

ÜBER METALL-ALKYL-VERBINDUNGEN

XIII*. DARSTELLUNG DER ALKALI-TETRAMETHYLINDATE UND KRISTALLSTRUKTUREN VON $\text{Li}[\text{In}(\text{CH}_3)_4]$ UND $\text{Na}[\text{In}(\text{CH}_3)_4]$

K. HOFFMANN und E. WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Oktober 1971)

SUMMARY

The preparation and IR spectra of alkali tetramethylindates, $\text{M}^I[\text{In}(\text{CH}_3)_4]$ ($\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), are reported. The structures of LiInMe_4 and NaInMe_4 have been determined from single-crystal X-ray intensities collected photographically. Both compounds are isostructural. They crystallize in cubic primitive lattices with one formula unit per unit cell [space group $P23$ or $P\bar{4}3m$, cell dimension $a = 5.394, 5.682 \text{ \AA}$ resp.]. The compounds consist of regular tetrahedral InMe_4 anions and alkali cations. In-C distances are 2.22, 2.20 Å respectively. Each alkali cation is surrounded by the 4 nearest methyl groups in tetrahedral array. Crystal structures and IR data are in agreement with the assumption that tetramethylindate anions are isolated from alkali cations.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Darstellung und IR-Spektren der Alkali-tetramethylindate, $\text{M}^I[\text{In}(\text{CH}_3)_4]$ ($\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), mitgeteilt. Von den Verbindungen LiInMe_4 und NaInMe_4 wurden die Strukturen röntgenographisch aus photographisch ermittelten Einkristalldaten bestimmt. Beide Verbindungen sind isotyp mit einem kubisch-primitiven Gitter und einer Formeleinheit in der Elementarzelle [Raumgruppe $P23$ oder $P\bar{4}3m$, Zellabmessungen $a = 5.394$ bzw. 5.682 \AA]. Die Verbindungen sind aus regulär-tetraedrischen InMe_4 -Anionen und Alkalikationen aufgebaut. Dabei betragen die In-C-Abstände 2.22 bzw. 2.20 Å. Jedes Alkalikation ist tetraedrisch von vier nächsten Methylgruppen umgeben. Kristallstruktur und IR-Daten sind im Einklang mit der Annahme von voneinander isolierten Alkalikationen und Tetramethylindat-Anionen.

EINLEITUNG

At-Komplexe mit Methylgruppen und einem Zentralatom aus der 3. Hauptgruppe, $\text{M}^I[\text{M}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_4]$, sind bisher beim Bor ($\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}$)¹, Aluminium ($\text{M}^I = \text{Li}$,

* Für XII. Mitteilung siehe Ref. 12.

Na, K, Rb, Cs)² und Gallium (M=Li, Na, K, Rb)^{3,4} bekannt. Röntgenographisch wurden davon LiBMe₄⁵, K-, Rb- und CsAlMe₄³ sowie K- und RbGaMe₄³ untersucht.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten ebenso wie IR-spektroskopische Untersuchungen⁶, dass die Anionen annähernd tetraedrisch gebaut sind. Besonders ausgeprägte Verzerrungen findet man beim Lithiumtetramethylborat, die anscheinend durch starke Mehrzentrenbindungen hervorgerufen werden. Ebenso beobachtet man bei den Aluminaten und Gallaten eine zunehmende Verzerrung des Tetraeders beim Übergang von der Kalium- zur Lithiumverbindung. Während die ersteren tetragonal mit wenig gestörten Tetraedern kristallisieren³, stellt man bei den Lithiumverbindungen eine Symmetrierniedrigung fest, die eine Indizierung der Pulverdiagramme bislang nicht zuließ; Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

In Weiterführung der Arbeiten über die Aluminat- und Gallat-Verbindungen wurden die Alkalitetramethylindate dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen wurden zunächst an der Lithium- und der Natriumverbindung durchgeführt*.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Lithiumtetramethylindat wurde in Anlehnung an Hurd¹ aus Methyllithium und Trimethylindium in Diäthyläther entsprechend der Reaktionsgleichung (1) dargestellt.



Die restlichen Alkalitetramethylindate wurden durch Reaktion der in Diäthyläther suspendierten Alkalimetalle mit InMe₃ entsprechend² Gl. (2) erhalten.



Alle Verbindungen sind farblose, luftempfindliche Kristallpulver.

IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren wurden in Nujol mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 225 (4000–200 cm⁻¹) vermessen. Die charakteristischen Banden finden sich in Tabelle 1 aufgeführt. Die Zuordnung der Banden erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Tetramethylaluminat- und Gallat-Verbindungen^{6,4,7}.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER ALKALITETRAMETHYLINDATE (Frequenzen in cm⁻¹)

Zuordnung	LiInMe ₄	NaInMe ₄	KInMe ₄	RbInMe ₄	CsInMe ₄
$\nu(\text{In-C})$	435	446	442	443	440
			500 w	485 w	483 w
$\rho(\text{CH}_3)$	750	741	702	699	694
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1045	1065	1103	1106	1105

* Über die Strukturen des KInMe₄ und CsInMe₄ wird demnächst berichtet.

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten geht hervor, dass die $\nu(\text{In-C})$ -Frequenzen annähernd konstant sind. Die Polarität des Tetramethylindat-Anions wird also kaum von der Art des Alkalimetalls beeinflusst. Hingegen findet man, dass sowohl die $\rho(\text{CH}_3)$ - als auch $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Frequenzen der Li- und Na-Verbindungen sich stärker von denen der restlichen unterscheiden. Vermutlich sind diese Effekte durch die unterschiedlichen Strukturtypen bedingt.

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN DES LiInMe_4 UND NaInMe_4

Experimentelles

Debye-Scherrer-Aufnahmen der Kristallpulver ergaben kubisch indizierbare Diagramme. Eine genaue Bestimmung der Kohlenstofflagen in Gegenwart von Indium war jedoch nur mit Hilfe von Einkristallen zu erwarten.

Es konnten würfelförmige Einkristalle des LiInMe_4 und NaInMe_4 durch langsames Kristallisieren aus Diäthyläther in einem abgeschmolzenen Doppelschlenkrohr erhalten werden. Die Kristalle wurden in konischen Kapillarröhrchen aus Lindemannglas durch vorsichtiges Klopfen festgeklemmt und die Kapillaren unter N_2 abgeschmolzen.

Äqui-Inklinations-Weissenbergaufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter und zeigten, dass bei beiden Verbindungen keine systematischen Auslöschungen auftreten. Unter Berücksichtigung einer tetraedrischen Anordnung der Methylgruppen um die Indiumatome kommen damit nur die Raumgruppen $P23$ und $P43$ in Frage, zwischen denen man nur mit Hilfe der nichtlokalisierbaren H-Atome unterscheiden könnte. Die Gitterkonstanten wurden durch röntgenographische Untersuchung der Kristallpulver mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung und Si-Pulver als Eichnormal verfeinert.

Die röntgenographischen Dichten (Tabelle 2) ergeben sich unter der Annahme von einer Formeleinheit je Elementarzelle. Pycnometrisch wurde die Dichte des NaInMe_4 nach der Schwebemethode zu $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt. Auffällig ist die grössere Dichte des LiInMe_4 gegenüber der Na-Verbindung.

Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurden Äqui-Inklinations-Weissenbergaufnahmen der Schichten $hk0$ bis $hk6$ unter Verwendung von $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung angefertigt. Von jeder Schicht wurden dabei 4 Aufnahmen unterschiedlicher Belichtungsdauer gemacht. Die Angleichung der einzelnen Schichten erfolgte ebenfalls über die Belichtungszeit. Mit Hilfe einer Vergleichsskala wurden die Reflexintensitäten visuell geschätzt. Die erhaltenen logarithmischen Werte wurden in lineare Intensitätswerte umgewandelt und mit Lorentz- und Polarisationsfaktoren in der üblichen Weise korrigiert. Beim LiInMe_4 wurden 108 und beim NaInMe_4 116 un-

TABELLE 2

ZELLPARAMETER VON LiInMe_4 UND NaInMe_4

	Li	Na
Gitterkonstante a (Å)	5.394(2)	5.682(2)
Zellvolumen V (Å ³)	156.9	183.4
Dichte d (g·cm ⁻³)	1.924	1.791

abhängige Reflexe gemessen. Da die Kristalle und ihre Massenabsorptionskoeffizienten klein waren ($\mu = 33.4$ für LiInMe_4 und 31.1 für NaInMe_4 bei $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung), wurde eine Absorptionskorrektur linear in Abhängigkeit von $\sin^2 r/2$ durchgeführt, was eine gute Näherung für kugelförmige Kristalle darstellt⁸.

Strukturbestimmung

Zur Unterbringung der Metall- und Kohlenstoffatome wurden folgende Atomlagen⁹ verwendet: In auf (1a): 0 0 0; Li bzw. Na auf (1b): $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; CH_3 (punktförmig) auf (4e): $xxx, x\bar{x}\bar{x}, \bar{x}x\bar{x}, \bar{x}\bar{x}x$. Ausgehend von dem beim Triphenylindium¹⁰ gefundenen In-C-Abstand (2.11 \AA) wurden die Kohlenstofflagen mit Hilfe des LSQ-

TABELLE 3

ATOMPARAMETER, ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN UND R-WERTE VON LiInMe_4 UND NaInMe_4 ^a

	x_{CH_3}	B_{CH_3}	B_{M^1}	B_{In}	R(%)
LiInMe_4	0.238(2)	2.56(25)	2.25(75)	1.47(2)	4.5
NaInMe_4	0.223(2)	3.40(26)	2.98(17)	3.09(3)	4.9

^a Zahlen in Klammern bedeuten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stellen.

TABELLE 4

BERECHNETE UND BEOBACHTETE STRUKTURFAKTOREN VON LiInMe_4

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c
0	0	1	66	66.8	0	2	8	13	10.9	1	1	7	16	16.7	1	5	6	14	13.9
0	0	2	34	39.1	0	3	3	40	37.3	1	1	8	16	12.9	1	5	7	12	10.6
0	0	3	42	42.1	0	3	4	28	27.5	1	1	9	12	9.2	1	6	6	12	11.0
0	0	4	49	47.5	0	3	5	25	24.5	1	2	2	45	46.0	2	2	2	34	33.7
0	0	5	31	31.0	0	3	6	20	19.2	1	2	3	40	41.7	2	2	3	33	33.4
0	0	6	17	19.8	0	3	7	15	15.2	1	2	4	30	31.2	2	2	4	38	37.6
0	0	7	15	15.6	0	3	8	12	10.6	1	2	5	28	27.1	2	2	5	25	25.6
0	0	8	14	15.1	0	4	4	30	30.5	1	2	6	20	20.4	2	2	6	17	16.9
0	0	9	12	10.3	0	4	5	21	21.4	1	2	7	15	16.3	2	2	7	14	13.5
0	1	2	52	51.0	0	4	6	14	14.5	1	2	8	11	11.6	2	2	8	12	12.8
0	1	3	48	47.1	0	4	7	12	11.7	1	3	3	34	34.1	2	3	3	31	32.9
0	1	4	38	35.8	0	4	8	11	10.9	1	3	4	30	30.0	2	3	4	26	27.2
0	1	5	28	30.2	0	5	5	17	18.0	1	3	5	23	23.2	2	3	5	22	23.1
0	1	6	20	21.6	0	5	6	13	12.9	1	3	6	20	19.2	2	3	6	15	16.5
0	1	7	18	17.5	0	5	7	11	10.8	1	3	7	13	14.3	2	3	7	13	13.7
0	1	8	12	12.7	0	6	6	14	12.8	1	3	8	12	11.1	2	3	8	12	10.4
0	2	2	63	64.8	1	1	1	60	62.2	1	4	4	23	24.2	2	4	4	19	19.8
0	2	3	41	41.8	1	1	2	54	54.7	1	4	5	20	20.9	2	4	5	17	17.4
0	2	4	29	28.0	1	1	3	45	43.5	1	4	6	16	15.7	2	4	6	18	17.8
0	2	5	23	24.2	1	1	4	37	37.0	1	4	7	13	12.8	2	4	7	12	12.6
0	2	6	27	25.2	1	1	5	26	27.9	1	4	8	12	9.5	2	4	8	11	8.3
0	2	7	18	17.2	1	1	6	22	22.8	1	5	5	16	16.7	2	5	5	16	15.9

TABELLE 5

BERECHNETE UND BEOBACHTETE STRUKTURFAKTOREN VON NaInMe₄

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> ₀	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> ₀	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> ₀	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> ₀	<i>F</i> _c					
0	0	1	94	90.1	0	2	8	9	9.9	1	1	7	13	12.9	1	5	7	7	6.2	2	6	6	9	7.7
0	0	2	70	73.2	0	2	9	6	3.6	1	1	8	10	11.2	1	6	6	8	7.0	3	3	3	26	27.0
0	0	3	42	42.7	0	3	3	64	58.0	1	1	9	7	5.1	2	2	2	60	56.8	3	3	4	33	32.0
0	0	4	70	69.9	0	3	4	27	25.9	1	2	2	56	56.2	2	2	3	35	33.2	3	3	5	18	17.5
0	0	5	37	36.0	0	3	5	30	28.3	1	2	3	62	66.2	2	2	4	51	50.1	3	3	6	16	15.6
0	0	6	23	25.6	0	3	6	15	16.6	1	2	4	32	32.2	2	2	5	27	26.9	3	3	7	7	7.5
0	0	7	11	10.1	0	3	7	13	15.4	1	2	5	33	34.4	2	2	6	18	19.8	3	4	4	16	16.1
0	0	8	14	12.1	0	3	8	7	6.6	1	2	6	17	18.0	2	2	7	9	8.3	3	4	5	14	14.9
0	0	9	7	6.8	0	3	9	6	4.9	1	2	7	14	16.4	2	2	8	9	9.5	3	4	6	9	10.2
0	1	1	123	119.4	0	4	4	38	36.8	1	2	8	7	7.5	2	2	9	7	5.3	3	4	7	8	9.3
0	1	2	60	59.2	0	4	5	18	20.5	1	2	9	6	5.9	2	3	3	48	44.9	3	4	8	6	4.2
0	1	3	79	75.7	0	4	6	13	15.5	1	3	3	38	37.3	2	3	4	28	28.4	3	5	5	10	9.4
0	1	4	39	40.3	0	4	7	7	6.8	1	3	4	41	40.4	2	3	5	28	28.7	4	4	4	21	21.1
0	1	5	43	41.8	0	4	8	8	7.4	1	3	5	20	21.0	2	3	6	12	12.8	4	4	5	14	12.2
0	1	6	18	19.4	0	5	5	20	20.2	1	3	6	20	20.9	2	3	7	9	11.2	4	4	6	10	9.7
0	1	7	15	17.4	0	5	6	8	8.5	1	3	7	10	10.4	2	3	8	7	6.2	4	5	5	12	12.0
0	1	8	9	8.6	0	5	7	8	7.4	1	3	8	9	8.7	2	4	4	25	25.3	4	5	6	6	5.5
0	1	9	8	7.0	0	6	6	11	9.7	1	4	4	23	23.3	2	4	5	13	13.1	4	6	6	6	6.0
0	2	2	106	104.7	1	1	1	79	80.2	1	4	5	22	23.9	2	4	6	14	16.1	5	5	5	9	7.1
0	2	3	53	52.3	1	1	2	95	93.3	1	4	6	11	12.1	2	4	7	9	9.0	5	5	6	6	5.7
0	2	4	43	43.0	1	1	3	52	50.7	1	4	7	9	10.7	2	4	8	6	6.2					
0	2	5	20	20.3	1	1	4	61	55.9	1	4	8	7	5.5	2	5	5	13	14.1					
0	2	6	27	27.5	1	1	5	28	28.1	1	5	5	13	13.4	2	5	6	9	9.4					
0	2	7	14	15.2	1	1	6	25	27.1	1	5	6	11	12.3	2	5	7	7	8.7					

Programms von Busing und Levy verfeinert. Nach mehreren Zyklen* ergaben sich die in Tabelle 3 angegebenen Atomparameter, isotropen Temperaturfaktoren und *R*-Werte ($R = 100 \cdot \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$).

BESCHREIBUNG DER STRUKTUR

Lithium- und Natriumtetramethylindat sind isotyp und kristallisieren in der kubischen Raumgruppe *P*4̄3*m* oder *P*23. Das Strukturmodell des NaInMe₄ ist in Fig. 1 dargestellt. Es zeigt, dass die Alkaliionen und InMe₄-Tetraeder eine kubisch primitive Zelle bilden. Jedes Alkaliion ist dabei von vier Methylgruppen exakt tetraedrisch umgeben. Die Atomabstände und Valenzwinkel sind in Tabelle 6 angegeben, die Fehler sind in der üblichen Weise berechnet.

Ein Vergleich der In-C-Abstände mit den beim (CH₃)₃In (2.12 und 2.15 Å) gefundenen¹¹ zeigt, dass sie um etwa 0.08 Å grösser sind. Die In-C-Bindung ist damit in der für at-Komplexe typischen Weise³ gelockert. Der Li-C-Abstand ist verglichen mit jenen beim LiBMe₄⁵ (2.12 und 2.24 Å) oder CH₃Li¹² (2.31 Å) sehr deutlich grösser.

* Alle Rechnungen wurden auf dem Telefunken-Rechner TR 4 der Universität Hamburg durchgeführt.

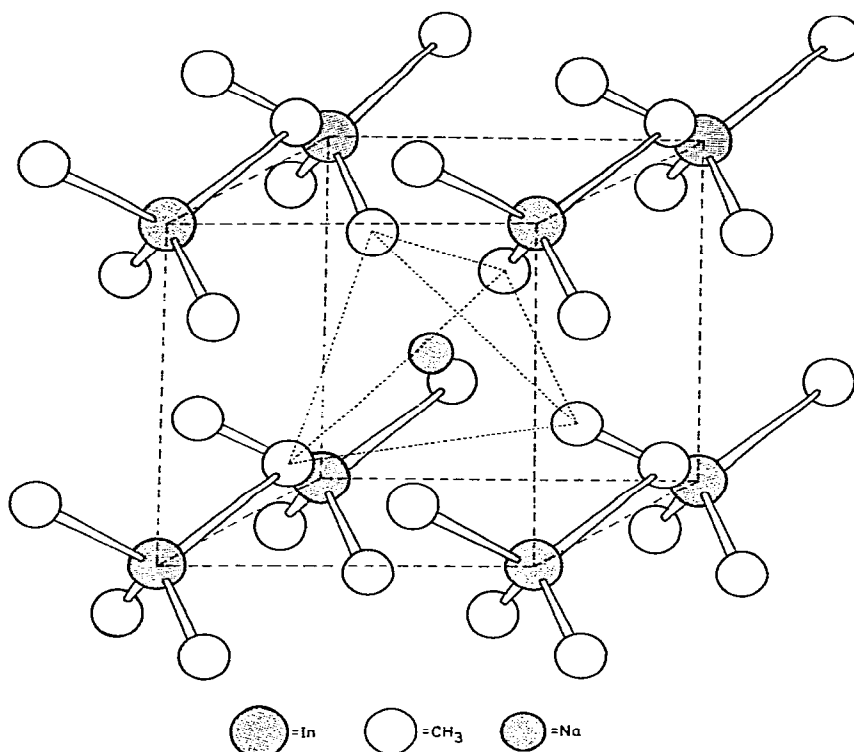


Fig. 1. Modell der Elementarzelle von NaInMe_4 ; isotyp: LiInMe_4 .

TABELLE 6

KÜRZESTE INTERATOMARE ABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IN LiInMe_4 UND NaInMe_4

	<i>LiInMe₄</i>	<i>NaInMe₄</i>
In-C (Å)	2.223(4)	2.195(4)
M ^I -C (Å)	2.448	2.726
C-In-C (°)	109.47	109.47

Ebenso ist der Na-C-Abstand wesentlich grösser als etwa beim $\text{NaC}\equiv\text{CH}^{13}$ (2.49 Å), jedoch vergleichbar dem beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}^{14}$ gefundenen (2.68 Å).

Die Ergebnisse zeigen, dass beide Verbindungen weitgehend aus M^+ und InMe_4^- -Ionen aufgebaut sind und ein Brückencharakter der CH_3 -Gruppen im Gegensatz zum LiBMe_4 und $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{15}$ ausgeschlossen werden kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Darstellungen wurden unter Stickstoff unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über einer K/Na-Legierung absolutiert. Die Alkalimetalle wurden flammenphotometrisch, das Indium gravimetrisch als In_2O_3 bestimmt.

Trimethylindium-Ätherat

Die Verbindung wurde nach Runge¹⁶ dargestellt (Ausbeute 72%).

Lithium-tetramethylindat

Zu einer Lösung von 15 mMol Methyllithium in 100 ml Äther wurden 20 mMol des Trimethylindium-Ätherats gegeben. Die entstandene klare Lösung wurde noch 2 Std. bei 20° gerührt, im Vakuum eingedampft und der farblose, mikrokristalline Rückstand bei 60°/10⁻³ mm getrocknet. Das Präparat ist nicht pyrophor, mit Wasser reagiert es unter Entzündung. (Gef.: C, 26.4; H, 7.2; In, 62.6; Li, 4.0. C₄H₁₂-InLi ber.: C, 26.5; H, 6.6; In, 63.2; Li, 3.8%.)

Natrium- und Kalium-tetramethylindat

In einem Schlenkrohr wurde zu einer Suspension des fein verteilten Alkalimetalls in Diäthyläther bei -60° eine Lösung von Trimethylindium in Diäthyläther gegeben. Das Alkalimetall war berechnet auf den Komplex in etwa 20%igem Überschuss vorhanden. Die Suspension wurde 15 Std. bei 20° gerührt und vom abgeschiedenen Indium und überschüssigem Alkalimetall abfiltriert. Das klare Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der farblose, mikrokristalline Rückstand bei 60°/10⁻³ mm getrocknet. Die Verbindungen sind nicht pyrophor, sie reagieren mit Wasser unter Entzündung. (Gef.: C, 24.1; H, 5.9; In, 57.5; Na, 12.2. C₄H₁₂InNa ber.: C, 24.2; H, 6.1; In, 57.9; Na, 11.7% und gef.: C, 22.8; H, 5.6; In, 52.8; K, 18.3. C₄H₁₂InK ber.: C, 22.4; H, 5.6; In, 53.6; K, 18.2%.)

Rubidium- und Cäsium-tetramethylindat

Die Verbindungen wurden in Analogie zum Natriumkomplex dargestellt. Die Alkalimetalle wurden in einer Ampulle in ein Schlenkrohr gebracht (ca. 10 mMol) und diese darin zerbrochen. Es wurden dann 50 ml Diäthyläther und nach Kühlung auf -60° eine Lösung von Trimethylindium in Diäthyläther (ca. 7 mMol) zugegeben. Nach achtstündigem Rühren bei 20° wurde der ausgefallene Komplex durch Zugabe von 100 ml THF gelöst und durch eine G4-Fritte filtriert. Das farblose Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der mikrokristalline Rückstand bei 60°/10⁻³ mm getrocknet. Die Verbindungen sind nicht pyrophor und sehr hygroskopisch. (Gef.: C, 19.1; H, 5.0; In, 43.7; Rb, 32.1. C₄H₁₂InRb ber.: C, 18.1; H, 4.7; In, 44.3; Rb, 32.8% und gef.: C, 16.2; H, 3.9; In, 37.1; Cs, 43.6. C₄H₁₂InCs ber.: C, 15.6; H, 3.9; In, 37.4; Cs, 43.2%.)

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen und der Firma Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, für die Überlassung von Alkalimetallen.

LITERATUR

- 1 D. T. Hurd, *J. Org. Chem.*, 13 (1948) 711.
- 2 L. I. Zakharkin und V. V. Gavrilenko, *J. Gen. Chem. USSR*, 32 (1967) 689.
- 3 R. Wolfrum, G. Sauer mann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 27.
- 4 R. Wolfrum, Dissertation, Universität Hamburg, 1969.
- 5 D. Groves, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1553.

J. Organometal. Chem., 37 (1972)

- 6 K. Mach, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 410.
 - 7 J. Yamamoto und C. A. Wilkie, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1129.
 - 8 *Internat. Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, Vol. II, 1967, p. 299.
 - 9 *Internat. Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, Vol. I, 1967.
 - 10 J. F. Malone und W. S. McDonald, *J. Chem. Soc.*, (1970) 3362.
 - 11 E. L. Amma und R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4141.
 - 12 E. Weiss und G. Hencken, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 265.
 - 13 E. Weiss und H. Plass, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 21.
 - 14 E. Weiss und G. Sauer mann, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 1.
 - 15 R. L. Gertels, R. E. Dickerson und Th. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 872.
 - 16 F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer und I. Pfeiffer, *Z. Anorg. All. Chem.*, 267 (1951) 39.
- J. Organometal. Chem.*, 37 (1972)