

Journal of Organometallic Chemistry, 314 (1986) 105–111
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ZWEIKERNIGE DICYCLOPENTADIENYLITAN-KOMPLEXE MIT SAUERSTOFF-BRÜCKE. DIE STRUKTUR VON $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$

BRIGITTE HONOLD, ULF THEWALT,

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (Bundesrepublik Deutschland)

MAX HERBERHOLD*, HELMUT G. ALT,

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

LAWRENCE B. KOOL und MARVIN D. RAUSCH

Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, 01003 (U.S.A.)

(Eingegangen den 16. April 1986)

Summary

In the presence of traces of oxygen, the tetramethylethylenediamine-stabilized fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ is converted into the oxo-bridged titanium(III) complex $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$. According to the X-ray crystallographic structure determination, the molecule $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ possesses (crystallographic) C_2 symmetry with Ti–O distances of 1.838(1) Å and a Ti–O–Ti angle of 170.9(4)°.

Zusammenfassung

In Gegenwart von Sauerstoff-Spuren wandelt sich das durch Tetramethylethylen-diamin stabilisierte Fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ in den oxo-verbrückten Titan(III)-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ um. Nach der Röntgenstrukturbestimmung besitzt das Molekül $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ die (kristallographische) Symmetrie C_2 mit Ti–O Abständen von 1.838(1) Å und einem Ti–O–Ti Winkel von 170.9(4)°.

Einleitung

Durch Umsetzung des hochreaktiven Titan(II)-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ [1] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$, C_5H_5) mit Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) lässt sich ein dunkelblaues, kristallines Produkt der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{TMEDA})]$

[2] darstellen. In Gegenwart von wenig Luftsauerstoff wandelt sich diese Verbindung in den grünen, oxo-verbrückten Titan(III)-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ (**1**) um, der erstmals von Bottomley et al. [3,4] aus "TiCp₂" und N₂O erhalten worden war. Bei der direkten Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ mit Sauerstoff entstehen dagegen gelbe, unlösliche Titan(IV)-Polymere der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{TiO}]_n$ (vgl. [4,5]).

Im folgenden berichten wir über die strukturchemische Charakterisierung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ (**1**) und einen Vergleich mit ähnlichen oxo-verbrückten Cyclopentadienyltitan-Komplexen.

Experimentelles

*Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**1**)*

Eine orange-braune Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ (500 mg, 1.51 mmol) in 25 ml THF wurde mit 5 ml Tetramethylethylendiamin (TMEDA, 4.5 g, 75 mmol) versetzt und 30 Min auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen (über Nacht) wurde die Lösung zur Trockne gebracht und der blau-schwarze Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert. Die dunkelblaue Toluol-Lösung wurde filtriert, auf ca. 15 ml eingengt und auf -20°C gekühlt; dabei wuchsen blau-schwarze Kristallnadeln von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{TMEDA})]$ (380 mg, 86%).

Wenn Spuren von Luft mit den blauen Nadeln in Berührung kamen, veränderten sie ihre Farbe nach braun-grün, und das IR-Spektrum (KBr) zeigte die für $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ (**1**) typischen Absorptionen bei 1080br und 1010 cm⁻¹ [4]. Längerer Kontakt mit Luft führte unter Gelbfärbung zu unlöslichen polymeren Produkten der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{TiO}]_n$ (vgl. [4,5]). Die Farbe der paramagnetischen Kristalle von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ (**1**) ("khaki-green") sowie ihre IR- und Massenspektren (M^+ , Cp_2Ti^+) stimmten mit den Angaben von Bottomley et al. [4] überein.

Röntgenkristallographie

Das zu den Röntgenmessungen benutzte Kristallfragment von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{O}$ (**1**) (Abmessungen 0.3, 0.3, 0.5 mm) war in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Die Röntgenmessungen erfolgten mit Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71069 Å) bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW1100 Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator.

Kristalldaten von 1. C₂₀H₂₀OTi₂ (372.18) orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*; *a* 7.946(1), *b* 11.102(2), *c* 19.780(3) Å. Für *Z* = 4 berechnete Dichte: 1.417 g cm⁻³. Intensitätsdaten: θ/2θ-Messbetrieb, θ_{max} 50°, Lp-, jedoch keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 8.5 cm⁻¹); 1537 unabhängige Reflexe. Im folgenden wurden die 1169 Reflexe mit *F*₀ ≥ 3σ(*F*₀) benutzt.

Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren (unter Berücksichtigung der Beiträge der teils lokalisierten, teils konstruierten H-Atome zu den *F*_c-Werten) konvergierte bei *R* = 0.062 und *R*_w(*F*) = 0.081; Maximum der Restelektronendichte: 0.39 e/Å³. Das benutzte Programmsystem war SHELX-76-System [6]. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Weitere Einzelheiten zu dieser Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen,

TABELLE 1
ATOMPARAMETER FÜR $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (1)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	-0.0137(1)	0.1619(1)	0.1576(1)	0.037(1)
O	0.0000(0)	0.1751(5)	0.2500(0)	0.056(6)
C(11)	-0.2854(8)	0.1210(7)	0.1130(4)	0.069(7)
C(12)	-0.1748(9)	0.0636(6)	0.0713(3)	0.062(7)
C(13)	-0.0930(10)	-0.0242(6)	0.1049(4)	0.071(8)
C(14)	-0.1529(11)	-0.0261(6)	0.1698(4)	0.073(8)
C(15)	-0.2757(10)	0.0637(9)	0.1766(3)	0.084(9)
C(21)	0.2507(11)	0.2563(12)	0.1537(5)	0.098(12)
C(22)	0.1402(13)	0.3446(7)	0.1489(4)	0.082(10)
C(23)	0.0546(11)	0.3334(7)	0.0918(5)	0.080(9)
C(24)	0.1166(15)	0.2379(9)	0.0577(3)	0.095(11)
C(25)	0.2391(13)	0.1846(7)	0.0975(7)	0.110(14)

unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51832, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Molekülverbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (1) besitzt die in Fig. 1 dargestellte Struktur mit (kristallographischer) C_2 -Symmetrie. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 3 enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Strukturparameter oxo-verbrückter Cp_2Ti -Komplexe und einiger verwandter Verbindungen.

In den letzten Jahren ist die Zahl der oxo-verbrückten Dicyclopentadienyltitan-Komplexe, die strukturell charakterisiert werden konnten, stetig gewachsen (Tabelle 3, Komplexe 1–8). In aller Regel sind die Titanatome – unabhängig von der Oxidationsstufe – vierfach koordiniert; die beiden Cp-Ringe bauen zusammen mit

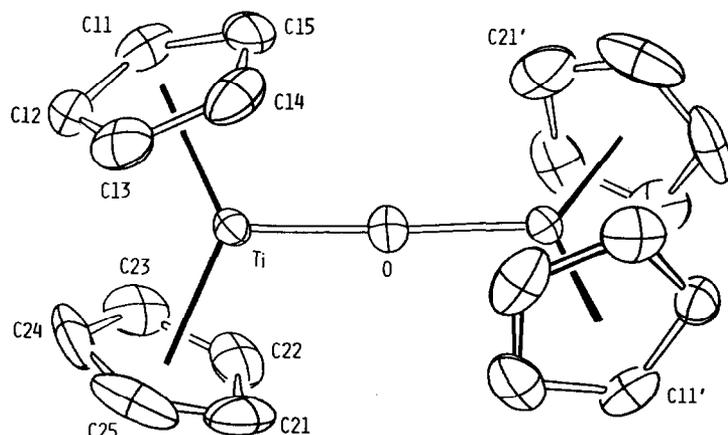


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (1).

TABELLE 2

DIE WICHTIGEREN ABSTÄNDE UND WINKEL FÜR $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**1**)^a

Ti-O	1.838(1)	O-Ti-Z(1)	112.5(3)
		O-Ti-Z(2)	111.5(3)
Ti-C(11)	2.376(7)	Z(1)-Ti-Z(2)	136.0(4)
Ti-C(12)	2.396(7)		
Ti-C(13)	2.398(7)	Ti-O-Ti'	170.9(4)
Ti-C(14)	2.375(8)		
Ti-C(15)	2.380(9)		
Ti-C(21)	2.349(10)		
Ti-C(22)	2.374(9)		
Ti-C(23)	2.369(9)		
Ti-C(24)	2.385(9)		
Ti-C(25)	2.347(12)		
Ti-Z(1)	2.077(8)		
Ti-Z(2)	2.067(10)		
C(11)-C(12)	1.363(10)		
C(12)-C(13)	1.347(11)		
C(13)-C(14)	1.369(12)		
C(14)-C(15)	1.402(12)		
C(15)-C(11)	1.412(12)		
C(21)-C(22)	1.319(15)		
C(22)-C(23)	1.324(13)		
C(23)-C(24)	1.351(13)		
C(24)-C(25)	1.384(16)		
C(25)-C(21)	1.371(17)		

^a Z(1) und Z(2) sind die Zentren der C(11) bzw. C(21) enthaltenden Cp-Ringe.

zwei weiteren Liganden eine – in erster Näherung – tetraedrische Koordinationssphäre auf. Dagegen ist das Titan in $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**1**) trigonal-planar koordiniert; die Summe der Bindungswinkel beträgt 360° , wobei die Cp-Ringe durch ihre Ringzentren (Z) repräsentiert werden. Eine vergleichbare trigonal-planare Anordnung liegt im Distickstoff-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-N}_2)$ [17], in den einkernigen Komplexen mit 2,6-Dimethylphenyl- oder 2,6-Di(t-butyl)-4-methylphenoxy-Liganden, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)$ [18] bzw. $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2\text{Me}]$ (**11**) [16], sowie im Cluster $[\mu_3\text{-Cp}_2\text{TiOC}]_2\text{Co}_3\text{Cp}_3$ [19] vor.

Die Geometrie der $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Gruppen in $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**1**) weist keine Besonderheiten auf. Der Winkel zwischen den beiden Ringliganden, Z-Ti-Z, ist in **1** ($136.0(4)^\circ$) nur wenig grösser als bei den oxo-verbrückten Komplexen mit vierfach koordiniertem Titan (Tabelle 3), liegt aber durchaus im Bereich einkerniger tetraedrischer Titan(IV)-Komplexe wie z.B. Cp_2TiCl_2 (131° [20]), Cp_2TiPh_2 (136° [21]) oder $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (139° [22]); vgl. auch Ref. [23]. Die Ti-O-Abstände in $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**1**) (1.838(1) Å) entsprechen dem recht engen Erwartungsbereich von 1.83–1.86 Å, der bei allen oxo-verbrückten Dicyclopentadienyl-Zweikernkomplexen (**1–7** in Tabelle 3) gefunden wird. Etwas kürzere Ti-O-Abstände treten bei oxo-verbrückten Monocyclopentadienyl-Verbindungen wie $[\text{CpTiCl}_2]_2(\mu\text{-O})$ (**9**) (1.777(1) Å [14]) oder den tetrameren Achtringkomplexen $[\text{CpTiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (1.776(8) bis 1.799(8) Å [24]) und $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (1.797(1) bis 1.802(2) Å [25]) auf. Im dreikernigen Komplex $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_2$ (Ti^*ClCp) · CHCl_3 (**8**) sind die vom mittleren CpTi^* -Zentrum ausgehenden Ti-O-Bindungsabstände (1.759(6) und 1.769(7) Å) signifikant

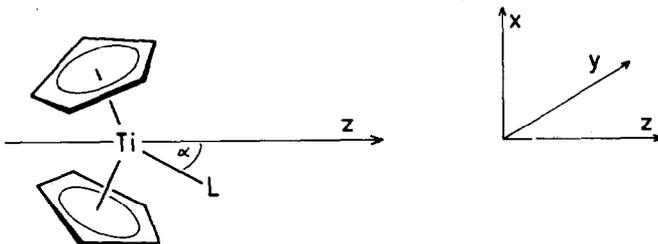
TABELLE 3. VERGLEICH DER STRUKTURPARAMETER OXO-VERBRÜCKTER DICYCLOPENTADIENYL-TITAN-KOMPLEXE UND VERWANDTER VERBINDUNGEN

Komplex	Abstände (Å)			Winkel (°)			Lit.
	Z-Ti	Ti-O	Ti-X	Z-Ti-Z	Z-Ti-O	Ti-O-Ti	
$[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (1)	2.067(8) 2.077(8)	1.838(1)	-	136.0(4)	111.5(3) 112.5(3)	170.9(4)	92.3
$\{[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu\text{-O})\}^{2+}(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$ (2)	2.067(5) 2.082(5)	1.834(5)	2.086(5) (Ti-OH ₂)	131.3(3)	107.8(3)	177.0(3)	74.1 [7]
$\{[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu\text{-O})\}^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	2.040 2.113	1.829(2)	2.129(6) (Ti-OH ₂)	134.9	106.4 107.6	175.8(5)	[8]
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ONO}_2)]_2(\mu\text{-O})$ (4)	2.072 2.080	1.829(5) 1.841(5)	2.059(5) 2.085(6) (Ti-ONO ₂)	131.4 131.8	102.7 107.9	171.8(3)	85.9 [9]
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHCF}_3)]_2(\mu\text{-O})$ (5) (2 unabhängige Moleküle)	Mittelwert	1.856(6)	2.239(3) Mittelwert (Ti-C _{sp} ²)	129.85 Mittelwert	-	169.1(2) 171.0(2)	- 53.7 + 54.1 [10]
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}(\text{Ph})=\text{CHPh})]_2(\mu\text{-O})$ (6)	1.85(1) 1.86(1)	1.85(1) 1.86(1)	2.25(2) 2.26(2) (Ti-C _{sp} ²)	126.5 130.7	-	168.8(7)	68.1 [11]
$[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2(\mu\text{-O})$ (7)	2.084 2.096	1.837(2)	2.409(1) (Ti-Cl)	129.61	107.06 109.25	173.81	104.6 [12]
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\mu\text{-O})]_2(\text{Ti}^*\text{ClCp}) \cdot \text{CHCl}_3$ (8) (* zentriertes Ti)	2.069 bis 2.084	1.869(7) 1.880(6)	2.370(4) 2.400(4) 2.330(3)* (Ti-Cl)	130.5 131.1	104.9 bis 107.6 115.3* 116.2*	162.0(4) 176.1(4)	[13]
<i>zum Vergleich:</i> $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]_2(\mu\text{-O})$ (9)	2.010	1.777(1)	2.239(2) (Ti-Cl)	-	117.0	180.0	(180) [14]
$\{(\text{PhCH}_2)_2\text{Ti}\}_2(\mu\text{-O})$ (10)	-	1.798(0)	2.076(9) (Ti-C)	-	-	180.0	[15]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})$ (11) Ar = 2,6-di-(t-butyl)-4-methylphenyl	-	1.892(2)	-	135.5	-	(142.3(2)) (Ti-O-C)	[16]

* Diese Arbeit.

kürzer als die von den endständigen Cp_2Ti -Gruppen ausgehenden Bindungen (1.869(7) und 1.880(6) Å [13]).

Der Ti–O–Ti-Bindungswinkel an der Oxo-Brücke in $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**1**) ist mit $170.9(4)^\circ$ – wie bei allen in Tabelle 3 angegebenen Zweikernkomplexen – sehr gross, ohne jedoch den Grenzwert von 180° zu erreichen, der bei den Titan(IV)-Verbindungen $[\text{CpTiCl}_2]_2(\mu\text{-O})$ (**9**) [14,26] und $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ (**10**) [15] gefunden wird. Die Ti–O-Bindung in der Brücke ist so kurz, dass Mehrfachbindungsanteile angenommen werden müssen; dies zeigt sich besonders klar beim Vergleich der verschiedenen Ti–O-Abstände in den Komplexen **2–4** (Tabelle 3). Nach den von Lauher und Hoffmann [27] für Verbindungen des Typs Cp_2ML_n (M = Metall, L = Ligand, $n = 1-3$) entwickelten Vorstellungen besitzen zwei der drei am Cp_2Ti -Rest zur Ausbildung von Bindungen zur Verfügung stehenden Fragmentorbitale die passende Symmetrie, um mit Atomorbitalen des Sauerstoffs in Wechselwirkung zu treten; das $2a_1$ -Fragmentorbital kann mit dem sp -Hybridorbital des Sauerstoffs unter Ausbildung der σ -Bindung, das b_2 -Fragmentorbital mit dem p_y -Orbital des Sauerstoffs unter Ausbildung einer π -Bindung überlappen.



Wenn nur die σ -Bindung eine Rolle spielen würde, sollte der Winkel α (in der yz -Ebene) deutlich von 0 verschieden sein; für den hypothetischen d_0 -Komplex Cp_2TiH^+ ergaben die Berechnungen [27] α zu ungefähr 65° . Offenbar zwingt die zusätzliche Ausbildung von π -Bindungen den Oxo-Brückenliganden in die Richtung der z -Achse. Dass der Sauerstoff in **1** zwei π -Bindungen zu seinen Titan-Nachbarn ausbildet, steht nicht nur mit den kurzen Ti–O-Bindungen (1.838(1) Å) und mit dem kleinen Winkel α (4.5°), sondern auch mit der Tatsache in Einklang, dass die beiden Molekülhälften um ungefähr 90° gegeneinander verdreht sind (Diederwinkel $Z(1)\text{-Ti-Ti'-Z}(1)'$ 92.3°).

Dank

Wir danken der National Science Foundation (M.D.R. und L.B.K.), der NATO (H.G.A. und M.D.R.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (H.G.A., M.H. und U.T.) für finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen sowie der Alexander von Humboldt-Stiftung für den an M.D.R. verliehenen Humboldt-Preis (1984). Herrn Prof. P. Hofmann (TU München) und Herrn Prof. H. Brintzinger (Univ. Konstanz) sind wir für Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.

- 2 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt und M. Herberhold, unveröffentlicht; vgl. L.B. Kool, Thesis, University of Massachusetts, 1986.
- 3 F. Bottomley und H. Brintzinger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 234.
- 4 F. Bottomley, I.J.B. Lin und M. Mukaida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5238.
- 5 Vgl. M. Bottrill, P.D. Gavens, J.W. Kelland und J. McMeeking, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Anionic π -Bonded Derivatives of Titanium(IV)*, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Chapter 22.3, S. 349 ff., 378 ff.; Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 6 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 7 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 531.
- 8 U. Thewalt und B. Kebbel, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 59.
- 9 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 479 (1981) 113.
- 10 M.D. Rausch, D.J. Sikora, D.C. Hrnrcir, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3817.
- 11 V.B. Shur, S.Z. Bernadyuk, V.V. Burlakov, V.G. Andrianov, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 157.
- 12 Y. Le Page, J.D. McCowan, B.K. Hunter und R.D. Heyding, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 201.
- 13 H.-P. Klein, U. Thewalt, K. Döppert und R. Sanchez-Delgado, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 189.
- 14 U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 169.
- 15 H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 684.
- 16 B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S. Torroni, J.L. Atwood, W.E. Hunter, und M.J. Zaworotko, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) C31.
- 17 R.D. Sanner, D.M. Duggan, T.C. McKenzie, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8358.
- 18 G.J. Olthof und F. van Bolhuis, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 47.
- 19 S. Gambarotta, S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 283; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 254.
- 20 V.V. Tkachev und L.O. Atovinyan, *J. Struct. Chem. (USSR)*, 13 (1972) 262; A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 21 V. Kocman, J.C. Rucklidge, R.J.O'Brian und W. Santo, *Chem. Commun.*, (1971) 1340.
- 22 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrnrcir und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C4; 132 (1977) 367.
- 23 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, B. Wolf und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 159.
- 24 A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Acta Cryst.*, B26 (1970) 716.
- 25 J.L. Petersen, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 181.
- 26 P. Corradini und G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5510; G. Allegra und P. Ganis, *Atti Accad. Nazl Lincei, Classe Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 33 (1962) 438.
- 27 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.