

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) 47–53
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22589

Organo-Übergangsmetall-Chemie hochfluorierter Ligand-Systeme

XIV *. Vanadocenhexafluoroarsenat-Komplexe: Struktur von $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ und ^{51}V -NMR von $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

Petra Gowik, Thomas M. Klapötke, Karsten Siems **

*Fachbereich Synthetische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
 W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

und Ulf Thewalt ***

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg,
 W-7900 Ulm (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. Dezember 1991)

Abstract

The reaction behaviour of Cp_2VCl_2 towards the oxidizers AsF_5 , $\text{ClF}_3/\text{AsF}_5$, ClF , $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ and WF_6 has been investigated. Whereas in the reaction of Cp_2VCl_2 with AsF_5 in the presence of NaF the vanadocene species is oxidized to yield $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, Cp_2VCl_2 does not react either with WF_6 or with ClF or $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ in dilute solution. Similarly, the vanadium in Cp_2VCl_2 is not oxidized by treatment with $\text{ClF}_3/\text{AsF}_5$ in CFCl_3 solution but gives $\text{Cp}_2\text{VCl}(\text{AsF}_6)$, $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, AsF_3 and Cl_2 . The reaction of Cp_2VCl_2 with three equivalents of AsF_5 affords $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$, Cl_2 and AsF_3 in quantitative yield. In the presence of anhydrous HF Cp_2VCl_2 can be oxidized with either AsF_5 or with AgAsF_6 to give $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2]^+[\text{AsF}_6]^-$. The ^{51}V NMR spectrum of $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ has been recorded. The structure of $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ has been determined by a single crystal X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten von Cp_2VCl_2 gegenüber den Oxidationsmitteln AsF_5 , $\text{ClF}_3/\text{AsF}_5$, ClF , $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ und WF_6 wurde untersucht. Während die Vanadocen-Einheit in Cp_2VCl_2 durch AsF_5

Correspondence to: Priv. Doz. Dr. Th.M. Klapötke, Fachbereich Synthetische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12, Deutschland, or Prof. Dr. U. Thewalt, Sektion für Röntgen und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg, W-7900 Ulm, Deutschland.

* XIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** ^{51}V -NMR-Spektroskopie.

*** Röntgenstrukturanalyse.

in Anwesenheit von NaF oxidiert und somit $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ erhalten wird, reagiert Cp_2VCl_2 weder mit WF_6 noch mit ClF bzw. $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ in verdünnter Lösung. Ebenso führt auch die Umsetzung von Cp_2VCl_2 mit $\text{ClF}_3/\text{AsF}_5$ in CFCl_3 -Lösung nicht zur Oxidation des Vanadiums, sondern liefert vielmehr $\text{Cp}_2\text{VCl}(\text{AsF}_6)$, $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, AsF_3 und Cl_2 . Die Umsetzung von Cp_2VCl_2 mit drei Äquivalenten AsF_5 führt zur quantitativen Bildung von $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$, AsF_3 und Cl_2 . In Anwesenheit von wasserfreiem HF kann $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ mittels AsF_5 oder AgAsF_6 zu $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ oxidiert werden. Das ^{51}V -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ wurde aufgenommen. Die Struktur von $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ im Kristall wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt.

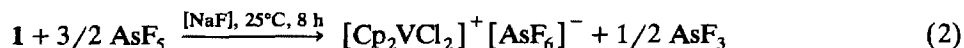
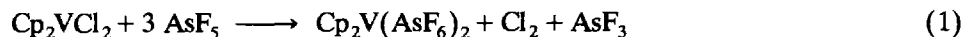
Einführung

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Metallocen-Chemie hochfluorierter Ligand-Systeme haben wir, ausgehend von Cp_2VCl_2 (1), bereits über die Synthese und EPR-spektroskopische Charakterisierung der paramagnetischen Vanadocen(IV)-Spezies $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ (2), $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ (3) und $\text{Cp}_2\text{VCl}(\text{AsF}_6)$ (4) berichtet [1–3]. Die strukturelle Charakterisierung durch Röntgenbeugung gelang allerdings bislang ausschließlich von 3 [2]. Durch den Einsatz von AsF_5 als Oxidationsmittel gelang ferner in Anwesenheit von katalytischen Mengen an wasserfreiem HF (Facilitator) die Synthese der Vanadocenium(V)-Kationen $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (5) (Röntgenstrukturanalyse [1]) und $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (6) [1]. Da wir zeigen konnten, daß zwar HF, nicht aber die Halogene F_2 , Br_2 , I_2 oder AsF_3 , diese Oxidationsreaktion begünstigen [1], interessierte uns nun die Frage, ob lediglich HF oder auch Alkalimetallfluoride als Reaktionsbegünstiger (Facilitator) aktiv sind. Ferner sollte untersucht werden, inwieweit in nicht-katalysierten Reaktionen starke Oxidationsmittel (wie z.B. ClF, ClF_3 , WF_6) zur Oxidation des Vanadiums befähigt sind.

Ergebnisse und Diskussion

Chemische und spektroskopische Aspekte

Während wir bereits früher die Bildung von $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ (2) gemäß Gl. 1 beobachtet haben [1], konnten wir jetzt zeigen, daß 2 in reinem SO_2 nicht weiter mit AsF_5 reagiert. Jedoch führt unter Anwesenheit von NaF als Facilitator die Umsetzung von 1 mit AsF_5 zur (thermodynamisch erlaubten [3]) Oxidation der Vanadocen-Einheit (Gl. 2) und damit zur Synthese der ionischen Komplex-Verbindung $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (5).

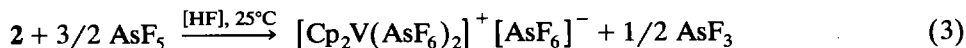


Somit konnte erstmals eindeutig gezeigt werden, daß nicht nur HF sondern auch ein Alkalimetallfluorid die kinetisch gehemmte Redox-Reaktion entsprechend Gl. 2 begünstigt.

Durch die Aufnahme eines ^{51}V -NMR-Spektrums von 5 in SO_2 -Lösung konnte dieser diamagnetische Komplex nun auch erstmals NMR-spektroskopisch direkt

am Zentralmetallatom charakterisiert werden (vgl. δ (ppm) (rel. zu): ^1H , 7.35 s (TMS); ^{19}F , -58.75 q, J 938 Hz (CFCl_3) [3]). Da unseres Wissens nach noch nicht über ein ^{51}V -NMR-Spektrum einer Vanadocenium(V)-Spezies berichtet wurde, fehlen bezüglich der Diskussion der chemischen Verschiebung bisher leider die Vergleichsmöglichkeiten; allerdings ist festzustellen, daß die ^{51}V -Resonanz von **5** bei -134.8 ppm (rel. zu VOCl_3) mit einer Halbwertsbreite von nur 26 Hz sehr scharf ist (vgl. VOCl_3 , $\Delta\nu$ 26 Hz [4]).

Analog zu Gl. 2 kann auch **2** mittels eines Überschusses an AsF_5 (Gl. 3) bzw. durch Umsetzung mit AgAsF_6 (Gl. 4) jeweils unter Anwesenheit etwa der äquimolaren Menge an wasserfreiem HF in SO_2 zu $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (**6**) oxidiert werden (der Einsatz von NaF als Facilitator hat sich in diesen Versuchen nicht bewährt).

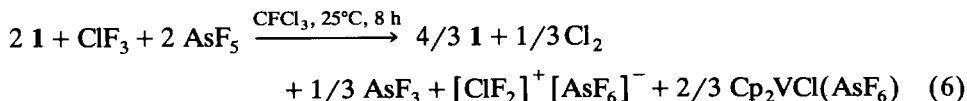


(6)

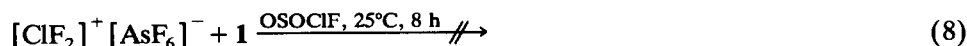


Allerdings verlaufen die gemäß Gl. 3 und Gl. 4 geführten Reaktionen in der Regel nicht quantitativ und **6** muß stets durch fraktionierte Kristallisation von noch verbleibendem Edukt **2** abgetrennt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum (SO_2 -Lösung) weist **6** ein Singulett auf, das mit δ 8.90 ppm (rel. zu TMS) die unseres Wissens nach bisher zu tiefstem Feld (höchster Frequenz) verschobene Cp-Resonanz eines Cp_2V -Systems repräsentiert (vgl. **5** δ 7.35 ppm [1]). Dieser Effekt steht gut in Einklang mit der für diamagnetische Titanocen(IV)-Vertreter beobachteten Tiefelfeldverschiebung bei der Substitution der Chloro-Liganden durch AsF_6 -Einheiten (^1H -NMR, SO_2 , rel. zu TMS, δ (ppm): Cp_2TiCl_2 , 6.65 [6]; $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$, 7.30 [6]).

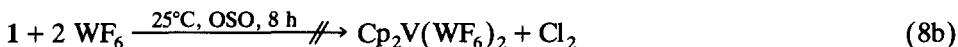
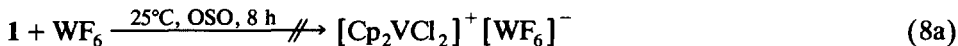
Da **1** bei der Umsetzung mit $\text{ClF}_3/\text{AsF}_5$ in Frigen nicht, wie erwartet, entsprechend Gl. 5 reagiert, sondern zur Ausbildung eines Produktgemisches entsprechend Gl. 6 führt, sollte ebenfalls das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber dem getrennt (lösungsmittelfrei) frisch aus ClF_3 und AsF_5 dargestellten $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ untersucht werden [5] (Gln. 7,8). Hierbei zeigen die entsprechend den Gln. 5 und 6 geführten Reaktionen, daß selbst ein so starkes Oxidations- und Fluorierungsmittel wie ClF_3 nicht in der Lage ist, die kinetisch gehemmte Oxidation der Vanadocen(IV)-Einheit zum Vanadocenium(V)-Kation zu begünstigen. Unter konzentrierteren Bedingungen (bzw. bei erhöhter Temperatur) ist lediglich die vollständige Zersetzung der metallorganischen Spezies durch Reaktion mit ClF_3 zu beobachten.



(4)



In diesem Zusammenhang ist es nicht überraschend, daß noch mildere Oxidationsmittel wie WF_6 (Gl. 8a,b) bzw. ClF (Gl. 9) keinerlei Reaktion mit **1** in verdünnter Lösung zeigen.



Strukturelle Aspekte

Durch fraktionierte Kristallisation aus SO_2 eines entsprechend Gl. 4 erhaltenen Produktgemisches gelang die Züchtung sechseckiger Kristallplättchen von **2**, die zur Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung am Einkristall geeignet waren. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ -Moleküls im Kristall. Wie zu erwarten, ist **2** isomorph zu den verwandten Spezies $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ [6], $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ [2] und $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ (**3**) [2]. Das Molekül besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie. Die entsprechende Spiegelebene steht senkrecht auf dem As-As'-Vektor. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die F-V-F-Bindungswinkel in $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ unterscheiden sich kaum (77.5 bzw. 77.8°). Sie sind aber deutlich kleiner als in den Titananaloge (86.3° in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ und 84.1° in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$). Die Beobachtung, dass der X-M-X-Winkel bei gleichem X in Cp_2TiX_2 -Verbindungen grösser als in Cp_2VX_2 -Verbindungen ist, wurde auch bei anderen Paaren von Cp_2MX_2 -Verbindungen gemacht. Zur Deutung wird angenommen, dass das ungepaarte Elektron des Vanadium(IV) sich in einem Orbital (d_z^2) aufhält, das so orientiert ist, dass die X-Liganden aufeinander zgedrückt werden [7,8].

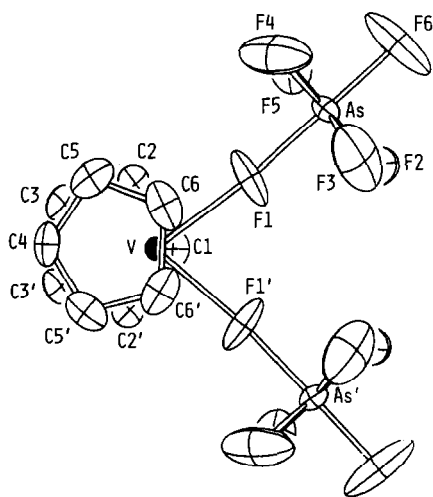


Fig. 1. Projektion eines $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ -Moleküls auf die V,As,As'-Ebene.

Experimentelles

Die angewandten Arbeitstechniken haben wir bereits früher ausführlich beschrieben [1,9]. Die Darstellung von Cp_2VCl_2 (1) [10], AsF_5 [11], AgAsF_6 [12], ClF [13] und $[\text{ClF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ [5] erfolgte nach Literaturvorschriften; WF_6 wurde von Air Products, HF von Union Carbide bezogen.

Die Identifizierung bereits bekannter Vanadocen-Verbindungen erfolgte (soweit nicht anders angegeben) durch Mikroelementaranalyse (C/H) und zusätzlich im Falle von paramagnetischen Komplexen durch IR- bzw. bei diamagnetischen Vertretern mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

$[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (5) (Gl. 2)

Auf eine gefrorene Lösung von 0.20 g (0.79 mmol) Cp_2VCl_2 und 0.02 g (0.48 mmol) NaF in 15 mL SO_2 werden bei -196°C 0.20 g (1.19 mmol) AsF_5 aufkondensiert. Nach Erwärmung und 12 h Rühren bei Raumtemperatur werden das SO_2 und gebildetes AsF_3 i. Vak. abgezogen; der verbleibende schwarz-violette Rückstand wird aus 10 mL SO_2 umkristallisiert und liefert 0.35 g (0.79 mmol) analysenreines 5 in quantitativer Ausbeute.

Anal. Gef.: C, 26.91; H, 2.26. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{AsCl}_2\text{F}_6\text{V}$ (440.95) ber.: C, 27.24; H, 2.29%. $^{51}\text{V-NMR}$ (70.0 MHz, 20°C , SO_2 , VOCl_3): $\delta -134.83$ ppm, $\Delta\nu$ 26 Hz. $^1\text{H-NMR}$ und IR-Daten entsprechen den Literaturangaben [3].

$[\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (6) (Gl. 4)

Auf eine gefrorene Lösung von 0.333 g (0.595 mmol) 2 (dargestellt gemäß Lit. 1) und 0.177 g (0.596 mmol) AgAsF_6 in 15 mL SO_2 werden in einem Kel-F-Re-

Tabelle 1

Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ (2)^a

V-F(1)	2.03(1)	F(1)-V-F(1)'	77.5(5)
V-C(1)	2.26(1)	Z(1)-V-Z(2)	133.3
V-C(2)	2.30(1)	V-F(1)-As	173.2(5)
V-C(3)	2.29(1)	F(1)-As-F(2)	86.7(5)
V-C(4)	2.30(1)	F(1)-As-F(3)	85.9(5)
V-C(5)	2.29(1)	F(1)-As-F(4)	90.4(6)
V-C(6)	2.30(1)	F(1)-As-F(5)	89.7(5)
V-Z(1)	1.94	F(1)-As-F(6)	178.2(5)
V-Z(2)	1.95	F(2)-As-F(3)	90.3(7)
As-F(1)	1.78(1)	F(2)-As-F(4)	176.2(5)
As-F(2)	1.63(1)	F(2)-As-F(5)	88.4(7)
As-F(3)	1.64(1)	F(2)-As-F(6)	94.7(7)
As-F(4)	1.66(1)	F(3)-As-F(4)	87.0(7)
As-F(5)	1.66(1)	F(3)-As-F(5)	175.5(6)
As-F(6)	1.67(1)	F(3)-As-F(6)	92.9(7)
C(1)-C(2)	1.40(2)	F(4)-As-F(5)	94.1(7)
C(2)-C(3)	1.42(2)	F(4)-As-F(6)	88.2(8)
C(3)-C(3)'	1.47(2)	F(5)-As-F(6)	91.5(6)
C(4)-C(5)	1.38(2)		
C(5)-C(6)	1.43(2)		
C(6)-C(6)'	1.49(2)		

^a Mit Z(1) und Z(2) sind die Zentren der C₅-Ringe bezeichnet, welche C(1) bzw. C(4) enthalten.

aktionsröhrchen bei -196°C 0.012 g (0.60 mmol) wasserfreies HF kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 12 h bei dieser Temperatur nachgerührt; anschließend werden sämtliche flüchtigen Komponenten im dynamischen Vakuum abgezogen. Der verbleibende HF-freie Rückstand wird nun nochmals in 15 mL SO_2 gelöst und vom unlöslichen Silber (*ca.* 0.06 g, 0.55 mmol) durch Filtration (D4-Fritte) abgetrennt. Langsames Eindampfen der verbleibenden SO_2 -Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 48 h führt zu mikrokristallinem **6** ($> 90\%$) neben in Form sechseckiger Kristallplättchen kristallisiertem **2** ($< 10\%$) (Rohausbeute 0.436 g, 98% bezogen auf **6**). Nach Aussortieren der Kristalle von **2** (Mikroskop, Dry-Box), die z.T. zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (s.u.) und nochmaliger Umkristallisation von **6** aus SO_2 werden 0.40 g (0.535 mmol) reines **6** in 90% Ausbeute isoliert.

Anal. Gef.: C, 15.44; H, 1.50. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{As}_3\text{F}_{18}\text{V}$ (747.867) ber.: C, 16.06; H, 1.35%. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, 20°C , SO_2 , TMS): δ 8.90 ppm, s. IR (KBr-Platten, Nujol, $\bar{\nu}$ in cm^{-1}): 3130m $\nu(\text{CH})$; 2970–2840 (Nujol); 1460vvs,br und 1378vs (Nujol); 860m $\gamma(\text{CH})$; 730sh, 720vs, 700vs, 678sh $\nu(\text{AsF})$; 540m,br $\nu(\text{VF})$; 390vs,br $\delta(\text{AsF})$.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenmessung erfolgte auf einem Philips PW 1100-Einkristalldiffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$; Graphitmonochromator; Raumtemperatur).

Der benutzte Kristall war in einem Glasröhrchen eingeschmolzen. Kristalldaten von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{As}_2\text{F}_{12}\text{V}$: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, Gitterkonstanten a 14.921(3), b 12.622(4), c 8.442(2) \AA ; D_{ber} 2.335 g cm^{-3} . $Z = 4$. Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt; $2\theta_{\text{max}}$ 50° . Von den 1446 erfassten unabhängigen Reflexen wurden die 1330 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Als Startkoordinaten für die Strukturlösung wurden die Atomkoordinaten von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ [6] benutzt. Nach der isotropen Verfeinerung wurde eine empirische Absorptionskorrektur an den F_o -Werten angebracht; μ 47.1 cm^{-1} [14]. Die abschliessenden R -Indices sind $R = 0.087$ und $R_w(F) = 0.091$.

Tabelle 2

Atomparameter von $\text{Cp}_2\text{V}(\text{AsF}_6)_2$ (**2**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
V	0.0906(1)	0.25	0.5333(2)	0.020(1)
C(1)	-0.0837(9)	0.25	0.4736(19)	0.045(6)
C(2)	-0.0660(7)	0.3268(7)	0.5646(13)	0.042(5)
C(3)	-0.0295(8)	0.2991(7)	0.7165(12)	0.046(5)
C(4)	0.1867(13)	0.25	0.7650(18)	0.057(7)
C(5)	0.2116(9)	0.1725(9)	0.6827(16)	0.067(6)
C(6)	0.2632(8)	0.1999(10)	0.5397(15)	0.070(6)
As	0.1091(1)	0.0815(1)	0.1966(1)	0.041(1)
F(1)	0.0959(6)	0.1647(7)	0.3458(10)	0.097(5)
F(2)	0.0367(11)	0.1464(6)	0.0851(13)	0.150(6)
F(3)	0.2157(9)	0.1360(10)	0.1425(14)	0.163(7)
F(4)	0.1868(11)	0.0217(7)	0.3143(17)	0.172(7)
F(5)	-0.0015(9)	0.0333(8)	0.2599(13)	0.127(6)
F(6)	0.1256(10)	0.0027(10)	0.0575(19)	0.187(7)

Die Rechnungen erfolgten mit dem SHELX 76-Programmsystem [15]. Atomparameter siehe Tabelle 2 [16*].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/1-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (BMBW; Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen") für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. O. Glemser (ClF₃) und der Solvay Fluor und Derivate GmbH (SO₂F₂, Frigene) sind wir für Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet.

Literatur und Bemerkungen

- 1 F.H. Görlitz, P.K. Gowik, T.M. Klapötke, D. Wang, R. Meier und J. v. Welzen, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 343.
- 2 P. Gowik, T. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 345.
- 3 P. Gowik, T. Klapötke und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 2953.
- 4 C. Brevard und P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York, 1981, S. 116.
- 5 K.O. Christe und W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, 8 (1968) 212.
- 6 T. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 7 J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2248.
- 8 J.L. Petersen, D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6433.
- 9 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 10 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1965.
- 11 M. Broschag, Diplomarbeit, TU Berlin, Berlin 1991.
- 12 T. Klapötke, *Polyhedron*, 8 (1989) 311.
- 13 C.J. Schack und R.D. Wilson, *Inorg. Synth.*, 24 (1986) 1.
- 14 F. Uguzzoli, *Comput. Chem.*, 11 (1987) 109.
- 15 G.M. Sheldrick, SHELX76 Programmsystem, Göttingen, unveröffentlicht.
- 16 Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim FIZ, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55004, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.