

DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON TETRAKIS[μ -OXO-(2,4,6-TRIMETHYLPHENOXY)-CYCLOPENTADIENYL-TITAN(IV)]

ULF THEWALT* und KARL DÖPPERT

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)
 (Eingegangen den 29. August 1986)

Summary

Hydrolysis of the cyclic tetrameric chloro complex $[\text{CpTiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (III) in the presence of 2,4,6-trimethylphenol gives the trimethylphenoxo complex $[\text{CpTi}(\text{OC}_9\text{H}_{11})(\mu\text{-O})]_4$ (V). An X-ray diffraction study confirms that V contains an eight-membered Ti_4O_4 ring. The molecule has approximate $\bar{4}2m$ symmetry. V crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with a 15.486(6), b 14.948(5), c 12.913(2) Å, α 90.03(2), β 101.04(2), γ 111.14(3)°. The structural parameters of V are compared with those of other complexes containing Ti_4O_4 rings.

Zusammenfassung

Bei der Hydrolyse des zyklischen vierkernigen Chlorokomplexes $[\text{CpTiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (III) in Gegenwart von 2,4,6-Trimethylphenol entsteht der Trimethylphenoxokomplex $[\text{CpTi}(\text{OC}_9\text{H}_{11})(\mu\text{-O})]_4$ (V). Eine Röntgenstrukturbestimmung ergibt, dass V einen achtgliedrigen Ti_4O_4 -Ring enthält. Das Molekül besitzt näherungsweise $\bar{4}2m$ -Symmetrie. Kristalldaten für V: Raumgruppe $P\bar{1}$, a 15.486(6), b 14.948(5), c 12.913(2) Å, α 90.03(2), β 101.04(2), γ 111.14(3)°. V wird bezüglich seiner Strukturparameter mit anderen Komplexen verglichen, die Ti_4O_4 -Ringe besitzen.

Einführung

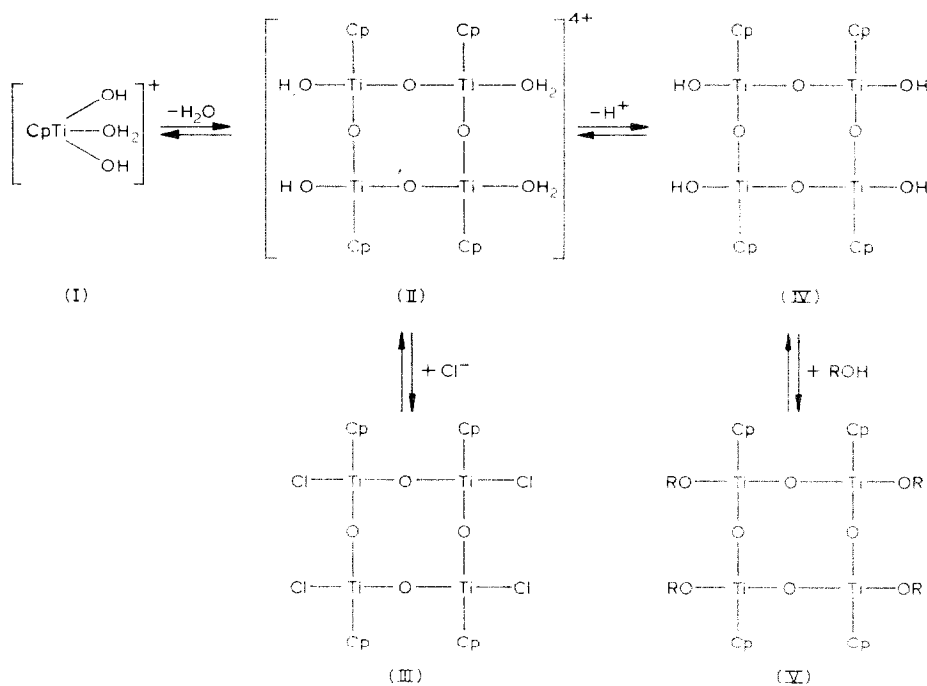
Der Achtring-Chlorokomplex $[\text{CpTiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (III) wurde bisher durch vorsichtige Hydrolyse von CpTiCl_3 , gelöst in organischen Lösungsmitteln, erhalten [1–4]. Dass die Achtringstruktur bedeutend stabiler ist als bisher angenommen wurde und auch einem weiteren hydrolytischen Angriff standhält, wird durch die Bildung eines ähnlich gebauten Phenoxokomplexes demonstriert, über dessen Darstellung und Strukturaufklärung in dieser Arbeit berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

Die leicht und mit hoher Ausbeute ablaufende Bildung von $[\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_{11})(\mu\text{-O})]_4$ (V) aus dem Chlorokomplex III lässt sich zwanglos durch die Annahme deuten (vergl. Schema 1), dass 1. Cl^- in III reversibel gegen H_2O ausgetauscht wird, wobei das Aquokomplexkation II entsteht, dass 2. dieses Kation zu IV deprotoniert und dass 3. der Hydroxokomplex IV Kondensationsreaktionen eingehen kann. Geeignete Reaktionspartner hierbei sind schwach saure Phenole, wie beispielsweise 2,4,6-Trimethylphenol ($\text{p}K$ 10,6). Der Phenoxokomplex V und der Chlorokomplex III sind demnach Derivate zweier verschiedener Spezies (II und IV), die ihrerseits ein Säure-Base-Paar darstellen.

Diese Vorstellung steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen bezüglich der Hydrolyse einkerniger Mono- und Dicyclopentadienylkomplexe [5]. Insbesondere lässt sich durch die Reaktionsschritte, Ersatz von Cl^- durch H_2O , Deprotonierung des komplexgebundenen H_2O -Moleküls und Kondensationsreaktion, sobald OH-Liganden vorliegen, die Bildung von II (bzw. III) aus CpTiCl_3 via I verstehen.

Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des $[(\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_{11})(\mu\text{-O}))_4]$ -Moleküls. Obwohl es die hohe Symmetrie $\bar{4}2m$ besitzt, nehmen seine sämtlichen Atome eine allgemeine Lage in der Elementarzelle ein und kristallisiert es in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Dies ist insofern bemerkenswert, als die anderen bisher röntgenographisch untersuchten Verbindungen des Typs $[\text{Cp}'\text{Ti}(\text{X})(\mu\text{-O})]_4$ (III, VI und VII), deren



SCHEMA 1

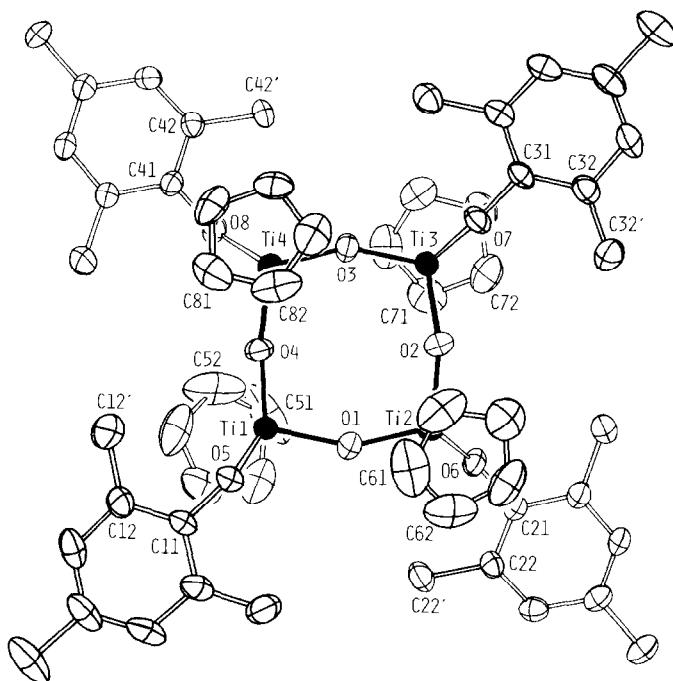
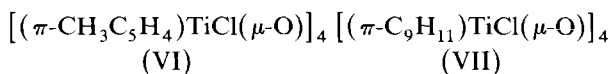


Fig. 1. Projektion eines $[\text{CpTi}(\text{OC}_9\text{H}_{11})(\mu\text{-O})]_4$ -Moleküls entlang seiner $\bar{4}$ -Achse.

Gerüst ebenfalls $\bar{4}2m$ -Symmetrie besitzt, alle in höhersymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, wobei molekulare und raumgruppenbedingte Symmetrieelemente zusammenfallen; vergl. Tabelle 1.



Chemisch äquivalente Bindungsabstände und -winkel in V stimmen innerhalb enger Grenzen miteinander überein; s. Tabelle 2. Die Werte stimmen auch, soweit vergleichbar, recht gut mit den entsprechenden Werten in III [6], VI [7] und VII [8] überein. Dass die Zentralringe in den Vierring-Komplexen unterschiedlich gewellt sind (Zahlenangaben s. Tabelle 1), dürfte mit der jeweils realisierten Packung der Moleküle im Kristall zusammenhängen. Die Zentralringe sind offenbar weitgehend spannungsfrei; denn die Koordinationsgeometrie der einzelnen Ti-Zentren stimmt in engen Grenzen mit derjenigen einkerniger CpTiX_3 -Verbindungen überein (CpTiCl_3 : Cl–Ti–Cl (Mittelwert), 102.9° ; Z–Ti–Cl (Mittelwert), 114.7° [9]) und die Ti–O–Ti-Winkel von etwa 160° kommen den Ti–O–Ti-Winkeln in zweikernigen Komplexen nahe (180° in $\text{Cp}(\text{Cl})_2\text{Ti-O-Ti}(\text{Cl})_2\text{Cp}$ [10,11], 176° in $[\text{Cp}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ti-O-Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2]^{2+}$ [12]). Die grossen Ti–O–Ti-Winkel in den zwei- und vierkernigen Komplexen stehen mit der Vorstellung in Einklang, dass zusätzlich zu Ti–O- σ -Bindungen partielle d_π - p_π -Bindungen vorliegen [7].

TABELLE I

VERGLEICH DER MOLEKÜLGEOMETRIE VON VERBINDUNGEN MIT $(\mu\text{-O})_2$ -RINGEN
(Abstände in Å, Winkel in °)

	$[\text{CpTi}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2(\mu\text{-O})]_4$ (V)	$[\text{CpTiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (III)	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Ti}(\mu\text{-O})_2$ (VI)	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-O})]_4$ (VII)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Cm2_1$	$C2/c$	$P2_1$
Kristallographische Molekül-Symmetrie	1	m	2	2
Ti-Z ^a	2,05 bis 2,08	2,02 bis 2,04	2,04 und 2,03	2,05
$\mu\text{-O-Ti-}\mu\text{-O}$	103,1(2) bis 104,8(2)	102,9(6) bis 104,4(6)	104,1(1) und 105,2(1)	105,2(5)
Ti- $\mu\text{-O-Ti}$	153,8(2) bis 165,6(3)	159,7(4) und 164,8(5)	157,2(2) bis 169,1(1)	158(2)
$\mu\text{-O-Ti-O}$ bzw. $\mu\text{-O-Ti-Cl}$	102,0(2) bis 104,2(2)	101,7(3) bis 102,8(2)	101,6(1) bis 102,9(1)	101,4(2) und 103,5(2)
Z-Ti-Cl bzw. Z-Ti-OR	113,7 bis 116,1	115,2 und 116,6	116,0 und 118,9	114,1
Ti- $\mu\text{-O}$	1,795(4) bis 1,812(4)	1,785(6) bis 1,799(8)	1,792(3) bis 1,801(3)	1,802(5) und 1,809(5)
b.E.-Ti(1) ^b	-0,45	-0,38	-0,29	-0,10
b.E.-O(1)	-0,15	0,12	0	0,26
b.E.-Ti(2)	0,43	0,37	0,29	0,10
b.E.-O(2)	0,09	0,06	-0,05	0,26
b.E.-Ti(3)	-0,43	-0,37	-0,29	-0,10
b.E.-O(3)	-0,06	0,06	0	0,26
b.E.-Ti(4)	0,45	0,37	0,29	0,10
b.E.-O(4)	0,17	0,12	0,05	0,26
Quelle	diese Arbeit	[6]	[7]	[8]

^a Z = Zentrum eines C_5 -Ringes. ^b Abweichungen der Ringatome von der besten Ebene (b.E.), die durch die vier Ti-Atome definiert wird. Die Werte betreffen jeweils aufeinanderfolgenden Ringatome, beginnend mit Ti(1). Die Werte für III, VI und VII sind aus den Atomkoordinaten der Originale berechnet.

Experimentelles

Darstellung des Phenoxokomplexes V. 328,8 mg $[\text{CpTiCl}(\mu\text{-O})]_4$ (0,5 mmol), 272,4 mg 2,4,6-Trimethylphenol (2 mmol), 168 mg Natriumhydrogencarbonat (2 mmol), 2 ml Wasser und 50 ml Chloroform werden 5 Min möglichst intensiv gerührt. Danach wird die Chloroform- von der Wasserphase abgetrennt. Sie wird kurz mit Calciumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem zurückbleibenden orangeroten Öl scheiden sich bei Ether- oder Hexanzusatz gelbe Kristalle ab, die aus Hexan umkristallisiert werden. Ausbeute: 370 mg (70%). Ab 250°C verfärben sich die Kristalle ohne zu schmelzen. Gef.: C, 63,61; H, 6,10. $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Ti}_4$ (1056,64) ber.: C, 63,66; H, 6,10%. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4 ; δ -Werte in ppm): 6,37 (C_5H_5), 6,78 (C_6H_2), 2,37, 2,26, 2,18 (CH_3). IR-Spektrum (KBr): In dem durch die $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ - und Trimethylphenolatgruppen verursachten bandenreichen Spektrum beobachtet man u.a. folgende, bei den Ausgangsprodukten nicht vorhandene scharfe Banden: 1410, 1280, 1100, 750, 725, 580 cm^{-1} .

(Fortsetzung s. S. 183)

TABELLE 2

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) FÜR DEN ZENTRALEN BEREICH DES [CpTi(OC₉H₁₁)(μ-O)]₄-MOLEKÜLS^a

Ti(1)–O(1)	1.799(4)	O(4)–Ti(1)–O(1)	104.3(2)
Ti(1)–O(4)	1.806(4)	O(1)–Ti(2)–O(2)	104.8(2)
Ti(2)–O(1)	1.818(4)	O(2)–Ti(3)–O(3)	103.1(2)
Ti(2)–O(2)	1.809(4)	O(3)–Ti(4)–O(4)	104.6(2)
Ti(3)–O(2)	1.795(4)		
Ti(3)–O(3)	1.812(4)	Ti(1)–O(1)–Ti(2)	153.8(2)
Ti(4)–O(3)	1.809(4)	Ti(2)–O(2)–Ti(3)	165.6(3)
Ti(4)–O(4)	1.805(4)	Ti(3)–O(3)–Ti(4)	156.9(2)
		Ti(4)–O(4)–Ti(1)	163.4(3)
Ti(1)–Z(5)	2.07(1)		
Ti(2)–Z(6)	2.05(1)	Z(5)–Ti(1)–O(1)	116.1(5)
Ti(3)–Z(7)	2.08(1)	Z(5)–Ti(1)–O(4)	114.2(5)
Ti(4)–Z(8)	2.07(1)	Z(5)–Ti(1)–O(5)	113.7(5)
		Z(6)–Ti(2)–O(1)	114.4(5)
Ti(1)–O(5)	1.840(4)	Z(6)–Ti(2)–O(2)	115.3(5)
Ti(2)–O(6)	1.818(4)	Z(6)–Ti(2)–O(6)	114.8(5)
Ti(3)–O(7)	1.815(4)	Z(7)–Ti(3)–O(2)	116.0(5)
Ti(4)–O(8)	1.841(3)	Z(7)–Ti(3)–O(3)	114.6(5)
		Z(7)–Ti(3)–O(7)	115.0(5)
Ti(1)–C(51)	2.35(2)	Z(8)–Ti(4)–O(3)	114.6(5)
Ti(1)–C(52)	2.33(2)	Z(8)–Ti(4)–O(4)	114.0(5)
Ti(1)–C(53)	2.35(1)	Z(8)–Ti(4)–O(8)	116.1(5)
Ti(1)–C(54)	2.39(1)		
Ti(1)–C(55)	2.38(1)	O(5)–Ti(1)–O(1)	104.2(2)
Ti(2)–C(61)	2.32(2)	O(5)–Ti(1)–O(4)	103.0(2)
Ti(2)–C(62)	2.36(2)	O(6)–Ti(2)–O(1)	104.0(2)
Ti(2)–C(63)	2.40(1)	O(6)–Ti(2)–O(2)	102.0(2)
Ti(2)–C(64)	2.38(1)	O(7)–Ti(3)–O(2)	102.6(2)
Ti(2)–C(65)	2.34(1)	O(7)–Ti(3)–O(3)	104.0(2)
Ti(3)–C(71)	2.39(1)	O(8)–Ti(4)–O(3)	103.1(2)
Ti(3)–C(72)	2.38(1)	O(8)–Ti(4)–O(4)	103.0(2)
Ti(3)–C(73)	2.40(1)		
Ti(3)–C(74)	2.39(1)	Ti(1)–O(5)–C(11)	141.7(3)
Ti(3)–C(75)	2.39(2)	Ti(2)–O(6)–C(21)	146.8(3)
Ti(4)–C(81)	2.38(1)	Ti(3)–O(7)–C(31)	153.5(4)
Ti(4)–C(82)	2.35(1)	Ti(4)–O(8)–C(41)	145.0(3)
Ti(4)–C(83)	2.36(1)		
Ti(4)–C(84)	2.39(1)	<i>Mittelwerte</i>	
Ti(4)–C(85)	2.39(1)	Ti–μ–O–Ti	159.9 ± 5.5
		μ–O–Ti–μ–O	104.2 ± 0.8
O(5)–C(11)	1.360(8)	Z–Ti–μ–O	114.9 ± 0.8
O(6)–C(21)	1.370(6)	Z–Ti–O(Phenolat)	114.9 ± 1.0
O(7)–C(31)	1.360(7)	μ–O–Ti–O(Phenolat)	103.2 ± 0.8
O(8)–C(41)	1.366(6)	Ti–O(Phenolat)–C	146.8 ± 5.0
<i>Mittelwerte</i>			
Ti–μ–O	1.807 ± 0.007		
Ti–O(Phenolat)	1.829 ± 0.014		
Ti–Z	2.07 ± 0.01		
Ti–C(Cp)	2.37 ± 0.02		

^a Z(5), Z(6), Z(7) und Z(8) sind die Zentren der Cp-Ringe, welche C(51), C(61), C(71) bzw. C(81) enthalten.

TABELLE 3
 ATOMPARAMETER VON $[\text{CpTi}(\text{OC}_5\text{H}_{11})(\mu\text{-O})]_4$

Atom	x	y	z	U (eq)
Ti(1)	0.1472(1)	0.2344(1)	0.6841(1)	0.043(1)
O(1)	0.2643(3)	0.2446(3)	0.7493(3)	0.061(2)
O(5)	0.1279(3)	0.3339(3)	0.7477(3)	0.057(2)
C(11)	0.0658(4)	0.3525(4)	0.7976(4)	0.056(3)
C(12)	0.0093(5)	0.3738(5)	0.7375(6)	0.076(4)
C(12')	0.0157(6)	0.3844(7)	0.6202(6)	0.112(6)
C(13)	-0.0747(5)	0.3871(5)	0.7905(7)	0.090(5)
C(14)	-0.0675(6)	0.3822(5)	0.8978(8)	0.091(5)
C(14')	0.1436(6)	0.3927(6)	0.9493(9)	0.132(7)
C(15)	0.0081(6)	0.3651(5)	0.9539(6)	0.084(5)
C(16)	0.0773(4)	0.3506(4)	0.9079(5)	0.067(4)
C(16')	0.1614(5)	0.3356(6)	0.9716(5)	0.092(5)
C(51)	0.0920(9)	0.0659(6)	0.6626(18)	0.165(13)
C(52)	0.0305(13)	0.0940(8)	0.5969(8)	0.159(11)
C(53)	-0.0127(6)	0.1325(7)	0.6469(13)	0.150(8)
C(54)	0.0149(7)	0.1284(6)	0.7477(9)	0.105(6)
C(55)	0.0807(7)	0.0896(6)	0.7659(9)	0.108(6)
Ti(2)	0.3898(1)	0.2729(1)	0.7560(1)	0.048(1)
O(2)	0.3978(3)	0.2408(3)	0.6241(3)	0.073(3)
O(6)	0.4146(2)	0.1787(3)	0.8305(3)	0.055(2)
C(21)	0.4600(3)	0.1557(4)	0.9223(4)	0.049(3)
C(22)	0.4135(4)	0.1303(4)	1.0053(4)	0.053(3)
C(22')	0.3129(4)	0.1295(6)	0.9941(5)	0.079(4)
C(23)	0.4600(4)	0.1066(4)	1.0980(4)	0.059(3)
C(24)	0.5512(4)	0.1076(4)	1.1085(4)	0.059(3)
C(24')	0.6016(5)	0.0838(5)	1.2127(5)	0.076(4)
C(25)	0.5937(4)	0.1308(4)	1.0244(5)	0.061(3)
C(26)	0.5497(4)	0.1538(4)	0.9287(4)	0.060(3)
C(26')	0.5976(5)	0.1744(6)	0.8340(5)	0.087(5)
C(61)	0.4077(7)	0.4284(6)	0.8077(17)	0.141(10)
C(62)	0.4482(12)	0.3963(7)	0.8935(9)	0.133(9)
C(63)	0.5245(8)	0.3849(6)	0.8743(11)	0.116(7)
C(64)	0.5346(7)	0.4067(6)	0.7722(10)	0.115(7)
C(65)	0.4591(11)	0.4362(6)	0.7312(8)	0.132(8)
Ti(3)	0.3739(1)	0.1981(1)	0.4877(1)	0.047(1)
O(3)	0.2779(2)	0.2356(3)	0.4276(3)	0.059(2)
O(7)	0.4756(2)	0.2796(3)	0.4415(3)	0.063(2)
C(31)	0.5466(4)	0.3006(4)	0.3871(5)	0.056(3)
C(32)	0.6365(4)	0.3057(4)	0.4391(5)	0.066(4)
C(32')	0.6553(5)	0.2852(6)	0.5543(6)	0.097(5)
C(33)	0.7088(4)	0.3312(5)	0.3822(6)	0.073(4)
C(34)	0.6929(5)	0.3516(4)	0.2763(6)	0.076(4)
C(34')	0.7728(6)	0.3816(6)	0.2146(7)	0.111(6)
C(35)	0.6027(5)	0.3427(4)	0.2273(5)	0.071(4)
C(36)	0.5288(4)	0.3184(4)	0.2804(5)	0.062(3)
C(36')	0.4309(4)	0.3123(5)	0.2253(5)	0.074(4)
C(71)	0.3189(7)	0.0370(5)	0.5380(7)	0.100(6)
C(72)	0.4124(6)	0.0601(5)	0.5281(7)	0.096(5)
C(73)	0.4160(5)	0.0724(5)	0.4721(7)	0.086(5)
C(74)	0.3244(7)	0.0589(5)	0.3683(6)	0.090(5)
C(75)	0.2656(5)	0.0363(5)	0.4393(9)	0.099(6)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(4)	0.1869(1)	0.2853(1)	0.4232(1)	0.045(1)
O(4)	0.1603(3)	0.2735(3)	0.5538(3)	0.061(2)
O(8)	0.0821(2)	0.1930(3)	0.3409(3)	0.057(2)
C(41)	0.0205(3)	0.1716(4)	0.2452(4)	0.049(3)
C(42)	0.0433(3)	0.1380(4)	0.1583(4)	0.051(3)
C(42')	0.1367(4)	0.1215(5)	0.1703(5)	0.070(4)
C(43)	-0.0198(4)	0.1180(4)	0.0612(4)	0.057(3)
C(44)	-0.1047(4)	0.1322(4)	0.0487(4)	0.055(3)
C(44')	-0.1695(4)	0.1153(5)	-0.0598(4)	0.071(4)
C(45)	-0.1271(4)	0.1604(4)	0.1378(5)	0.062(3)
C(46)	-0.0675(4)	0.1804(4)	0.2364(4)	0.061(3)
C(46')	-0.0971(5)	0.2094(7)	0.3326(5)	0.094(5)
C(81)	0.1606(8)	0.4330(6)	0.4113(9)	0.107(7)
C(82)	0.2526(9)	0.4527(5)	0.4626(7)	0.110(7)
C(83)	0.3003(6)	0.4334(6)	0.3954(9)	0.104(6)
C(84)	0.2412(7)	0.4008(5)	0.2999(6)	0.087(5)
C(85)	0.1543(6)	0.3986(5)	0.3062(7)	0.096(5)

Röntgenkristallographie

Die luftstabilen Kristalle sind isometrisch ausgebildet. Abmessungen des zu den Untersuchungen verwendeten Kristalls: 0.12, 0.25, 0.30 mm. Die Röntgenmessungen erfolgten bei Raumtemperatur auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, λ 0.71069 Å). Kristalldaten: triklin, $P\bar{1}$, a 15.486(6), b 14.948(5), c 12.913(2) Å, α 90.03(2), β 101.04(2), γ 111.14(3)° (Gitterkonstanten aus den Beugungswinkeln von 26 Reflexen erhalten). Für $Z = 2$ berechnete Dichte: 1.286 g cm⁻³; gemessene Dichte: 1.28 g cm⁻³.

Intensitätsdaten. $\theta/2\theta$ -Messbetrieb; Messbereich $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$; $\pm h$, $\pm k$, $+l$; 7600 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur (μ 5.6 cm⁻¹) angebracht. Die 6357 Reflexe mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels der direkten Methode [13]. Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. H-Atome teils ΔF -Synthesen entnommen, teils konstruiert; CH₃-Gruppen als starre Gruppen behandelt. Abschliessende R -Indizes (unter Berücksichtigung der Beiträge der H-Atome zu F_c ; H-Atome nicht verfeinert) $R = 0.060$, $R_w = 0.066$; Atomparameter s. Tabelle 3 [14]. Maximale Restelektronendichte 0.6 eÅ⁻³. Formfaktorwerte für Neutralatome aus [15]; Korrekturwerte aus [16]. Benutztes Programmsystem: SHELX76-System [17].

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde durch die DFG, den Fonds der Chemischen Industrie und das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Strukturforschung" gefördert. Hierfür danken wir.

Literatur

- 1 R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 4211.
- 2 L. Saunders und L. Spier, Polymer, 6 (1965) 635.

- 3 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, Zh. Obshch. Khim., 35 (1965) 169; J. Gen. Chem. U.S.S.R., p. 171 (engl.).
- 4 G. Allegra, P. Ganis, L. Porri, P. Corradini, Atti Acad. naz. Lincei Rend. sci. fis. mat. e nat., 30 (1961) 44.
- 5 K. Döppert, J. Organomet. Chem., 178 (1979) C3.
- 6 A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, Acta Cryst. B, 26 (1970) 716.
- 7 J.L. Petersen, Inorg. Chem., 19 (1980) 181.
- 8 E. Samuel, R.D. Rogers und J.L. Atwood, J. Cryst. Spectroscop. Res., 14 (1984) 573.
- 9 L.M. Engelhardt, R.I. Papasergio, C.L. Raston und A.H. White, Organometallics, 3 (1984) 18.
- 10 P. Corradini und G. Allegra, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 5510.
- 11 U. Thewalt und D. Schomburg, J. Organomet. Chem., 127 (1977) 169.
- 12 U. Thewalt und B. Kebbel, J. Organomet. Chem., 150 (1978) 59.
- 13 XMY-Programm, T. Debaerdemacker, Universität Ulm, 1986.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52103, angefordert werden.
- 15 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst. A, 24 (1968) 321.
- 16 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 17 SHELX-76 Programmsystem, G.M. Sheldrick, Göttingen.