unwesentliche Abhängigkeit der Nullfeldaufspaltung $\Delta E(0)$ vom Heterometall spricht deshalb für eine weitgehende Lokalisation der ungepaarten Elektronen auf dem Cr-Zentrum der CpCr-Einheit. Damit im Einklang steht auch die gute Übereinstimmung zwischen der Nullfeldaufspaltung $\Delta E(0)$ der Zweikernkomplexe **6**, **7** sowie **9** und der des Vanadocens. Daß die $\Delta E(0)$ -Werte der Zweikernkomplexe um den Faktor 1.5–2 größer sind, läßt sich mit größeren Spin-Bahnkopplungskonstanten von Cr im Vergleich zu V erklären: Cr(I) = 222 cm^{-1} ; Cr(III) = 273 cm^{-1} ; V(II) = 170 cm^{-1} ^[34].

Dieses Ergebnis bekräftigt die Bedeutung der zwei Resonanzstrukturen (s.o.), in denen – entsprechend dem Vanadocen – der CpCr-Hälfte des Moleküls 15 VE zugewiesen werden. Der Komplextteil $(\text{CO})_3M'(\eta^5\text{-Cot})$ in **6**, **7** und **9** verhält sich als $(\text{CO})_3M'(\eta^5\text{-Cot})$ koordinationschemisch wie ein Cyclobutadien-Ligand oder als $[(\text{CO})_3M'(\eta^4\text{-Cot})]^-$ wie ein Cyclopentadienyl-Ligand; ihm selbst fallen dabei immer 18 VE zu.

Bemerkenswert im Zusammenhang mit dem Paramagnetismus von drei ungepaarten Elektronen in den 31-VE-

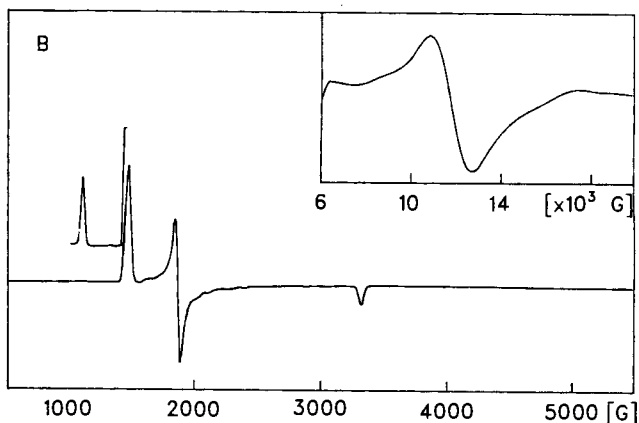
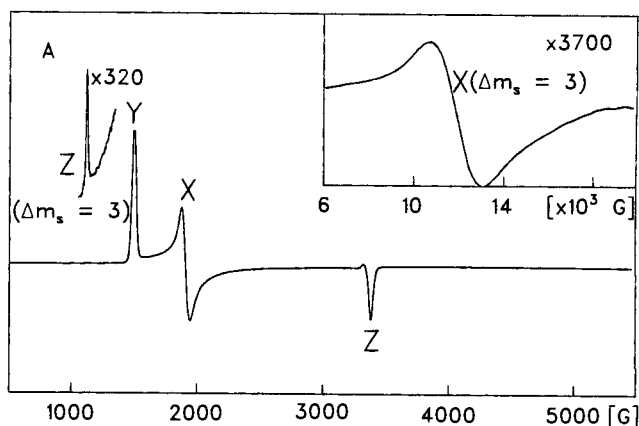


Abb. 5. Quartett-ESR-Spektren von **6**; A, experimentelles Spektrum (Toluol, X-Band, $T = -250^\circ\text{C}$), rechts oben Hochfeldteil des Spektrums; B, berechnetes Spektrum

Komplexen ist der Vergleich mit einem anderen 31-VE-Komplex, der durch Reduktion von $(\text{CpCr})_2\mu\text{-Cot}$ erzeugt wird. Der zweikernige Anionkomplex $[(\text{CpCr})_2\mu\text{-Cot}]^-$ besitzt nur ein ungepaartes Elektron, das zudem über beide Metallzentren delokalisiert ist^[9].

Tab. 4. ESR-Parameter der Komplexe mit $S = 3/2$
 $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{M}' = \text{Cr}$, 6; $\text{M}' = \text{W}$, 7) und
 $\{(\text{Cp}^*\text{Cr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\}\mu\text{-Cot}$ (9) sowie Vanadocen

$L_n\text{M}$	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ (6)	$(\text{CO})_3\text{W}$ (7)	$(\text{CO})_3\text{Cr}^{*\text{[a]}}$ (9)	VCp_2 ^[b]
Z ^[c,d]	1117.0	1124.3	1113.5	
Y ^[c]	1496.0	1443.4	1533.9	
X ^[c]	1910.9	2016.1	1843.6	
Z ^[c]	3396.3	3458.0	3367.9	
X ^[c,d]	11864.1	9276.5	15124.8	
$\langle g \rangle$ ^[e]	2.000(1)	2.001(1)	2.000(1)	2.002(1)
D [cm^{-1}]	3.6(1)	4.8(1)	4.5(1)	2.3
E [cm^{-1}]	0.29(2)	0.54(2)	0.27(2)	—
$\Delta E(0)$ [cm^{-1}]	7.2	9.7	9.04	4.6

^[a] $\{(\text{Cp}^*\text{Cr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\}\mu\text{-Cot}$. — ^[b] Lit.^[27] — ^[c] Resonanzfelder in G. — ^[d] Verbotene Übergänge mit $\Delta m_s = 3$. — ^[e] Die Spektrensimulationen erfolgten für kubische g -Tensoren mit Ausnahme von VCp_2 (siehe Lit.^[27]).

Redox-Verhalten

Für die oben beschriebenen neuen Verbindungen 5–7 und 9 wird eine den Zweikernkomplexen $[(\text{CpM})(\text{CpM}')]\mu\text{-Cot}$ vergleichbar reiche Redoxchemie^[11] beobachtet (Abb. 6). Man erhält für 5 ($\text{M}' = \text{Fe}$) und 7 ($\text{M}' = \text{W}$) drei Redoxwellen mit jeweils Ein-Elektronenübertragungen, die im allgemeinen elektrochemisch reversibel sind, so daß sich die Redoxkaskade $-2 \rightleftharpoons -1 \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons +1$ ergibt.

Die Redoxwellen 0/+1 und $-1/-2$ werden für 6 erst bei -35°C elektrochemisch reversibel. Die Permethylierung des Cp^* -Liganden in 9 sorgt für eine im Vergleich zu 6 um 130 mV negativer verschobene Reduktion 0/ -1 (Tab. 5). Diese kathodische Verschiebung fällt mit 26 mV pro Methylgruppe jedoch deutlich geringer als für mononukleare Cp-Sandwichverbindungen aus, in denen eine Verschiebung von mindestens 40 mV/Me gefunden wird^[35,36]. Damit deutet sich an, daß dem Metallcarbonylfragment bei der Auf-

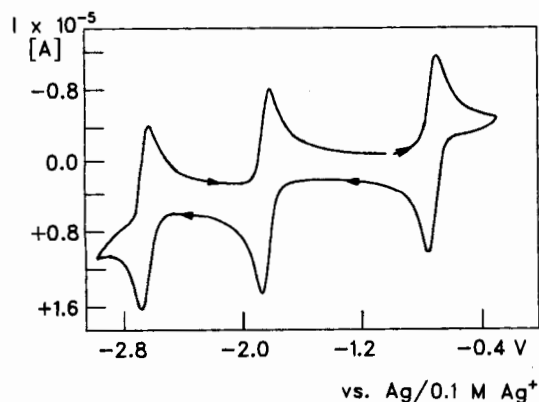


Abb. 6. Cyclisches Voltammogramm von 7 ($T = 20^\circ\text{C}$, DME, 0.1 M $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$)

nahme oder Abgabe von Ladung eine wichtige Rolle zufällt. Ob diese mit strukturellen Änderungen einhergehen, wird zur Zeit noch untersucht. Die Zunahme der Peakpotentialdifferenz in der Reduktion 0/ -1 von 9 gegenüber 6 (s. Tab. 5) weist in diese Richtung^[8a].

Tab. 5. Ergebnisse aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen an $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ ($\text{M}' = \text{Fe}$, 5; $\text{M}' = \text{Cr}$, 6; $\text{M}' = \text{W}$, 7) und $\{(\text{Cp}^*\text{Cr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\}\mu\text{-Cot}$ (9)

	$E_{1/2}$ ^[a] ($-1/-2$) (i_{pc}/i_{pa}) ^[b] ΔE_p [mV] ^[b]	$E_{1/2}$ ^[a] (0/ -1) (i_{pc}/i_{pa}) ^[b] ΔE_p [mV] ^[b]	$E_{1/2}$ ^[a] (0/+1) (i_{pc}/i_{pa}) ^[b] ΔE_p [mV] ^[b]
5	-2.64 ($\approx 1, 80$)	-2.22 (1.0, 80)	-0.83 (1.0, 65)
6	-2.84 ^[c]	-1.94 (1.0, 75)	-0.62 ^[c]
	-2.80 ^[d]	-1.92 ^[d]	-0.75 ^[d]
	(1.0, 78)	(1.0, 78)	(1.1, 70)
7	-2.68 ($\approx 1, 62$)	-1.86 (1.0, 65)	-0.74 (1.0, 63)
9	-2.95 ^[c]	-2.07 (1.0, 105)	-0.61 ^[c]

^[a] DME, 0.1 M $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$; Halbstufenpotentiale gemessen gegen Ag/0.1 M Ag-Triflat, $T = 20^\circ\text{C}$; die Verhältnisse der Peakströme i_{pc}/i_{pa} ($c =$ reduktive Welle, $a =$ oxidative Welle) sowie die Differenzen der Peakpotentiale ΔE_p stehen in Klammern unter den Halbstufenpotentialen; die Gleichgewichtspotentiale der Verbindungen 5–7 und 9 liegen zwischen -1.0 und -1.2 V vs. Ag/0.1 M Ag-Triflat. — ^[b] ΔE_p für das Redoxpaar $\text{FeCp}_2/[\text{FeCp}_2]^+$ beträgt unter gleichen Aufnahmebedingungen 65 mV. — ^[c] Diese Redoxstufen sind irreversibel; daher sind hier nur die Peakpotentiale angegeben. — ^[d] 0.1 M $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$, $T = -35^\circ\text{C}$; diese Potentiale sind ursprünglich gegen SCE gemessen, dann aber umgerechnet gegen Ag/0.1 M Ag-Triflat: $E^0(\text{Ag}/0.1 \text{ M Ag-Triflat}) - E^0(\text{SCE}) = 0.73 \text{ V}$.

Vergleicht man für $[(\text{CpM})(L_n\text{M}')]\mu\text{-Cot}$ die Redox-Potentiale, so hat ein Wechsel von $L_n\text{M}' = \text{CpM}'$ nach $L_n\text{M}' = (\text{CO})_3\text{M}'$ erwartungsgemäß eine positive Verschiebung aller Redox-Potentiale zur Folge, die schließlich sogar eine Reduktion zum Dianion erlaubt. Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen beiden Komplextypen zeigt sich darin, daß eine Änderung der Metallkombination in $[(\text{CpM})(\text{CpM}')]\mu\text{-Cot}$ nur einen geringen, dagegen in $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{M}']\}\mu\text{-Cot}$ für die Oxidation und erste Re-

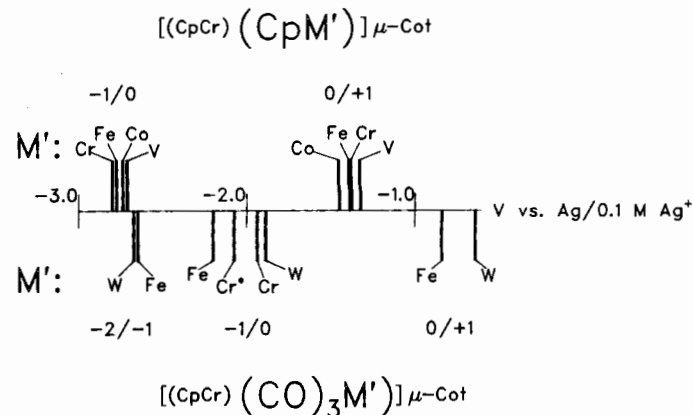


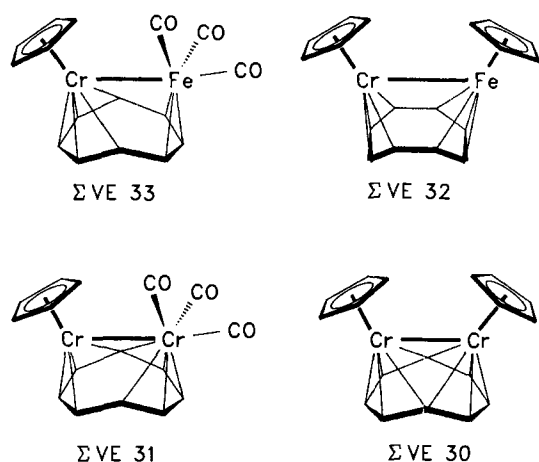
Abb. 7. Schematische Übersicht der Redox-Potentiale von $[(\text{CpCr})(L_n\text{M}')]\mu\text{-Cot}$ mit $L_n = \text{Cp}$ (obere Reihe) und $L_n = (\text{CO})_3$ (untere Reihe, $\text{Cr}^* = \text{Cp}^*\text{Cr}$)

duktion einen deutlich stärkeren Einfluß auf die Redoxpotentiale ausübt (Abb. 7).

Abschließende Bemerkungen

Die neuen carbonylhaltigen 33- und 31-VE-Zweikernkomplexe **5–7** und **9** vervollständigen die Reihe der μ -Cot-Zweikernkomplexe. Zusammen mit den bisher bekannten Strukturen dieses Verbindungstyps läßt sich eindrucksvoll zeigen, wie mit Abnahme der Anzahl Valenzelektronen ΣVE die Metalle zum Ausgleich ihres Elektronendefizits zunehmend verbrückende C-Atome aus dem Cot-Liganden benötigen und damit eine stets mehr geschlossene Struktur erreichen (Schema 1).

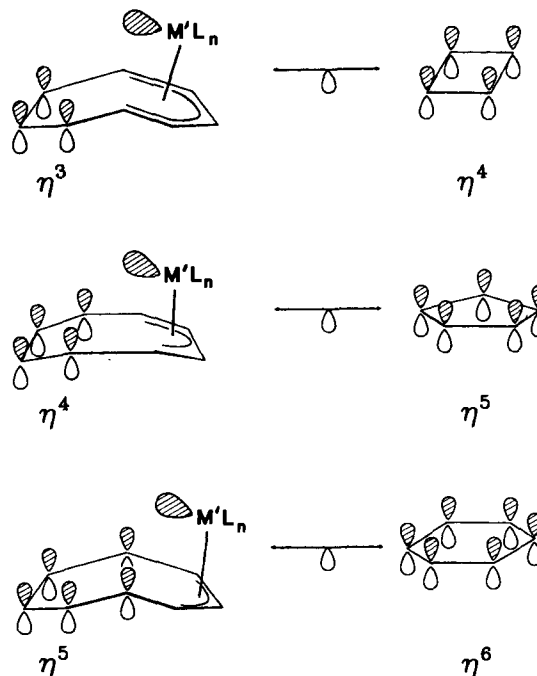
Schema 1



Die Metall-Metall-Wechselwirkung in den hier vorgestellten Komplexen $[(CpCr)(L_nM')]\mu$ -Cot ist trotz der Möglichkeit zur direkten Metall-Metall-Bindung schwächer als erwartet. Der Paramagnetismus von $[(CpCr)(L_nM')]\mu$ - $(\eta^x:\eta^{8-x}\text{-Cot})$ ($x = 3, 4, 5$) sowie das ESR-spektroskopische Verhalten zeigen, daß die Grenzorbitale der neutralen Zweikernkomplexe im Charakter sehr denen der entsprechenden einkernigen CpCr-Sandwichverbindungen ähneln und die ungepaarten Elektronen im wesentlichen am elektropositiven Metall des CpCr-Fragmentes lokalisiert sind; der Komplextteil $(L_nM')(\eta^{8-x}\text{-Cot})$ verhält sich gegenüber der CpCr-Einheit koordinationschemisch gleich einem Cyclooligoolefinliganden der Haptizität $x + 1$, so daß sich eine isolobale Beziehung zwischen dem Komplexfragment $(L_nM')(\eta^{8-x}\text{-Cot})$ und einem cyclischen π -Liganden der Haptizität $x + 1$ herstellen läßt (Schema 2).

Die dazugehörigen einkernigen CpCr-Sandwichverbindungen sind seit langem bekannt^[37] außer dem CpCr(η^4 -Cyclobutadien)-Komplex, der aber valenzisoelektronisch zu Vanadocen ist. Die Anwendbarkeit dieser Isolobal-Analogie gilt im Umkehrschluß auch für den L_nM' -Teil, dem in allen Resonanzstrukturen 18 VE zugeordnet werden. Vergleichbare isolobale Beziehungen lassen sich mit wenigen Ausnahmen^[38] auch auf andere synfaciale Cyclooligoolefinverbrückte Zweikernkomplexe ausweiten^[8,19d,37,39], in denen Metall-Metalleinfachbindungen vorliegen.

Schema 2



Der Übergang von $L_nM' = CpM'$ zu $(CO)_3M'$ -Fragmenten in $\{(CpCr)[(CO)_3M']\}\mu$ -Cot schlägt sich in einer Verringerung der Metall-Metallwechselwirkungen nieder. Sie spiegelt sich in längeren intermetallischen Abständen, in der Bevorzugung von High-Spin- anstatt Low-Spin-Zuständen und der Lokalisation anstelle der Delokalisation ungepaarter Elektronen wider. Eine Ursache dafür ist sicher die energetische Absenkung der Grenzorbitale in $(CO)_3M'$ - gegenüber CpM' -Fragmenten als Folge der stärkeren π -Rückbindung in der Carbonyl-Metallbindung gegenüber der Cp-Metallbindung^[23]. Hinzu kommen die relativ großen Metall-Metallabstände von mehr als 2.8 Å, die nur Metall-Metall- σ -Bindungen zulassen. Die für intensivere Wechselwirkungen nötigen π - und erst recht δ -Bindungen in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen der ersten Übergangsmetallperiode werden bereits oberhalb 2.6 Å zu schwach oder gar unbedeutend^[19,11,40]. Wie empfindlich d-d-Wechselwirkungen selbst in homodinuklearen Verbindungen auf Änderungen in den Metall-Metallabständen oder relativen geometrischen Anordnungen der Metallzentren reagieren, konnte jüngst an weiteren Beispielen gezeigt werden^[41,42]. Für Heterodimetallkomplexe, in denen die miteinander korrespondierenden Metallorbitale bereits unterschiedliche Ausgangsenergien besitzen, muß im Vergleich zu homodinuklearen Komplexen eine weitere Abschwächung der Metall-Metallwechselwirkung erwartet werden.

Für hilfreiche Diskussionen zu den elektrochemischen Messungen sind wir Dr. J. G. M. van der Linden zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde vom *Niederländischen Fonds für Chemische Forschung* (SON) mit finanzieller Hilfe der *Organisation für Wissenschaft und Forschung der Niederlande* (NWO) unterstützt. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die großzügige Spende von Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt, die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Alkalimetallen oder -metalllegierungen unter N_2 getrocknet. $CpCr(\eta^6-Cot)$ (**4**)^[1], $Cp^*Cr(\eta^6-Cot)$ (**8**)^[11], $M(CO)_3(EtCN)_3$ ($M = Cr, W$)^[14], $(CO)_3Fe(\eta^4-Cot)$ (**10**)^[15] und $Fe_2(CO)_9$ ^[16] wurden gemäß Literaturvorschriften synthetisiert. — IR: Lösungen der Komplexe in Toluol oder Hexan gegen Toluol oder Hexan als reines Lösungsmittel, KBr-Küvetten, FT-IR 1720X (Perkin-Elmer). — Elektrochemie: Tieftemperaturmessung s. Lit.^[9]; Raumtemperaturmessung: PAR-Dreielektrodenpotentiostat Modell 173 mit PAR-Converter Modell 176 I/E und PAR-Universal-Programmer Modell 175 oder PAR-Potentiostat Modell 273; Arbeitselektrode: Pt-Disk (\varnothing 3 mm), Hilfselektrode: Pt-Draht, Referenzelektrode: Ag/0.1 M Ag-Triflat in DME; Reaktionslösung: DME, 0.1 M $(nBu)_4NPF_6$. Die Anzahl der übertragenen Elektronen wurde i. a. coulometrisch bestimmt. — ESR: Toluollösungen, ESR-Spektrometer ESP 300 (X-Band, Fa. Bruker), Kühlung: Oxford ESR-9 Helium-Kryostat. — MS: EI-MS, VG 7070E. — Elementaranalysen: EA 1108 (Carlo Erba Instruments).

a) Darstellung von $\{(CpCr)[(CO)_3Fe]\}\mu-Cot$ (**5**)

Methode A: Unter Durchleiten von Stickstoff wird eine Mischung aus 0.5 g (2.26 mmol) $CpCr(\eta^6-Cot)$ (**4**) und 0.82 g (2.26 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 50 ml THF 1 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt und erschöpfend mit Hexan extrahiert. Der Hexanextrakt wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und auf $-30^\circ C$ abgekühlt. Nach 3 d kann ein Kristallat isoliert werden, das laut IR-Spektrum hauptsächlich aus **5** besteht (Ausb. <5%).

Methode B: 1.96 g (8.0 mmol) $(CO)_3Fe(\eta^4-Cot)$ (**10**) und 1.91 g (7.3 mmol) $CpCrCl_2(THF)$ werden in 100 ml THF mit 3.49 g (53.4 mmol) aktiviertem Zn-Staub versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt sofort nach braunschwarz um, ohne daß IR-spektroskopisch die Bildung eines neuen carbonylhaltigen Komplexes nachgewiesen werden kann. Da nach 80stdg. Rühren unter Rückfluß IR-spektroskopisch noch unumgesetztes **10** nachgewiesen werden kann, gibt man noch weitere 1.33 g (5.1 mmol) $CpCrCl_2(THF)$ zu und läßt noch 36 h unter Rückfluß rühren. Man engt zur Trockne ein und extrahiert mit warmem Hexan ($40^\circ C$) über eine mit 2 cm Kieselgur belegte Umkehrfritte (D3), bis der Hexanextrakt farblos abläuft. Nach Einengen des Hexanextraktes und Abkühlen auf $-30^\circ C$ werden nach 2 d 0.89 g (30.8%) **5** in schwarzen, glänzenden Kristallen isoliert.

Methode C: Eine Mischung aus 1.5 g (6.1 mmol) **10**, 1.03 g (6.1 mmol) $CrCp_2$, 1.20 g (6.1 mmol) $CrCl_2(THF)$ und 2.01 g (30.7 mmol) Zn wird in 150 ml THF 75 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden nochmals 0.65 g (3.1 mmol) $CrCp_2$ und 1.04 g (3.1 mmol) $CrCl_2(THF)$ zugegeben. Man läßt weitere 40 h reagieren, engt dann zur Trockne ein und sublimiert aus dem trockenen Rückstand im Hochvak. bei $60^\circ C$ nichtumgesetztes $CrCp_2$ und **10**. Aufarbeitung: siehe Methode B. Ausb. 1.08 g (49% bezüglich **10**). Aus der Mutterlauge können mittels Chromatographie an $Al_2O_3/6\% H_2O$ mit Hexan als Laufmittel weitere 0.64 g Produkt isoliert werden. Ausb. (total) 1.72 g (78% bezüglich **10**); Schmp. $148^\circ C$ (Zers.). — IR (Hexan): $\nu_{CO} = 2012, 1945\text{ cm}^{-1}$. — MS (EI, 70 eV), m/z (%): 361 (1) $[M^+]$, 333 (25) $[M^+ - CO]$, 305 (20) $[M^+ - 2 CO]$, 277 (42) $[M^+ - 3 CO]$, 221 (100) $[M^+ - (CO)_3Fe]$, 121 (3) $[CpFe^+]$, 117 (63) $[CpCr^+]$, 56 (8), 52 (60) $[^{52}Cr^+]$.

b) **Darstellung von $\{(CpCr)[(CO)_3Cr]\}\mu-Cot$ (**6**) in THF:** 1.23 g (5.58 mmol) $CpCr(\eta^6-Cot)$ (**4**) werden mit 1.4 g (4.65 mmol) $Cr(CO)_3(EtCN)_3$ in 50 ml THF 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die

Reaktionslösung wird im Hochvak. zur Trockne eingengt, der Rückstand wieder in 50 ml THF aufgenommen und die Lösung 30 min gerührt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Danach wird der getrocknete Rückstand mit Toluol extrahiert, der schwarzbraune Extrakt bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und mit der doppelten Volumenmenge Hexan überschichtet. Nach 2–3 d bei $-28^\circ C$ lassen sich schwarze, glänzende Kristalle isolieren. Ausb. 1.56 g (93%) **6**.

c) **Darstellung von $\{(CpCr)[(CO)_3W]\}\mu-Cot$ (**7**):** Wie unter b) mit 1.38 g (6.26 mmol) **4** und 2.26 g (5.22 mmol) $(CO)_3W(EtCN)_3$. Ausb. 1.79 g (70%) **7**.

d) **Darstellung von $\{(Cp^*Cr)[(CO)_3Cr]\}\mu-Cot$ (**9**) in Hexan:** 0.35 mg (1.2 mmol) $Cp^*Cr(\eta^6-Cot)$ (**8**) und 0.36 g (1.2 mmol) $Cr(CO)_3(EtCN)_3$ werden in ca. 30 ml Hexan 6 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung filtriert, der Filtratrückstand mit wenig Hexan gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter b). Ausb. 0.18 g (35%) **9**, schwarz glänzende Kristallfitter.

Spektroskopische Daten von 6, 7 und 9: IR (Hexan): ν_{CO} von **6**: 1941, 1888, 1852 cm^{-1} ; **7**: 1943, 1911 cm^{-1} ; **9**: 1941, 1875, 1852 cm^{-1} . — MS (EI, 70 eV), m/z (%): **6**: 329 (11) $[M^+ - CO]$, 301 (4) $[M^+ - 2 CO]$, 273 (75) $[M^+ - 3 CO]$, 221 (38) $[M^+ - (CO)_3Cr]$, 117 (100) $[CpCr^+]$, 104 (26) $[Cot^+]$, 52 (99) $[^{52}Cr^+]$; **7**: 489 (2) $[M^+]$, 461 (44) $[M^+ - CO]$, 433 (3) $[M^+ - 2 CO]$, 405 (13) $[M^+ - 3 CO]$, 221 (78) $[M^+ - (CO)_3W]$, 117 (41) $[CpCr^+]$, 104 (100) $[Cot^+]$, 52 (43) $[^{52}Cr^+]$; **9**: 399 (36) $[M^+ - CO]$, 371 (1) $[M^+ - 2 CO]$, 343 (100) $[M^+ - 3 CO]$, 291 (45) $[M^+ - (CO)_3Cr]$, 187 (37) $[Cp^*Cr^+]$, 104 (20) $[Cot^+]$, 52 (88) $[^{52}Cr^+]$.

Tab. 6. Elementaranalysen

	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
		C	H	andere	
5	$C_{16}H_{13}CrFeO_3$ (361.0)	Ber.	53.22	3.63	
		Gef.	52.44	3.73	
6	$C_{16}H_{13}Cr_2O_3$ (357.1)	Ber.	53.78	3.67	29.11 (Cr)
		Gef.	53.52	3.51	28.80 (Cr)
7	$C_{16}H_{13}CrO_3W$ (489.0)	Ber.	39.28	2.68	10.63 (Cr) 37.59 (W)
		Gef.	38.97	2.50	10.40 (Cr) 37.75 (W)
9	$C_{21}H_{23}Cr_2O_3$ (427.3)	Ber.	59.02	5.42	
		Gef.	58.38	5.47	

e) **Magnetische Messungen mit der NMR-Methode**^[15]: Die Messungen erfolgten an etwa 0.01 M Toluollösungen der Komplexe **6**, **7** und **9**. Als Eichlösung diente eine 0.01 M Toluollösung von Nickelocen. Zur Berechnung des magnetischen Momentes wurde die relative Position des äußeren Magnetfeldes zum Probenröhrchen^[16] und die diamagnetische Korrektur berücksichtigt. Bei diesen NMR-Messungen ist zu beachten, daß nur frisch bereitete Lösungen zuverlässige Werte liefern.

f) **Röntgenstrukturanalysen:** Die Messungen von **5** und **6** erfolgten mit dem Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4 bei $-100^\circ C$ mit graphitmonochromatisierter $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (experimentelle Einzelheiten s. Lit.^[42]). Aufgrund der Luftempfindlichkeit wurden die Einkristalle unter N_2 in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Positionen der Metallatome wurden durch Orientierungs- und Translationsuche mit einem Metall-Metall-Vektor der Länge 2.7 Å für **5** (Cr–Fe) und 3.0 Å für **6** bestimmt (Programme ORIENT und TRACOR^[43]). Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden alle Atome durch eine nachfolgende Phasenverfeinerung gefunden

(DIRDIF^[43]). Die absolute Struktur wurde mit dem Programm „Bijvoet“^[44] bestimmt.

In **5** wurden die H-Atome mit einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und auf berechneten Lagen „reitend“ mit einbezogen. Abschließend erfolgte eine Full-Matrix-Verfeinerung (SHELX, s. Lit.^[43]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff.

Meßdaten zur Strukturanalyse von 5: Reflexe, 4440 gesamt, davon 3991 symmetrieunabhängig und 2464 signifikant [$|F_o| > 6.0\sigma(F_o)$]. Meßbereich $2 < \Theta < 30^\circ$, Scan-Winkel 1.5° , Meßzeit variabel, jedoch maximal 70 s, $0 < h < 10$, $0 < k < 18$, $-19 < l < 19$, Absorptionskoeffizient $\mu = 18.35 \text{ cm}^{-1}$, Verfeinerung bis $R = 0.050$, gewichtete Verfeinerung $R_w = 0.055$ ($w = 1.0/[\sigma(F)^2 + 0.001 F^2]$).

Kristalldaten von 5: $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{Fe}]\mu\text{-Cot}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{CrFeO}_3$, 360.96, Kristallgröße $0.46 \times 0.18 \times 0.07 \text{ mm}$, orthorhombisch $P2_12_12_1$, $a = 7.7694(5)$, $b = 12.8988(9)$, $c = 13.6900(8) \text{ \AA}$, $V = 1372 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.748 \text{ gcm}^{-3}$. Die Atomlagen sind für **5** in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7. Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{Fe}]\mu\text{-Cot}$ (**5**). $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$

		x/a	y/b	z/c	U_{eq} ($\times 100$)
Cr1	(1a)	0.80932 (12)	0.85803 (7)	0.82458 (7)	1.39 (3)
Fe1	(1a)	0.73632 (11)	0.71549 (7)	0.66249 (6)	1.56 (2)
C1	(1a)	0.6534 (8)	0.9954 (5)	0.8272 (6)	2.6 (2)
C2	(1a)	0.7774 (9)	1.0016 (5)	0.7518 (4)	2.2 (2)
C3	(1a)	0.8223 (9)	0.9271 (4)	0.6794 (5)	2.2 (2)
C4	(1a)	0.7126 (9)	0.8718 (5)	0.6116 (4)	2.2 (2)
C5	(1a)	0.5500 (9)	0.8250 (5)	0.6273 (5)	2.3 (2)
C6	(1a)	0.4989 (8)	0.7781 (5)	0.7157 (5)	2.1 (2)
C7	(1a)	0.5443 (8)	0.8077 (5)	0.8159 (5)	2.0 (2)
C8	(1a)	0.5553 (8)	0.9082 (5)	0.8590 (5)	2.3 (2)
C9	(1a)	0.8862 (9)	0.7553 (6)	0.9465 (5)	2.9 (2)
C10	(1a)	1.0102 (9)	0.7461 (6)	0.8708 (5)	2.5 (2)
C11	(1a)	1.0862 (9)	0.8434 (7)	0.8552 (6)	3.5 (3)
C12	(1a)	1.0106 (9)	0.9134 (6)	0.9217 (6)	3.6 (3)
C13	(1a)	0.8859 (9)	0.8604 (7)	0.9775 (5)	3.3 (2)
C14	(1a)	0.9608 (9)	0.7190 (5)	0.6401 (4)	1.9 (2)
O14	(1a)	1.1069 (6)	0.7196 (4)	0.6238 (3)	2.6 (2)
C15	(1a)	0.6774 (9)	0.6339 (5)	0.5614 (5)	2.1 (2)
O15	(1a)	0.6477 (7)	0.5782 (4)	0.4981 (4)	3.2 (2)
C16	(1a)	0.7299 (9)	0.6168 (5)	0.7538 (4)	2.2 (2)
O16	(1a)	0.7245 (8)	0.5504 (4)	0.8097 (4)	4.2 (2)

Kristalle von **6** erwiesen sich als außerordentlich empfindlich gegen Röntgenstrahlen. Bei Raumtemperatur trat unmittelbar Zersetzung ein, so daß schließlich bei -100°C gemessen wurde. Aufgrund des dennoch schlechten Datensatzes für **6** war eine genauere Strukturanalyse nicht möglich (s. auch Text). Die Abstände und Winkel in **6** wurden mit dem Programm PARST^[45] berechnet. Die relativ gute Übereinstimmung in den gefundenen Strukturdaten der vier verschiedenen Moleküle bestätigt die Molekülstruktur für **6** im Kristall trotz des relativ schlechten R -Wertes von 0.15.

Meßdaten zur Strukturanalyse von 6: Reflexe 11116 gesamt, davon 5267 symmetrieunabhängig und 1925 signifikant [$|F_o| > 6.0\sigma(F_o)$]. Meßbereich $2 < \Theta < 21^\circ$, Scan-Winkel 1.5° , Meßzeit variabel jedoch maximal 70 s, $0 < h < 11$, $-11 < k < 11$, $-35 < l < 35$, Absorptionskoeffizient $\mu = 15.07 \text{ cm}^{-1}$, Verfeinerung bis $R = 0.15$.

Kristalldaten von 6: $\{(\text{CpCr})[(\text{CO})_3\text{Cr}]\mu\text{-Cot}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cr}_2\text{O}_3$, 357.12, Kristallgröße $0.25 \times 0.23 \times 0.08 \text{ mm}$, orthorhombisch $P2_12_12_1$, $a = 12.334(4)$, $b = 12.43(1)$, $c = 36.84(1) \text{ \AA}$, $V = 5650 \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $d_{\text{ber.}} = 1.690 \text{ gcm}^{-3}$.

Die Zeichnungen der Molekülstrukturen erfolgten mit den Programmen ORTEP^[46] für **5** bzw. PLUTO^[47] für **6**.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56465, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[1] J. Heck, P. M. J. A. Hermans, A. B. Scholten, G. Meyer, T. Staffer, R. Stürmer, M. Wünsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 35–42.

[2] Für Übersichtsartikel siehe z.B. D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107; H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169–208; D. A. Robbets, G. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, **1982**, Bd. 6, S. 763–877; für kürzlich erschienene Originalartikel siehe z.B. R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, *10*, 3399–3403; W. A. Schenk, G. H. Hilpert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 433–439; J. H. Davies, Jr., M. A. Benvenuto, R. A. Grimes, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1765–1770; R. Boese, R. L. Myrabo, D. A. Newman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 589–592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 549–552; H. Werner, D. Schneider, M. Schulz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1017–1022; P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck, J. Riede, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1058–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1008–1009, und dort zitierte Literatur.

[3] B. D. Steffey, J. C. Vites, A. R. Cutler, *Organometallics* **1991**, *10*, 3432–3435; J. C. Vites, B. D. Steffey, M. E. Giuseppetti-Dery, A. R. Cutler, *ibid.* **1991**, *10*, 2827–2834; J.-C. Tsai, R. A. Wheeler, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *ibid.* **1991**, *10*, 1344–1350.

[4] J. H. Sinfelt in *Bimetallic Catalysts—Discovery, Concepts and Applications*, John Wiley, New York, **1983**; M. J. Hostetler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8621–8623, und dort zitierte Literatur; I. P. Beletskaya, G. K.-I. Magomedov, A. Z. Voskoboinikov, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 289–295; M. A. Esteruelas, M. P. Garcia, A. M. López, L. A. Oro, *Organometallics* **1991**, *10*, 127–133; S. M. Koo, D. Ryan, R. M. Laine, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 437–448.

[5] R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 167–173; F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1319–1327; M.-H. Cheng, G.-H. Lee, S.-M. Peng, R.-S. Liu, *Organometallics* **1991**, *10*, 3600–3606.

[6] M. J. Hostetler, M. D. Butts, R. G. Bergman, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–200, 377; K. I. Goldberg, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4853–4855; H. Nakatsuji, M. Hada, A. Kawashima, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1740–1744; Y. Kasahara, Y. Hoshino, M. Kajitani, K. Shimizu, G. P. Sató, *Organometallics* **1992**, *11*, 1968–1971; M.-H. Delville-Desbois, D. S. Brown, K. P. C. Vollhardt, D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1355–1357; P. Brüggeller, P. Jaitner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzhan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C53–C58; D. Obendorf, H. Schottenberger, C. Rieker, *Organometallics* **1991**, *10*, 1293–1297.

[7] *Strong Metal-Support Interaction* (Hrsg.: R. T. K. Baker, S. J. Tauster, A. J. Dumesic), ACS, Washington, DC, **1986**; A. Rochefort, J. Andzelm, N. Russo, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8239–8247.

[8] J. Edwin, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7104–7112. — [8b] W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7113–7121, und dort zitierte Literatur; siehe für ältere Arbeiten auch: G. Deganello in *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins* (Hrsg.: P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, London, **1979**, S. 156ff.

[9] B. Bachmann, F. Hahn, J. Heck, M. Wünsch, *Organometallics* **1989**, *8*, 2523–2543.

[10] J. Müller, H. Mehnig, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 83–88.

[11] J. Heck, G. Rist, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 45–65.

[12] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1827.

[13] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 692–694.

[14] R. Grubbs, R. Breslow, R. Herber, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6864–6870.

- [15] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; J. Löfger, R. Scheffold, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 646–647.
- [16] K. D. Bartle, B. J. Dale, D. W. Jones, S. Maricic, *J. Magn. Reson.* **1973**, *12*, 286–295.
- [17] Erste magnetische Suszeptibilitätsmessungen am kristallinen Material bestätigen, daß in **6**, **7** und **9** drei ungepaarte Elektronen enthalten sind. Man beobachtet ein nahezu ideales Curie-Verhalten bis 4 K.
- [18] J. W. Freeman, N. C. Hallinan, A. M. Arif, R. W. Gedrige, R. D. Ernst, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6509–6520; R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255–1294.
- [19] [19a] O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 421–422. – [19b] F. E. Simon, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2338–2343. – [19c] H. D. Murdock, E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1517–1524; C. F. Putnik, J. J. Welter, G. D. Stucky, M. J. D'Aniello, Jr., B. A. Sosinsky, J. F. Kirner, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4107–4118. – [19d] R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, *Organometallics* **1986**, *5*, 829–839.
- [20] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, C. Hecht, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 295–305.
- [21] L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, T. Delord, B. Trzcinska Bancroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2617–2627.
- [22] [22a] Ch. Elschenbroich, F. Gerson, F. Stohler, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6956–6961; Ch. Elschenbroich, F. Gerson, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 445–452. – [22b] B. Bachmann, J. Heck, *Organometallics* **1991**, *10*, 1373–1376. – [22c] K. D. Warren, *Struct. Bonding (Berlin)* **1976**, *27*, 45–159, und dort zitierte Literatur; D. Gourier, E. Samuel, B. Bachmann, F. Hahn, J. Heck, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 86–95.
- [23] M. Elia, M. M. L. Chen, M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148–1155.
- [24] R. D. Adams, D. E. Collins, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 749–754; T. Madach, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 1301–1303 und **1979**, *34*, 573–578; J. Heck, K.-A. Kriebisch, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1753–1757; S. J. McLain, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 643–644.
- [25] Ch. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 319–329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 330–331; B. Bachmann, G. Baum, J. Heck, W. Massa, B. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 221–238.
- [26] [26a] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1954**, *9*, 503–504; H. Leipfinger, *ibid.* **1958**, *13*, 53–54. – [26b] U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 179–182.
- [27] R. Prins, J. D. W. van Voorst, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4665–4673; R. Prins, P. Biloen, J. D. W. van Voorst, *ibid.* **1967**, *46*, 1216–1217.
- [28] C. P. Keijzers, E. J. Reijerse, P. Stam, M. F. Dumont, M. C. M. Gribnau, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3493–3503.
- [29] J. C. Hempel, L. O. Morgan, W. Burton Lewis, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2064–2072; E. Pedersen, H. Toftlund, *ibid.* **1974**, *13*, 1603–1612.
- [30] C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4477–4478.
- [31] C. J. H. Jacobsen, persönliche Mitteilung.
- [32] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 61–71.
- [33] B. B. Garrett, K. DeArmond, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3393–3399.
- [34] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1970**, *13*, 135–362.
- [35] D. Astruc, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 61–84.
- [36] [36a] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 658–659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 640–641; G. E. Herberich, W. Klein, U. Kölle, D. Spiliotis, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1589–1595. – [36b] H. L. Blonk, J. Mesman, J. G. M. van der Linden, J. J. Steggerda, J. M. M. Smits, G. Beurskens, P. T. Beurskens, C. Tonon, J. Jordanov, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 962–968.
- [37] Ch. Elschenbroich, A. Salzer in *Organometallics*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1989**, S. 315ff.
- [38] A. Salzer, T. Egolf, L. Linowsky, W. Petter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 339–349; U. Ruppli, Dissertation, Universität Zürich, **1989**, und dort zitierte Literatur.
- [39] A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1145–1157; S. T. Astley, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 167–174; H. Wadepohl, G. Galen, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 701–703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 683–685.
- [40] W. C. Troglor, *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 424–427.
- [41] A. Niemann, U. Bossek, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 345–348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 311–313.
- [42] F. A. Cotton, J. L. Eglin, B. Hong, C. A. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4915–4917.
- [43] J. M. M. Smits, H. Behm, W. P. Bosman, P. T. Beurskens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1988**, *18*, 447–450.
- [44] G. Beurskens, P. T. Beurskens, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [45] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95–98.
- [46] C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Programme for Crystal Structure Illustration*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, **1965**.
- [47] W. D. S. Motherwell, *PLUTO, A Programme for Plotting Molecular and Crystal Structures*, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, **1976**.

[281/92]