

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TETRACARBONYL-FERRA-3-CYCLOPENTEN-2,5-DION

K. HOFFMANN und E. WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. August 1976)

Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of tetracarbonyl-ferra-3-cyclopentene-2,5-dione has been made. Formally the compound can be derived from maleic anhydride by substitution of the bridging oxygen by $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Accordingly the bonding character is similar to that of maleic anhydride. The iron-carbon distances in the ring indicate partial double bonds. The octahedrally coordinated iron atom is linked to four terminal carbon monoxide ligands, with a longer bond distance to the equatorial than to the axial ones ($\text{Fe}-\text{C}_{\text{ax}}$ 1.809 Å, $\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}$ 1.854 Å). The axial CO groups are strongly inclined towards the ring ($\text{C}_{\text{ax}}-\text{Fe}-\text{C}_{\text{ax}}$ 164°). The latter effect is explained by electronic repulsion of the CO-groups.

IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR data are reported. Crystal data: space group *Pnma*; $a = 12.708(10)$, $b = 10.058(7)$, $c = 7.527(5)$ Å; $Z = 4$. With 625 reflections [$F_o > 3\sigma(F_o)$] the structure has been refined anisotropically (hydrogen isotropically) to $R = 0.022$.

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Strukturuntersuchung am Tetracarbonyl-ferra-3-cyclopenten-2,5-dion durchgeführt. Formal handelt es sich um ein Maleinsäureanhydrid, in dem der Brücken-Sauerstoff durch eine $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit substituiert ist. Folgerichtig ist der Bindungscharakter ähnlich dem im Maleinsäureanhydrid; die Eisen-Ring-Kohlenstoff-Bindungen besitzen Mehrfachbindungsanteile. Das oktaedrisch koordinierte Eisenatom ist an vier endständige Kohlenmonoxid-Liganden gebunden, von denen die äquatorialen weiter als die axialen vom Eisen entfernt ($\text{Fe}-\text{C}_{\text{ax}}$ 1.809 Å, $\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}$ 1.854 Å) sind. Die axialen CO-Gruppen sind zum Ring hin stark geneigt ($\text{C}_{\text{ax}}-\text{Fe}-\text{C}_{\text{ax}}$ 164°), was durch deren gegenseitige elektronische Abstossung erklärt werden kann.

IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten werden mitgeteilt. Kristalldaten: Raumgruppe *Pnma*; $a = 12.708(10)$, $b = 10.058(7)$, $c = 7.527(5)$ Å, $Z = 4$. Die Struk-

tur wurde mit 625 Reflexen [$F_o > 3\sigma(F_o)$] anisotrop (Wasserstoffatom isotrop) bis zu einem R -Wert von 0.022 verfeinert.

Einführung

Bei der Umsetzung von Dodecacarbonyltrieisen mit Acetylen unter Druck [1] entsteht eine Vielzahl metallorganischer Verbindungen, darunter das auch auf anderen Wegen [2,3] zugängliche Tetracarbonyl-ferra-3-cyclopenten-2,5-dion.

An Hand chemischer Reaktionen wird der Komplex von Jones et al. [2] als einfaches cyclisches Diacyl-Derivat des Tetracarbonyldihydrido eisens betrachtet. Da die Verbindung ein interessantes metallorganisches Modellsystem darstellt, sollten die Röntgenstrukturanalyse und spektroskopische Methoden exaktere Informationen über die Bindungsverhältnisse vermitteln.

Experimentelles

Tetracarbonyl-ferra-3-cyclopenten-2,5-dion kristallisiert aus einer n-Hexan-Lösung bei sehr langsamen Abkühlen auf 0°C in kleinen roten Quadern. Vermessen wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.1 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigen, dass die Verbindung rhombisch kristallisiert. Die Auslöschungen: $hk0: h = 2n + 1; 0kl: k + l = 2n + 1$ führen zu den beiden möglichen Raumgruppen $Pnma$ und $Pn2_1a$, wobei der zentrischen Gruppe der Vorzug gegeben wurde. Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde der Kristall auf einem automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger-Watts) von $\theta = 2^\circ$ bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 25^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Eine Zersetzung des Kristalls wurde nicht registriert.

Die Umwandlung der integrierten Intensitäten in Struktur Faktoren geschah mit den Programmen DATRED [4] und SORDAT [5]. Dabei wurden die üb-

TABELLE 1
KRISTALLDATEN FÜR $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_2\text{FeO}_6$
Molmasse	249.9 g mol^{-1}
Raumgruppe	$Pnma$
Linearer Absorptionskoeffizient	17.2 cm^{-1}
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	
Berechnete Dichte	1.73 g cm^{-3}
Gemessene Dichte	1.75 g cm^{-3} ($\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$)
Moleküle/Zelle	4
Zellkonstanten a	
a	$12.708(10) \text{ \AA}$
b	$10.058(7) \text{ \AA}$
c	$7.527(5) \text{ \AA}$
V	956.4 \AA^3

a Messtemperatur 18°C , $\text{Mo-K}\alpha$ $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$.

lichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen des kleinen μR von 0.4 verzichtet werden. Insgesamt wurden 625 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ erhalten.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Schweratomkoordinaten wurden durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese (Programm FOUR [6]) gefunden. Die übrigen Atomlagen (ausser Wasserstoff) wurden über dreidimensionale Fourier-Synthesen (Programm FOUR [6]) ermittelt. Die Wasserstofflage wurde einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Verfeinerungsrechnungen der Koordinaten und Temperaturfaktoren (Programm ORXFLS3 [7]) ergaben abschliessend einen R -Wert von 0.022 für 625 Reflexe.

Beschreibung der Struktur

In den Tabellen 2–7 sind die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome, interatomaren Abstände, Winkel und besten Ebenen aufgeführt.

Die Ermittlung der besten Ebenen erfolgte mit dem Programm TUMEB [8], die der Abstände und Winkel mit ABWI [9]. Die Molekül- und Kristallstruktur sind in Fig. 1 und 2 mittels ORTEP [10] dargestellt: Fig. 3 gibt eine Übersicht über die Atomabstände im Molekül.

In grober Näherung hat das Eisen eine oktaedrische Umgebung, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Das Molekül wird durch eine Spiegelebene in zwei Hälften geteilt; eine davon stellt die asymmetrische Einheit dar. Ziel der Strukturuntersuchung war die Beantwortung der Frage, welche Bindungsverhältnisse im Heterocyclus

TABELLE 2

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Die mit * markierten Atome gehören nicht zur asymmetrischen Einheit

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.37087(4)	0.25	0.41410(8)
C(5)	0.4985(3)	0.25	0.5202(7)
O(5)	0.5745(2)	0.25	0.5958(6)
C(6)	0.2304(4)	0.25	0.3716(6)
O(6)	0.1416(3)	0.25	0.3572(5)
C(7)	0.4032(2)	0.3879(3)	0.2601(5)
O(7)	0.4245(2)	0.4727(3)	0.1711(3)
C(8)*	0.4032(2)	0.1121(3)	0.2601(5)
O(8)*	0.4245(2)	0.0273(3)	0.1711(3)
C(1)	0.3338(2)	0.1187(3)	0.6065(4)
O(1)	0.3338(2)	-0.0011(2)	0.5923(3)
C(4)*	0.3338(2)	0.3813(3)	0.6065(4)
O(4)*	0.3338(2)	0.5011(2)	0.5923(3)
C(2)	0.3040(3)	0.1832(3)	0.7754(4)
H(2)	0.276(2)	0.120(3)	0.877(4)
C(3)*	0.3040(3)	0.3168(3)	0.7754(4)
H(3)*	0.276(2)	0.380(3)	0.877(4)

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^{-4}$)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	42.5(3)	69.3(6)	140.6(11)	0	3.3(7)	0
C(5)	48(3)	69(5)	225(11)	0	10(5)	0
O(5)	56(2)	132(4)	428(12)	0	-48(5)	0
C(6)	67(4)	92(5)	178(11)	0	-18(5)	0
O(6)	60(2)	162(5)	337(10)	0	-42(4)	0
C(7)	74(3)	102(4)	197(7)	-5(3)	9(4)	-13(5)
O(7)	123(2)	139(3)	263(6)	12(3)	20(3)	-74(4)
O(8) [*]	74(3)	102(4)	197(7)	-5(3)	9(4)	-13(5)
O(8) ⁺	123(2)	139(3)	263(6)	12(3)	20(3)	-74(4)
C(1)	48(2)	80(3)	187(7)	-6(2)	-5(3)	16(4)
O(1)	111(2)	76(3)	263(6)	-9(2)	4(3)	16(4)
C(4) ⁺	48(2)	80(3)	187(7)	-6(2)	-5(3)	16(4)
O(4) ⁺	111(2)	76(3)	263(6)	-9(2)	4(3)	16(4)
C(2)	74(2)	114(4)	170(7)	-4(3)	21(4)	7(4)
C(3) ⁺	74(2)	114(4)	170(7)	-4(3)	21(4)	7(4)

TABELLE 4

ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	B (Å^2)
H(2)	3.5(8)
H(3) ⁺	3.5(8)

TABELLE 5

INTERATOMARE ABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Fe(1)—C(1)	2.016(3)	C(1)—O(1)	1.210(4)
C(1)—C(2)	1.476(5)	C(2)—H(2)	1.06(3)
C(2)—C(3)	1.344(4)		
Fe(1)—C(5)	1.808(5)	C(5)—O(5)	1.121(6)
Fe(1)—C(6)	1.814(5)	C(6)—O(6)	1.134(6)
Fe(1)—C(7)	1.854(4)	C(7)—O(7)	1.118(4)

TABELLE 6

WINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atome	Winkel ($^\circ$)
Fe(1)—C(1)—C(2)	113.0(2)
Fe(1)—C(1)—O(1)	126.1(3)
O(1)—C(1)—C(2)	120.9(3)
C(1)—C(2)—H(2)	117(2)
C(1)—C(2)—C(3)	116.1(3)
C(3)—C(2)—H(2)	127(2)
C(1)—Fe(1)—C(4)	81.9(1)
C(7)—Fe(1)—C(8)	96.9(2)
C(5)—Fe(1)—C(6)	163.9(2)
C(7)—Fe(1)—C(4)	90.6(2)
Fe(1)—C(5)—O(5)	175.7(5)
Fe(1)—C(6)—O(6)	175.3(4)

TABELLE 7

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Die Gleichungen beziehen sich auf ein orthogonales Koordinatensystem x' , y' , z' , wobei x' parallel zu a' , y' in der ab -Ebene und z' parallel zu c^* liegen

Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert

$$(I) \quad 0.9617 x' + 0.2742 z' - 0.4919 = 0$$

$$(II) \quad 0.9582 x' + 0.2860 z' - 0.5032 = 0$$

$$(III) \quad -y' + 0.2500 = 0$$

$$(IV) \quad -0.9369 x' + 0.3497 z' - 0.4689 = 0$$

$$(V) \quad 0.9426 x' + 0.3340 z' - 0.4739 = 0$$

I		II		III		IV		V	
C(1)	15*	C(1)	0*	Fe(1)	0*	Fe(1)	9*	Fe(1)	0*
C(2)	-1*	C(2)	0*	C(5)	0*	C(7)	-12*	C(7)	0*
C(3)	-1*	C(3)	0*	C(6)	0*	C(8)	-12*	C(8)	0*
C(4)	15*	C(4)	0*	O(5)	0*	O(7)	7*		
O(1)	-14*			O(6)	0*	O(8)	7*		
O(4)	-14*								
Fe(1)	71	Fe(1)	37	C(7)	-1387	C(5)	-1776	O(7)	31
C(5)	-1734	O(1)	-31	C(8)	1387	C(6)	1808	O(8)	31
C(6)	1850	O(4)	-31	O(7)	-2240	O(5)	-2871	C(1)	40
C(7)	148	C(5)	-1765	O(8)	2240	O(6)	2911	C(2)	107
C(8)	148	C(6)	1819	C(1)	1320	C(1)	74	C(3)	107
O(5)	-2849	C(7)	99	C(2)	672	C(2)	163	C(4)	40
O(6)	2934	C(8)	99	C(3)	-672	C(3)	163	O(1)	4
O(7)	225	H(2)	-120	C(4)	-1320	C(4)	74	O(4)	4
O(8)	225	H(3)	-120	O(1)	2526	O(1)	37	C(5)	-1789
H(2)	-131			O(4)	-2526	O(4)	37	C(6)	1796
H(3)	-131			H(2)	1305	H(2)	100	O(5)	-2890
						H(3)	100	O(6)	2896
								H(2)	30
								H(3)	30
$\chi^2 = 52.7$ $p < 0.01$ Die Atome* bilden keine Ebene		Die vier Atome* bilden eine Ebene senkrecht auf der Spiegelebene		Die fünf Atome* liegen auf einer Spiegelebene		$\chi^2 = 62.3$ $p < 0.01$ Die Atome* bilden keine Ebene		Drei Atome bil- den stets eine Ebene	

Winkel zwischen den Ebenen in Grad:

I-II	0.7	I-III	90.0	I-IV	4.6
I-V	2.9	II-III	90.0	II-IV	3.9
II-V	2.9	III-IV	90.0	III-V	90.0
IV-V	1.0				

vorliegen. Bei Annahme rein sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome wäre ein planarer Ring zu erwarten. Weiterhin sollte der Eisen-Kohlenstoff-Abstand der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von Eisen und sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff entsprechen.

Der fünfatomige Ferracyclopenten-Ring ist praktisch planar. Der Winkel, den die Fe(1)-C(1)-Bindung mit der Ebene der vier Kohlenstoffatome bildet, beträgt nur 1.1° . Ähnliche Verhältnisse liegen im Maleinsäureanhydrid vor, wie die Röntgenstruktur [11] zeigt. Dies gilt auch für die interatomaren Abstände, die typisch für ein konjugiertes System sind.

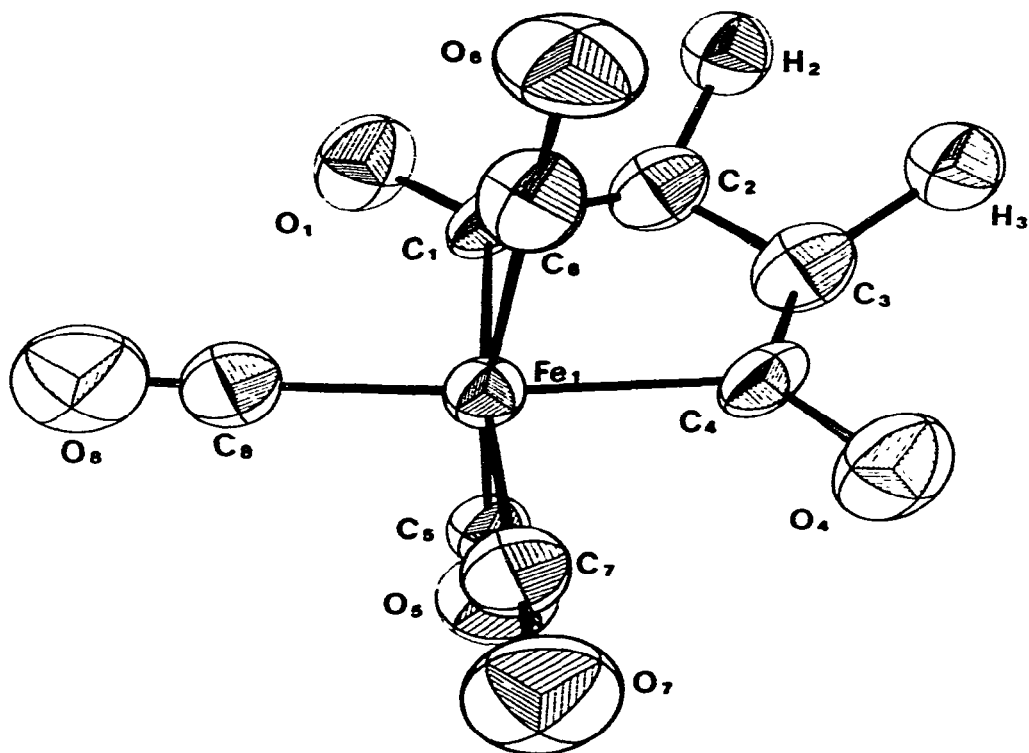


Fig. 1. Molekülstruktur von $C_4H_2O_2Fe(CO)_4$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

Auffallend ist jedoch die entschieden grössere Länge der C(2)—C(3)-Bindung mit 1.344(4) Å im Vergleich zu Maleinsäureanhydrid (1.303(5) Å), die für eine stärkere Delokalisierung der π -Elektronen im Ring spricht. Im Einklang damit besitzt die Eisen—Kohlenstoff-Bindung Mehrfachbindungsanteile. So ergibt sich bei Benutzung des von Behrens et al. am (Dimethylfulven) $_2Fe_2(CO)_5$ [12] röntgenographisch ermittelten Wertes von 1.38 Å für den kovalenten Eisen—Einfachbindungsradius eine Eisen—Kohlenstoff-Einfachbindung ($r(C(sp^2))$ 0.74 Å) von 2.12 Å, während experimentell ein Wert von 2.016(3) Å gefunden wird. Dieser partielle Doppelbindungscharakter wird durch Wechselwirkung zwischen besetzten d_{xz} - und d_{yz} -Metall-Orbitalen und π^* -Molekülorbitalen des Liganden erklärt.

Hieraus sollte sich eine Schwächung der Rückbindung zu den äquatorialen Carbonylgruppen ergeben, was in den relativ grossen Abständen (Fe(1)—C(7) und Fe(1)—C(8) 1.854 Å) zum Ausdruck kommt. Wider Erwarten ist der Abstand zu den axialen Carbonylgruppen jedoch kürzer als zu den äquatorialen (Fe(1)—C_{ax} 1.81 Å). Überlegungen an oktaedrischen Tetracarbonyl-Komplexen sagen den entgegengesetzten Effekt voraus, was auch in einigen Fällen [13,14] beobachtet wird.

Inwieweit die Deformation des Oktaeders für diese Anomalie verantwortlich

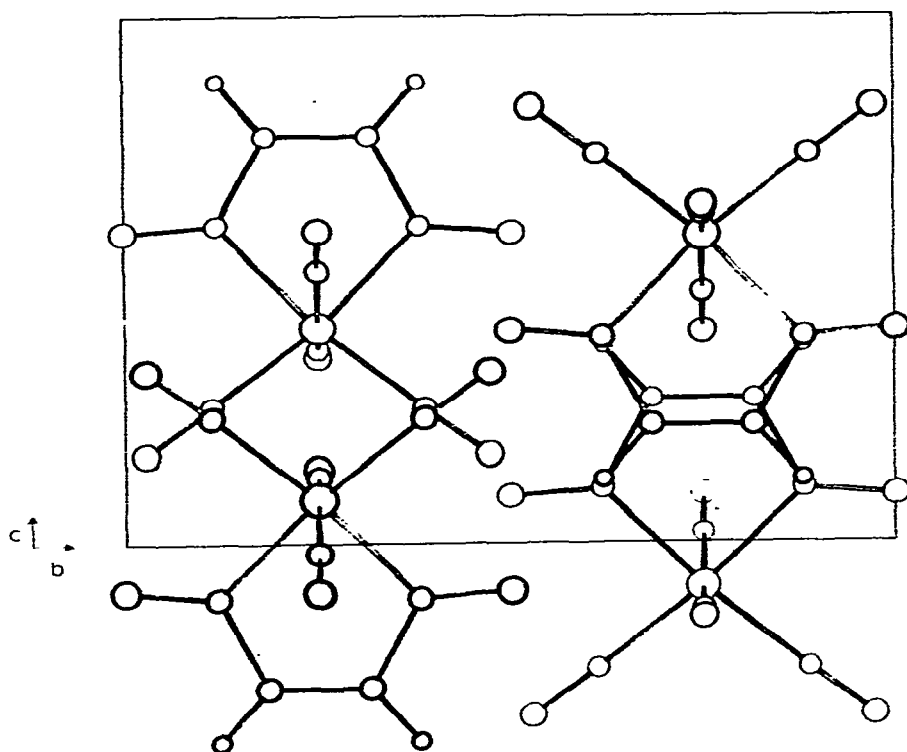


Fig. 2. Projektion der Elementarzelle auf die y/z -Ebene.

ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden; jedenfalls sind die beiden axialen CO-Gruppen extrem stark zum Ring hin (C(5)—Fe(1)—C(6) 164°) abgeknickt. Ein ähnlicher Fall liegt in der in Fig. 4 abgebildeten Verbindung vor, deren Röntgenstruktur Dettlaf [15] bestimmte. Der Winkel θ beträgt hier 166.5° ;

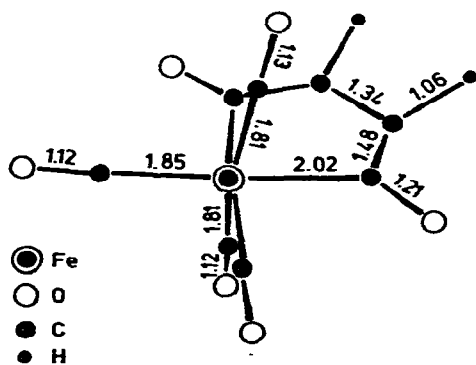


Fig. 3. Bindungsabstände von $C_4H_2O_2Fe(CO)_4$.

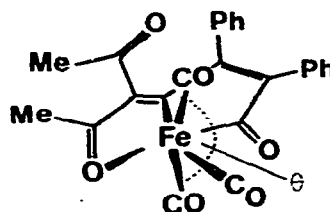


Fig. 4. Molekülstruktur von $C_{24}H_{16}FeO_6$.

äquatoriale und axiale Carbonylgruppen sind gleichweit vom Eisen entfernt (mittlerer Abstand 1.81 Å).

Eine Erklärung für die starke Neigung der Carbonylgruppen ist denkbar durch die elektrostatische Abstossung der Elektronenhüllen der Carbonylgruppen, die sich relativ nahe am Eisen befinden. Sind neben CO-Gruppen noch kleinere oder in grösserem Abstand gebundene Liganden vorhanden, so bewirkt die Asymmetrie der zwischen den Elektronenhüllen wirkenden Abstossungskräfte eine Entfernung der Carbonylgruppen voneinander. Folglich ist beim Tetracarbonylferra-3-cyclopenten-2,5-dion eine Neigung der axialen und äquatorialen Gruppen zum Ring hin zu erwarten. Bedingt durch die Anisotropie des Ferracyclopenten-Rings ist die Neigung der axialen Gruppen beträchtlich grösser als die der äquatorialen.

IR- und NMR-Spektren

Parallel zu den hier beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen wurden 1975 erstmalig IR- und ^1H -NMR-Daten vom Tetracarbonylferra-3-cyclopenten-2,5-dion veröffentlicht [3]. In Tabelle 8 und 9 sind die Daten gegenübergestellt.

Die unterschiedliche Lage des Singulets der beiden Protonen ist eindeutig auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen. Die in Deuteriochloroform bei δ 7.54 ppm liegende Resonanz zeigt eine gute Übereinstimmung mit der von Maleinsäureanhydrid (δ 7.10 ppm). Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (PFT) weist die erwarteten vier Signale für die chemisch und magnetisch verschiedenen Kohlenstoff-Paare auf (Tab. 10).

Drei etwa gleich starke Signale bei δ 245.1, 201.5 und 199.4 ppm lassen sich den Keto-, axialen und äquatorialen Carbonyl-Gruppen zuordnen. Diese Zuordnung gilt für den Fall, dass die im festen Zustand beobachteten Fe—CO-Bindungslängen auch in Lösung vorliegen, während üblicherweise die äquatorialen Carbonyl-Liganden (*trans*-ständig zum Ringsystem) bei tieferem Feld erscheinen ("trans-Effekt").

Das intensivste Signal liegt bei δ 162.3 ppm und wird auf Grund des Kern-Overhauser-Effekts den olefinischen Kohlenstoff-Atomen zugewiesen. Verglichen mit den Resonanzen im *p*-Chinon (Ketogruppen δ 187.0 ppm, olefinische C-Atome δ 136.4 ppm) sind sämtliche Ringatome des Ferra-Heterocyclus stark entschirmt.

TABELLE 8
IR-DATEN

Substanz	Wellenzahl (cm^{-1})	Phase
$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	2116 ^a 2059.5 ^a 2055 ^a 2032.5 ^a 1676 ^b	n-Hexan
$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [3]	2114 ^a 2057.5 ^a 2053.5 ^a 2031.5 ^a 1675 ^b	Hexan
$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	2121 ^a 2069 ^a 2040 ^a 2010 ^a 1658 ^b 1636 ^c	KBr

^a $\nu(\text{C}=\text{O})$, ^b $\nu(\text{C}=\text{O})$, ^c $\nu(\text{C}=\text{C})$.

TABELLE 9

¹H-NMR-DATEN

Substanz	Resonanz δ (ppm) ^a	Lösungsmittel	Temperatur
C ₄ H ₂ O ₂ Fe(CO) ₄	7.54 ^b	CDCl ₃	26° C
C ₄ H ₂ O ₂ Fe(CO) ₄ [13]	6.73	C ₆ D ₆	10° C

^a Bezogen auf TMS (δ 0 ppm). ^b Interner Standard TMS; Messfrequenz 60 MHz (Varian HA-60).

TABELLE 10

¹³C-NMR-DATEN

Substanz	Resonanz δ (ppm) ^a	Lösungsmittel	Temperatur
C ₄ H ₂ O ₂ Fe(CO) ₄	245.1 ^b 201.5 ^b 199.4 ^b 162.3 ^b	CDCl ₃	30° C

^a Bezogen auf TMS (δ 0 ppm). ^b Interner Standard CDCl₃ (δ 75.2 ppm); Messfrequenz 22.63 MHz (Bruker WH-90).

Dank

Für die Vermessung des Kristalls auf dem Einkristall-Diffraktometer danken wir Herrn Dr. J. Kopf. Weiterhin sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometers und dem Fond der Chemischen Industrie für Sachmittel gedankt.

Literatur

- 1 E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, Chem. Ber., 95 (1962) 1155.
- 2 J.R. Case, R. Clarkson, E.R.H. Jones und M.C. Whiting, Proc. Chem. Soc. (London), (1959) 150.
- 3 F.-W. Grewels, D. Schulz und E. Körner von Gustorf, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 341.
- 4 K. Hoffmann und J. Kopf, Universität Hamburg, 1972 (unveröff. Programm).
- 5 K. Hoffmann, Universität Hamburg, 1975 (unveröff. Programm).
- 6 J. Kopf, Universität Hamburg, 1973 (unveröff. Programm).
- 7 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, ORFLS3, A FORTRAN Crystallographic Least-squares Program, Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- 8 G. Huttner und S. Schelle, Universität München (unveröff. Programm).
- 9 U. Behrens und K. Hoffmann, Universität Hamburg, 1973 (unveröff. Programm).
- 10 C.K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge, 1965.
- 11 R.E. Marsh, E. Ubeu und H.E. Wilcox, Acta Crystallogr., 15 (1962) 35.
- 12 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 399.
- 13 U. Behrens, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 103.
- 14 F.A. Cotton und P. Lahnerta, Inorg. Chem., 14 (1975) 116.
- 15 G. Dettlaf und E. Weiss, Universität Hamburg, 1976 (unveröff. Ergebnisse).