

WASSERVERBRÜCKTE NICKELORGANOVERBINDUNG: KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON BIS(2,2'-BIPYRIDIN-2-METHYL-PENT-2-ENAL-NICKEL) · H₂O [(bipy)Ni(C₂H₅CH=C(CH₃)CHO)]₂ · H₂O

E. DINJUS*, H. GÖRLS, E. UHLIG, D. WALTHER,

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena, Am Steiger 3, Haus 3 (D.D.R.)

J. SIELER,

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-7010 Leipzig, Liebigstrasse 18 (D.D.R.)

O. LINDQVIST und L. ANDERSEN

Institut für Anorganische Chemie, Chalmers Universität, Göteborg (Schweden)

(Eingegangen den 2. Mai 1984)

Summary

The structure of the dimeric complex [(bipy)Ni(MEA)]₂ · H₂O (MEA = 2-methylpent-2-enal (α -methyl- β -ethylacrolein)) was determined by X-ray structural analysis (space group $P\bar{1}$, a 10.843(4), b 9.650(3), c 17.116(2) Å, $Z = 4$, $R = 0.05$). The MEA ligand is not exclusively coordinated through the olefinic group, but there is however, interaction with the C atom of the neighbouring CO group (Ni–C distances 2.28 and 2.40 Å in both symmetrically independent molecules). The true bonding situation can be described as in between purely olefinic and purely π -allylic. Two molecules of (bipy)Ni(MEA) are connected by a molecule of water, which bonds asymmetrically to the two oxygen atoms of both aldehyde groups. The compound described is apparently the first example of an organonickel compound with bound water. The compound's importance for complex catalysed aldol condensations is discussed.

Einleitung

Propionaldehyd wird mittels elektronenreicher Nickel(0)-Komplexe katalytisch unter Wasserabspaltung zu α -Methyl- β -ethyl-acrolein (MEA) (2-Methyl-pent-2-enal) dimerisiert [1]. Der Prozess der komplexkatalysierten Aldolkondensation lässt sich auf eine Vielzahl aliphatischer Aldehyde und teilweise Ketone anwenden. Wird die Katalyse mit bipyridinstabilisierten Ni⁰- bzw. Ni^{II}- σ -Organo-Komplexen durchgeführt, z. B. (bipy)Ni(PPh₃)₂, bipyNi(COD), bipyNi(C₂H₅)₂, so ist die

Reaktionsgeschwindigkeit nach Durchlaufen unterschiedlich langer Startphasen (Verdrängung des Zweitliganden durch Substitution oder reduktive Eliminierung und Koordination eines Aldehydes, wobei die Startphase in der Reihenfolge der Zweitliganden PPh_3 , COD, C_2H_5 anwächst) nahezu konstant, was den Schluss auf eine gleichartige katalytisch aktive Spezies zulässt.

Im Falle des Propionaldehydes kann nach schonendem Abdestillieren des Kondensationsproduktes MEA und nachfolgender Zugabe von Ether eine grüne, kristalline Verbindung isoliert werden, die als 2,2'-Bipyridin- α -methyl- β -ethyl-acrolein nickel [bipyNi(MEA)] identifiziert wurde.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine Koordination des ungesättigten Aldehydes über die C=C-Doppelbindung an, eine breite, schwache Bande bei 3400 cm^{-1} schließt die Abwesenheit von Wasser nicht aus [1.2].

Die Verbindung erwies sich als sehr aktiver Katalysator für die Aldolkondensation und ist als mögliches Kettenglied in dem bereits früher von uns vorgeschlagenem Reaktionsmechanismus der komplexkatalysierten Aldolkondensation von besonderem Interesse und wurde deshalb einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Molekülstruktur von 2,2'-Bipyridin- α -Methyl- β -ethyl-acrolein-nickel ist in Fig. 1 dargestellt. In Fig. 2 ist die für die Wiedergabe der strukturanalytischen Daten gewählte Bezifferung der Atome angegeben. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1, die Atomkoordinaten in Tabelle 2 und die intramolekularen Abstände und Winkel in Tabelle 3 aufgelistet.

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle besteht aus zwei symmetrieunabhängigen bipyNi(MEA) Molekülen (I und II). Zwischen den Molekülen I und II befindet sich ein Wassermolekül, das über Wasserstoffbrücken an die Aldehyd-O-Atome der Moleküle I und II gebunden ist. Diese Verbrückung der beiden Moleküle I und II erfolgt längs der Hauptdiagonalen in der triklinen Elementarzelle. Durch die Symmetriezentren werden jeweils Paare von bipyNi(MEA) Molekülen (I und II, Fig. 3) gebildet. Die berechneten Abstände zwischen den Paaren entsprechen

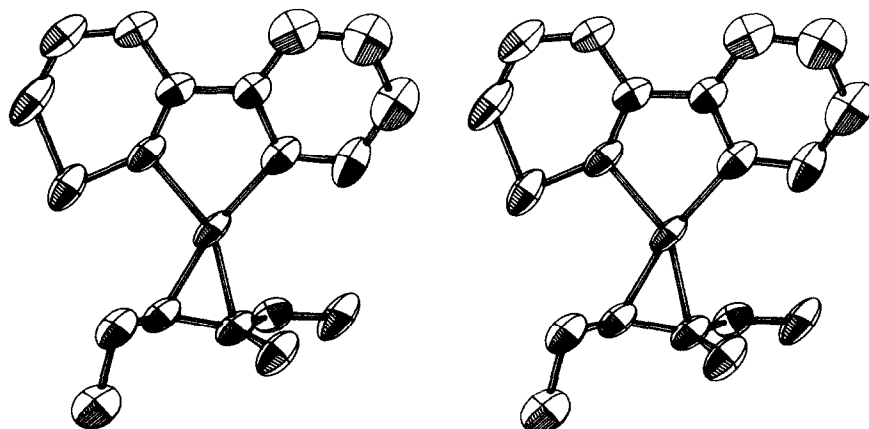


Fig. 1. Molekülstruktur von (bipy)Ni(MEA); Stereopaar.

den Erwartungswerten für Van der Waals Kontakte. Offensichtlich ist in den unterschiedlich starken Wechselwirkungen des Aldehydsauerstoffs O(1) über Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff des Wassers O(2) eine Ursache für die Nichtäquivalenz der bipyNi(MEA)-Moleküle I und II zu suchen.

Betrachten wir zuerst den bipyNi-Teil der Verbindung. Der Chelatfünfring ist eben und zeigt hinsichtlich der relevanten Bindungslängen und winkel kaum Abweichungen gegenüber anderen bekannten Verbindungen, in denen der Komplexrumpf bipyNi mit Nickel in den Oxidationsstufen 0 bzw. +2 bei planarer oder tetraedrischer Koordination des Zentralatoms vorliegt [3–7].

Der Bipyridyl-Ligand selbst ist nahezu planar. Der Winkel zwischen den Ebenen N(1), C(1)–C(5) und N(2), C(6)–C(10) beträgt 6° bzw. 8° (bei Angabe von zwei

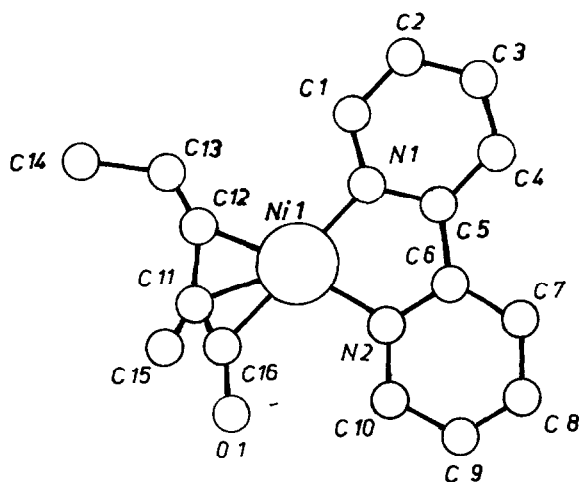


Fig. 2. Bezifferung der Atome.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN

Kristallmorphologie	dunkelgrüne Nadeln
Summenformel	$\text{NiN}_2\text{OH}_{19}\text{C}_{16} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$
Molekülmasse	323 g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a 10.843(4) Å b 9.650(3) Å c 17.116(2) Å α 93.28 (4)° β 101.28(2)° γ 120.98(3)°
Zellvolumen	1478.998 Å ³
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte	$d_{\text{ber.}}$ 1.45 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	(Mo- K_α) 12.45 cm ⁻¹
Anzahl der beobachteten Reflexe mit $I \geq 3(I)$	3654

Werten, bezieht sich immer die erste Angabe auf Molekül I). Der Bindungsabstand zwischen den beiden ringverknüpfenden C-Atomen C(5) und C(6) entspricht mit 1,47 Å exakt dem Erwartungswert einer $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfachbindung. Sehr interessant ist die Koordination des α -Methyl- β -ethyl-acroleins. Die Carbonylgruppe, obwohl

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN

Atom	x	y	z
<i>Molekül I</i>			
Ni	0.2773(1)	0.6198(2)	0.4937(1)
N(1)	0.332(1)	0.558(1)	0.5943(6)
C(1)	0.365(1)	0.639(2)	0.6695(7)
C(2)	0.409(2)	0.589(2)	0.7397(8)
C(3)	0.421(2)	0.454(2)	0.7292(9)
C(4)	0.389(1)	0.371(1)	0.6522(8)
C(5)	0.349(1)	0.430(1)	0.5851(7)
C(6)	0.321(1)	0.361(1)	0.5003(7)
C(7)	0.329(1)	0.225(2)	0.4762(9)
C(8)	0.301(2)	0.171(2)	0.3928(9)
C(9)	0.269(2)	0.253(2)	0.3376(9)
C(10)	0.265(2)	0.390(2)	0.3651(8)
N(2)	0.292(1)	0.443(1)	0.4456(6)
C(11)	0.201(1)	0.740(1)	0.4305(6)
C(12)	0.236(1)	0.791(1)	0.5171(6)
C(13)	0.115(1)	0.758(1)	0.5600(6)
C(14)	0.075(1)	0.891(1)	0.5541(8)
C(15)	0.044(1)	0.646(1)	0.3733(6)
C(16)	0.322(1)	0.779(1)	0.3969(7)
O(1)	0.311(1)	0.730(1)	0.3226(4)
<i>Molekül II</i>			
Ni	-0.0309(2)	0.2276(2)	-0.0643(1)
N(1)	0.159(1)	0.4217(1)	-0.0069(5)
C(1)	0.284(1)	0.499(2)	-0.0319(5)
C(2)	0.421(1)	0.633(2)	0.0183(9)
C(3)	0.420(1)	0.688(2)	0.0965(8)
C(4)	0.293(1)	0.609(1)	0.1229(7)
C(5)	0.161(1)	0.477(1)	0.0694(7)
C(6)	-0.231(1)	0.174(1)	0.0410(7)
C(7)	-0.265(1)	0.194(2)	0.1149(7)
C(8)	-0.144(2)	0.320(2)	0.1777(7)
C(9)	-0.004(1)	0.418(1)	0.1657(6)
C(10)	0.019(1)	0.386(1)	0.0894(6)
N(2)	-0.096(1)	0.263(1)	0.0286(5)
C(11)	-0.151(2)	0.012(2)	-0.1391(6)
C(12)	-0.012(2)	0.124(2)	-0.1585(7)
C(13)	0.115(2)	0.093(2)	-0.1542(8)
C(14)	0.125(2)	0.043(2)	-0.2325(9)
C(15)	-0.185(2)	-0.138(2)	-0.1011(7)
C(16)	-0.266(1)	0.046(2)	-0.1620(6)
O(1)	-0.391(1)	-0.031(1)	-0.1469(5)
<i>Wassermolekül</i>			
O(2)	0.4473(9)	0.043(1)	0.7291(5)
H(1)	0.529(1)	0.117(1)	0.698(1)
H(2)	0.498(2)	-0.001(1)	0.7611(8)

TABELLE 3
 ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°)

	Molekül I	Molekül II		Molekül I	Molekül II
Ni-N(1)	1.935(8)	1.935(8)	N(1)-Ni-N(2)	83.4(3)	84.2(4)
Ni-N(2)	1.943(8)	1.939(8)	Ni-N(1)-C(5)	114.4(7)	113.3(6)
Ni-C(11)	1.996(10)	1.976(11)	N(1)-C(5)-C(6)	114.6(9)	116.9(8)
Ni-C(12)	1.954(10)	1.945(11)	C(5)-C(6)-N(2)	113.7(9)	116.6(9)
Ni-C(16)	2.284(11)	2.398(11)	C(6)-N(2)-Ni	113.5(7)	116.6(7)
N(1)-C(1)	1.35(1)	1.34(1)	N(2)-Ni-C(11)	124.4(4)	119.8(5)
N(1)-C(5)	1.35(1)	1.37(1)	C(12)-Ni-C(11)	42.5(4)	43.5(5)
C(1)-C(2)	1.41(1)	1.42(1)	Ni-C(11)-C(12)	67.2(5)	66.6(5)
C(2)-C(3)	1.39(1)	1.41(1)	C(11)-C(12)-Ni	70.3(6)	69.5(5)
C(3)-C(4)	1.38(1)	1.37(1)	N(1)-Ni-C(12)	109.3(4)	110.7(6)
C(4)-C(5)	1.40(1)	1.41(1)	Ni-C(11)-C(16)	81.8(6)	87.9(7)
C(5)-C(6)	1.47(1)	1.47(1)	H(1)-O(2)-H(2)	100.5(6)	
C(6)-C(7)	1.40(1)	1.42(1)	N(1)-C(1)-C(2)	122.4(11)	122.7(12)
C(7)-C(8)	1.41(1)	1.42(1)	C(1)-C(2)-C(3)	117.6(11)	117.1(13)
C(8)-C(9)	1.37(1)	1.39(1)	C(2)-C(3)-C(4)	120.7(10)	120.4(12)
C(9)-C(10)	1.40(1)	1.42(1)	C(3)-C(4)-C(5)	118.4(10)	119.1(12)
C(10)-N(2)	1.36(1)	1.37(1)	C(4)-C(5)-N(1)	121.5(10)	121.4(11)
N(2)-C(6)	1.36(1)	1.37(1)	C(4)-C(5)-C(6)	124.4(3)	124.3(3)
C(11)-C(12)	1.44(1)	1.44(1)	C(5)-C(6)-C(7)	124.0(3)	124.2(3)
C(11)-C(16)	1.43(1)	1.42(1)	C(5)-C(6)-N(2)	114.3(3)	114.1(3)
C(11)-C(15)	1.53(1)	1.52(1)	C(6)-C(7)-C(8)	118.2(12)	115.6(12)
C(12)-C(13)	1.53(1)	1.55(1)	C(7)-C(8)-C(9)	120.2(11)	121.2(12)
C(13)-C(14)	1.56(1)	1.44(1)	C(8)-C(9)-C(10)	119.3(11)	118.6(11)
O(1)-H(1)	1.73(1)	1.92(1)	C(9)-C(10)-N(2)	121.2(12)	120.7(11)
C(16)-O(1)	1.28(1)	1.25(1)	C(10)-N(2)-C(6)	119.5(9)	119.2(9)
O(2)-H(1)	--	1.07(5)	N(2)-C(6)-C(7)	121.6(10)	124.6(11)
O(2)-H(2)	--	0.96(6)	C(11)-C(16)-O(1)	125.5(9)	125.7(12)
			C(16)-C(11)-C(15)	118.0(9)	118.4(13)
			C(15)-C(11)-C(12)	125.5(9)	125.7(11)
			C(11)-C(12)-C(13)	121.2(9)	121.4(9)
			C(12)-C(13)-C(14)	111.4(4)	111.6(4)

prinzipiell zur η^2 -Koordination geeignet, ist nicht an das Nickel-Zentralatom gebunden. Die Koordination erfolgt hauptsächlich über C(11) und C(12) in beiden Molekülen, mit Ni–C-Abständen von 1.95–2.00 Å. Die Winkel zwischen den Ebenen N(1), N(2), Ni und Ni, C(11), C(12) betragen 6° bzw. 9° , d.h. N(1), N(2), C(11) und C(12) liegen mit dem Zentralatom in einer Ebene.

Bezieht man jedoch das Carbonylkohlenstoffatom C(16) in die Koordinationsbetrachtungen mit ein, die gefundenen Ni–C(16)-Abstände von 2.28 bzw. 2.40 Å lassen das durchaus zu, so ist die Koordination um das Ni-Atom nicht mehr als planar, sondern deutlich als in Richtung eines Tetraeders verzerrt, anzusehen. Der Winkel zwischen den Ebenen Ni, N(1), N(2) und Ni, C(11), C(16) beträgt 28.8 bzw. 23.6° . Die Bindung des MEA-Liganden zum Metall wäre demzufolge als zwischen einer η^2 - und η^3 -Situation liegend zu beschreiben. Die Beteiligung von C(16) an der Koordination und damit die Diskussion einer partiell π -allylischen Bindung unterschiedlichen Ausmasses in den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen wird durch die Aufweitung der C=O-Bindung von 1.21 Å auf 1.28 bzw. 1.25 Å unterstützt. Die Bindungslängen C(11)–C(12) und C(11)–C(16), die in beiden Molekülen bei 1.42–1.44 Å liegen, stehen nicht im Widerspruch zu dieser Annahme. Dagegen koordiniert z.B. Ethylmethacrylat in Nickel(0)-Komplexen, ausschliesslich über die C=C-Doppelbindung, eine Beteiligung des Carboxylatkohlenstoffes an der Koordination kann auf Grund des Ni–C-Abstandes von über 2.70 Å ausgeschlossen werden [8].

Als bindend zu beschreibende Ni–C-Abstände in der gleichen Grössenordnung wie hier, wurden von Krüger [9] für das Bis(pentadienyl)dinickel 2.24 Å gefunden, in dem diese Ni–C-Bindung Bestandteil einer asymmetrischen π -allylischen Bindung ist, neben normalen Ni–C-Abständen von 1.98 und 2.03 Å. Auch in einem Ni-1,3-Dien-Komplex [10] wird neben normalen Ni–C-Abständen (2.01–2.11 Å) ein

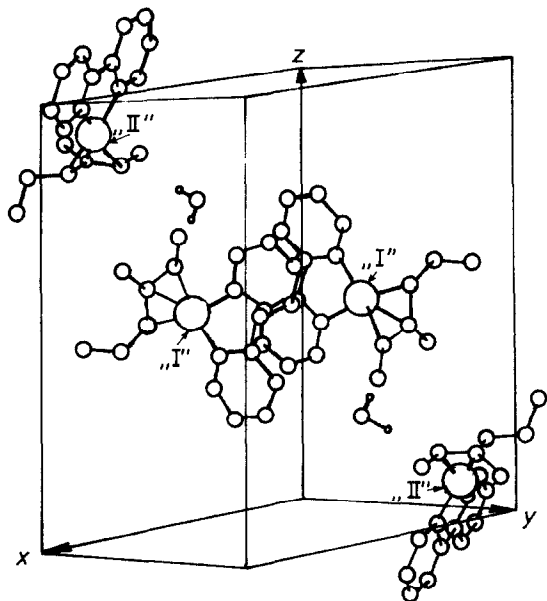


Fig. 3. Packung der Moleküle in der Elementarzelle.

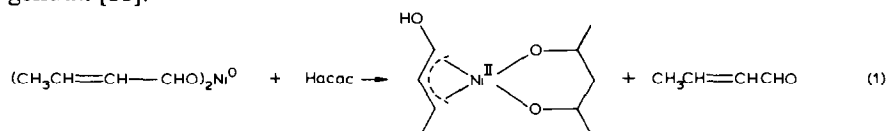
Ni–C-Abstand von 2.36 Å gefunden, und die Bindung des Dien-Systems als zwischen η^2 und η^4 liegend diskutiert.

Die Betrachtung der Frontorbitale des freien α -Methyl- β -ethyl-acroleins zeigt, dass im LUMO die Orbitalkoeffizienten an C(11) und C(16) hoch sind. Für C(16) ist durch das am benachbarten Sauerstoffatom gebundene Wasser der Orbitalkoeffizient zusätzlich erhöht, so dass die Möglichkeit der Wechselwirkung mit dem HOMO des Zentralatoms vergrößert wird. Darin scheint die Ursache für den bindenden Abstand zwischen Ni und C(16) zu liegen.

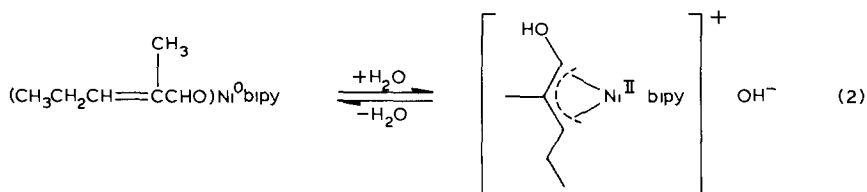
Der MEA-Ligand ist in *trans*-Stellung bezüglich der Ethyl- und Carbonylgruppe am Nickel koordiniert. Die C(13)–C(14)-Bindung ist im Molekül II mit 1.44 Å im Vergleich zu erwarteten 1.54 Å überraschend kurz und ausserdem gegenüber dem Molekül I um 40° gedreht.

Verantwortlich für die spezielle Art der Koordination des α -Methyl- β -ethyl-acroleins und für die Nichtäquivalenz der beiden (bipy)Ni(MEA)-Moleküle in der Elementarzelle ist offensichtlich die Wechselwirkung mit dem eine stark unsymmetrische Brückenfunktion wahrnehmenden Wassermolekül.

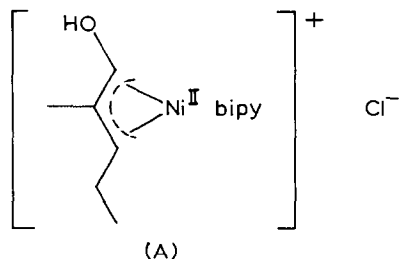
Die leichte Protonierbarkeit koordinierter α,β -ungesättigter Aldehyde wurde bereits 1969 zur Synthese von Ni^{II}-allyl-Komplexen, gemäss folgender Reaktion genutzt [11]:



Betrachtet man in unserem Falle das Wasser als Protonierungsmittel, so liegt das



Gleichgewicht der Reaktion 2 weitgehend auf der linken Seite. Wird etherische HCl als Protonierungsmittel verwendet, so erfolgt sofort ein Farbumschlag von grün nach rot unter Bildung von A d.h. das obige Gleichgewicht wird nach rechts verschoben.



Die Reaktion ist reversibel. Durch Zugabe von Basen, z.B. *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin kann sie vollständig rückgängig gemacht werden (Farbumschlag: rot → grün). Das bedeutet, der Metallkomplex bipyNi(MEA) reagiert offensichtlich sehr sensibel auf die Wechselwirkung mit dem Wassermolekül, d.h. der unterschied-

liche Abstand des Aldehydsauerstoffs O(1) der Moleküle I und II zum Sauerstoff des Wassers O(2) über Wasserstoffbrücken bewirkt deren Nichtäquivalenz, die sich insbesondere durch die unterschiedlichen C(16)–O(1)- und Ni–C(16)-Abstände ausdrückt.

Molekül I O(1)–O(2) kurz, C(16)–O(1) 1.28 Å; Ni–C(16) 2.28 Å; Molekül II O(1)–O(2) lang, C(16)–O(1) 1.25 Å; Ni–C(16) 2.40 Å. Dies bedeutet ein stärkeres Gewicht der π -allylischen Grenzstruktur im Molekül I im Vergleich zu Molekül II.

Nach unseren Kenntnissen ist [(bipy)Ni(MEA)]₂ · H₂O das erste Beispiel einer Nickelorganoverbindung, in der weder eine "reine" Nickel(0)–Olefin-Bindung, noch eine "reine" Nickel(II)– π -Allyl-Bindung verwirklicht ist. Der wahre Bindungszustand liegt zwischen beiden Formen, wobei im Molekül II der MEA-Ligand als mehr olefinisch gebunden als im Molekül I aufzufassen ist. Mit [(bipy)Ni(MEA)]₂ · H₂O ist offenbar auch erstmals eine Nickelorganoverbindung isoliert worden, die in Gegenwart von Wasser stabil ist. Diese Wechselwirkung ist für die komplexkatalysierte Aldolkondensation insofern von Bedeutung, als sie belegt, dass auch der eigentliche Kondensationsschritt in der direkten Koordinationssphäre des Metalles erfolgt. Gleichzeitig mit dem Kondensationsschritt erfolgt die Reduktion von Ni^{II} zu Ni⁰. Damit wird der früher von uns vorgeschlagene Mechanismus der komplexkatalysierten Aldolkondensation, der das Pendeln des Zentralatoms zwischen den Oxydationsstufen 0 und II einschliesst, untermauert [1].

Experimenteller Teil

Die Verbindung [(bipy)Ni(MEA)]₂ · H₂O kristallisiert in grünen luftempfindlichen Nadeln aus etherischer Lösung. Die experimentellen Daten für die Strukturbestimmung wurden durch Diffraktometermessung an einem Syntex-P 2₁-Diffraktometer ermittelt (Mo-K _{α} -Strahlung, Raumtemperatur, / 2 θ -scan, 2 θ_{\max} 53°). Insgesamt wurden 5864 Reflexe vermessen, von denen 3654 mit $I \geq 3\sigma(I)$ (62.3%) als beobachtet betrachtet und für die folgenden Rechnungen verwendet wurden. Die Datenreduktion erfolgte wie üblich. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden durch Least-squares-Verfeinerung der 2 θ -Werte von 50 noch indizierten Reflexen bestimmt.

Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle wurde mit der Inkrementmethode zu $Z = 4$ ermittelt [12]. Die Koordinaten der Ni-Atome wurden einer dreidimensionalen Pattersonsynthese entnommen, die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden durch Fouriersynthese lokalisiert. Die Least-squares-Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R -Wert von 0.11. Die Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren senkte den R -Wert auf 0.07. Einer danach berechneten Differenzfouriersynthese wurden die Koordinaten der Wasserstoffatome der Wassermoleküle entnommen. Die Koordinaten der anderen Wasserstoffatome wurden berechnet. Der abschliessende R -Wert betrug 0.05. Alle Rechnungen wurden mit dem SHELX-Programmsystem durchgeführt [13].

Thermische Parameter, beobachtete und berechnete Strukturparameter können von den Autoren angefordert werden.

Literatur

- 1 D. Walther und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., 440 (1978) 22.
- 2 D. Walther, S. Dinjus, W. Ihn und W. Schade, Z. Anorg. Allg. Chem., 454 (1979) 11.

- 3 E. Dinjus, D. Walther, J. Kaiser, J. Sieler und N. Thanh, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 123 und dort zit. Literatur.
- 4 J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81. 81.
- 5 P. Binger, M.J. Doyle, J.Mc. Mecking, C. Krüger und Y.-H. Tsay *J. Organomet. Chem.*, 235 (1977) 2105.
- 6 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforschung, B*, 34 (1979) 1289.
- 7 H. Hoberg, V. Goetz und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 219.
- 8 S. Komiya, J. Ishizu, A. Yamamoto, T. Yamamoto, A. Takenaka und Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 1283
- 9 C. Krüger, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 708.
- 10 H.M. Büch, P. Binger, R. Goddard, C. Krüger, *Journ. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1983) 678
- 11 R. von der Linde und B. Bogdanovic, *Proc. Int. Conf. Organomet. Chem.*, 441, 1969 U8 (1969)
- 12 A. Immirzi und B. Permi, *Acta Cryst. A*, 33 (1977) 216.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHEL X-Ray Report*, Univ. Chemical Laboratory Lensfield Road, Cambridge 1976.