

Journal of Organometallic Chemistry, 240 (1982) 289–297
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

**AKTIVIERUNG VON KOHLENDIOXID AN
ÜBERGANGSMETALLZENTREN: NICKELA(II)-HETEROCYCLEN
AUS KOHLENDIOXID UND AZAOLEFINEN AM
ELEKTRONENREICHEN NICKEL(0)-KOMPLEXRUMPF**

D. WALTHER *, E. DINJUS.

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, 69 Jena (D.D.R.)

J. SIELER, J. KAISER,

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, 7010 Leipzig (D.D.R.)

O. LINDQVIST und L. ANDERSON

*Institut für Anorganische Chemie, Chalmers Universität für Technologie und Universität Göteborg (Schwe-
den)*

(Eingegangen den 1. Juni 1982)

Summary

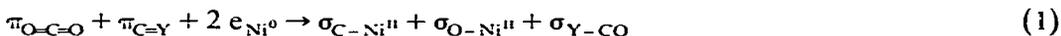
The oxidative coupling of carbon dioxide and azaolefins ($RCH=NR'$) at electron-rich nickel(0) centers (e.g. $bipyNi^0$ and $(TMED)Ni^0$) gives nickela(II) five-membered heterocycles with Ni–C and Ni–O σ -bonds. The crystal and molecular structure of a typical compound with $PhCH=NPh$ as an azaolefine and $(TMED)Ni$ as complex moiety has been determined (space group $Pna2_1$; cell data a 13.578, b 14.996, c 9.643 Å; $R = 0.038$ with 4 molecules in the unit cell). The structure was solved by the heavy atom technique. The planar metallacycles are the first complexes with carbaminic acid dianions as bidentate ligands. Some reactions of the complexes are described.

Zusammenfassung

Die oxydative Kopplung von Kohlendioxid und Azaolefinen ($RCH=NR'$) an elektronenreichen Nickel(0)-Zentren (z.B. $bipyNi^0$ und $(TMED)Ni^0$) ergibt Nickela(II)-Fünfring-Heterocyclen mit Ni–C- und Ni–O- σ -Bindungen. Die Kristall- und Molekularstruktur einer typischen Verbindung mit $PhCH=NPh$ als Azaolefin und $(TMED)Ni$ als Komplexrumpf wurde bestimmt (Raumgruppe: $Pna2_1$; Zelldaten: a 13.578, b 14.996, c 9.643 Å; $R = 0.038$; 4 Moleküle in der Elementarzelle). Die Struktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst. Die planaren Metallacyklen sind die ersten Komplexe mit Carbaminsäuredianionen als zweizähligen Liganden. Einige Reaktionen der Komplexe werden beschrieben.

Einleitung

Die oxydative Kopplung von Kohlendioxid mit einem zweiten ungesättigten Substrat zu Metallaheterocyclen war bis vor kurzem am Zentralatom Nickel(0) unbekannt. Erst in jüngster Zeit konnte gezeigt werden, dass Metallaringschlussreaktionen, die unter folgender Elektronenumordnung verlaufen:



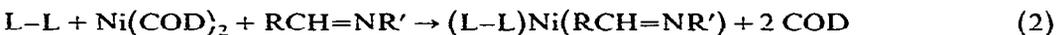
ein ganz allgemeines Reaktionsprinzip verkörpern, das es unter milden Bedingungen gestattet, eine Vielzahl von Nickela(II)-Heterocyclen aufzubauen. Das thermodynamisch stabile, kumulierte Dihetero-4 π -System CO₂ reagiert sowohl mit Oxaolefinen [1], (Y = O) Azaolefinen [2], (Y = NR'), 1-Azadienen [3] (Y = NR'), offenkettigen und cyclischen 1,3-Dienen (Y = C(R)C(R)=C(R)₂) [3,4], als auch mit Alkinen [5] am Nickel(0)-Komplexrumpf.

Voraussetzung sind bestimmte elektronische und Symmetrieverhältnisse am Zentralatom Nickel(0): Durch spezielle Chelatliganden L-L wird ein energetisch hoch liegendes HOMO des Komplexrumpfes (L-L)Ni⁰ erzeugt, an dem die Koppelungsreaktion leicht verlaufen kann. Der steuernde Einfluss von Liganden auf Rk. 1 wurde systematisch untersucht [6].

In Fortsetzung unserer Arbeiten soll über die Synthese und Reaktivität von Nickela-oxazol-Heterocyclen mit *N,N'*-Tetramethylethylendiamin (TMED) und 2,2'-Dipyridyl (bipy) berichtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines typischen Vertreters dieser Nickelaheterocyclen gibt Auskunft über Details der Bindung im Chelatring.

Synthesen

Lässt man auf ein Gemisch von Bis-cycloocta-1.5-dien-nickel(0) und bipy bzw. TMED in THF Azaolefine einwirken, so erfolgt in Abhängigkeit von der π -Acidität des Azaolefins in mehr oder weniger grossem Ausmass die Bildung von Azaolefinnickel(0)-Komplexen des Typs (L-L)Ni(RCH=NR'):



Wenn R und R' Phenylreste sind, lassen sich die entsprechenden Nickel(0)-Komplexe in Form grüner (L-L = dipy) oder roter (L-L = TMED) Kristalle isolieren. In ihnen dürfte, genau wie in vergleichbaren "Oxaolefinkomplexen" des Nickel(0) [7], eine "side on" Koordination vorliegen (Röntgenstrukturanalysen von (Cy₃P)₂Ni(PhCH=O) [8], (Et₃P)₂Ni(Ph₂C=O) [9]).

Beim Einleiten von Kohlendioxid in die Reaktionsmischung findet bereits bei 0°C eine Reaktion statt, die zu gelben oder roten Reaktionslösungen führt, aus denen in guten Ausbeuten (z.T. über 90% d.Th.) Nickela(II)-Fünfring-Heterocyclen isoliert werden können (Tab. 1). Die Substituenten am Azomethinstickstoff können in weiten Grenzen variiert werden; Verbindungen mit aromatischen oder sterisch wenig aufwendigen aliphatischen Substituenten reagieren mit vergleichbaren Geschwindigkeiten; Azaolefine mit sterisch anspruchsvollen Resten (z.B. mit der Cyclohexylgruppe) setzen sich sehr viel langsamer mit CO₂ um, doch wird auch in diesen Fällen nahezu quantitativ der Metallacyclus gebildet, wie Tab. 1 zeigt.

Die Reaktionsrichtung (N-C-Verknüpfung) der beiden ungesättigten Substrate)

TABELLE I

NICKELA(II)-HETEROCYCLLEN DES TYPS (L-L)Ni(CH(R)N(R')COO)

	L-L	R	R'	Farbe	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})^a$
I	TMED	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	gelbe Nadeln	1638
II	bipy	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	rote Kristalle	1641
III	TMED	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁	gelbe Nadeln	1618
IV	bipy	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁	braune Kristalle	1620
V	TMED	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	gelbe Nadeln	1615

^a Die IR-Messungen wurden in deuteriertem Nujol durchgeführt.

erweist sich also als invariant in Bezug auf die Änderungen elektronischer oder sterischer Eigenschaften von Substituenten am N-Atom der Azaolefingruppe. Der gleiche Befund ergibt sich bei Substituentenvariation am C-Atom der Azomethingruppe, sofern Aldimine eingesetzt werden. Geht man zu Ketiminen über, so erfolgt in den bisher untersuchten Fällen mit Ketiminen des Acetophenons keine oxydative Kopplung mit CO₂.

Vom mechanistischen Standpunkt sind wesentliche Teilschritte der Bildung der Nickela(II)-Heterocyclen geklärt: Der Angriff des CO₂ erfolgt in jedem Falle am Stickstoffatom der in koordinativer Wechselwirkung mit dem Zentralatom Nickel(0) stehenden Azomethingruppe. Isomere, die durch Attacke des CO₂ am Kohlenstoffatom der Azomethingruppe entstehen könnten, konnten nicht nachgewiesen werden, d.h. die für orbitalkontrollierte Kopplungsreaktionen ungesättigter Substrate an Metallzentren von Hoffmann aufgestellte Regel, wonach LUMO-LUMO-Wechselwirkungen der beiden Substrate die Richtung oxydativer Kopplungen bestimmen [10], gilt hier nicht. Offenbar wird der Verlauf der Kopplungsreaktion zwischen CO₂ und einem Cosubstrat durch einen starken Anteil an Ladungskontrolle mit bestimmt.

Kristall- und Molekülstruktur von I

Verbindung I weist alle typischen Eigenschaften der durch oxydative Kopplung aus CO₂ und Azaolefinen entstandenen Metallacyclen auf. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ist in Fig. 1 dargestellt; Fig. 2 enthält die Bezeichnungen der Atome.

Durch die Reaktion von CO₂ und Azaolefinen am elektronenreichen Nickel(0)-Komplexrumpf wird die zweifach deprotonierte Form von Carbaminsäuren aufgebaut und komplex-stabilisiert. Die planare Koordinationsgeometrie des Nickel(II)-Zentralatoms ist nur wenig tetraedrisch verzerrt. Die Ebenen mit den Atomen Ni(1), N(2), N(3) und Ni(1), C(1), O(1) bilden einen Torsionswinkel von 4.2°. Im Metallacyclus zeigt das Atom O(1) die grösste Abweichung von der Ebene (Fig. 3).

Auffällig sind die sehr unterschiedlichen Abstände zwischen den Atomen C(2)-N(1) und C(1)-N(1) (Tab. 4). Mit 1.464 Å entspricht letzterer einer Einfachbindung, während ersterer mit 1.364 Å deutlichen Doppelbindungscharakter trägt. Ursache dafür dürfte die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Ringstickstoffatom mit der nachbarständigen Carbonylgruppe sein (Grenzstruktur B in

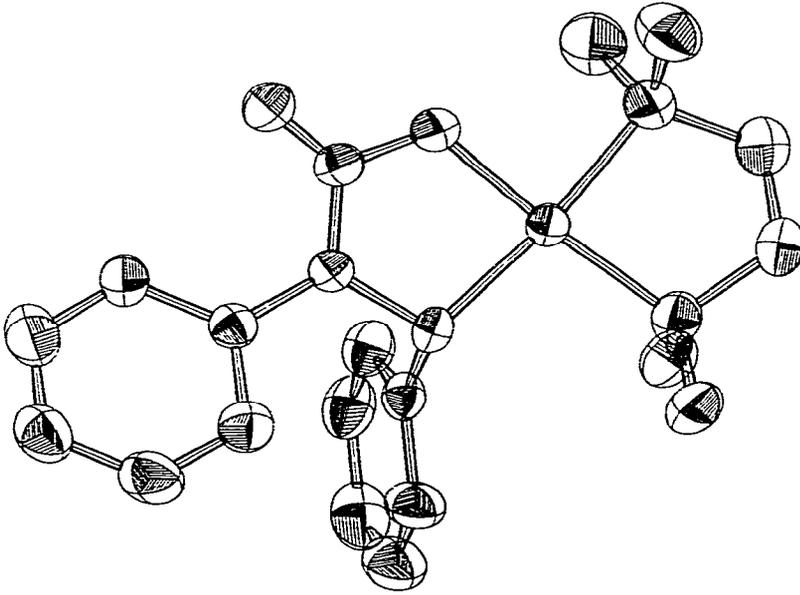


Fig. 1. Molekularstruktur von Verbindung I.

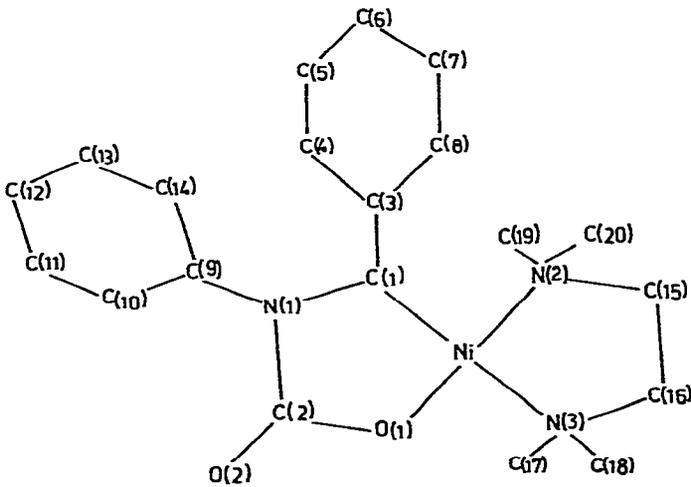


Fig. 2. Strukturprinzip und Bezeichnungen der Atome (Verbindung I).

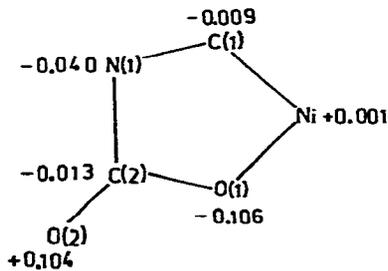


Fig. 3. Mittlere Abweichungen von der Least-squares Ebene des Metalla-Fünfringheterocycus (in Å).

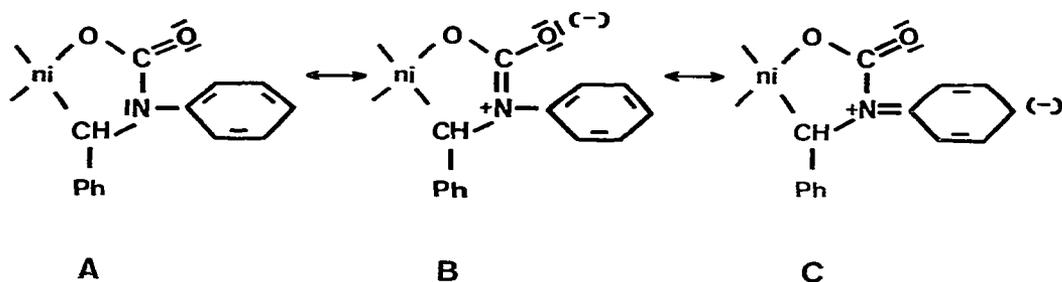


Fig. 4. Mesomere Grenzstrukturen für Verbindung I.

Fig. 4); ausserdem belegt der kurze Bindungsabstand zwischen diesem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom der *N*-Phenylgruppe, dass auch die Grenzstruktur C (Fig. 4) ein nicht zu vernachlässigendes Gewicht besitzt.

Der dadurch erzielte Energiegewinn ist eine Komponente zur zusätzlichen Stabilisierung des Chelatringes. Aus der Struktur von I ergibt sich, dass ein zweiter zusätzlicher Energiegewinn durch die Wechselwirkung des *ortho*-Wasserstoffatoms am Phenylsubstituenten von N(1) mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe resultiert: Die Ebene dieses Phenylringes (Fig. 1) bildet mit der Ebene des Chelatringes einen Winkel von nur 16.5° . Dadurch kommt ein relativ kurzer Abstand zwischen dem *ortho*-Wasserstoffatom H(10) und O(2) zustande, der beträchtlich unter der Summe der Van der Waals-Radien der beiden Atome liegt. Da die *N*-Phenylgruppe weitgehend in der Ebene des Chelatringes liegt, muss die nachbarständige C-Phenylgruppe aus sterischen Gründen stark aus dieser Ebene verdrillt sein (Fig. 1). Mit 1.938 \AA ist der Ni-C- σ -Bindungsabstand relativ kurz. Dieser Bindungsabstand liegt aber höher als im vergleichbaren Nickelheterocyclus mit Acetaldehyd als Heteroolefinkomponente [1]. Der Abstand zwischen dem Zentralatom und den beiden Donoratomen von TMED ist signifikant verschieden. Hier äussert sich ein auch in anderen Fällen beobachtbarer unterschiedlicher *trans*-Einfluss des Carboxylatliganden im Vergleich zur CHR-Gruppe.

Die IR-Spektren (Tab. 1) belegen, dass die CO-Valenzschwingungsbanden deutlich auf die Veränderungen im Carbaminsäure-Rest "reagieren". Verbindungen mit aliphatischen N-Substituenten absorbieren überdies bei geringeren Wellenzahlen als Komplexe mit aromatischen N-Gruppen. Dieser Unterschied lässt sich auf den zusätzlichen Anteil an mesomerer Grenzstruktur C zurückführen, die nur bei Verbindungen mit aromatischen N-Substituenten ausgebildet werden kann.

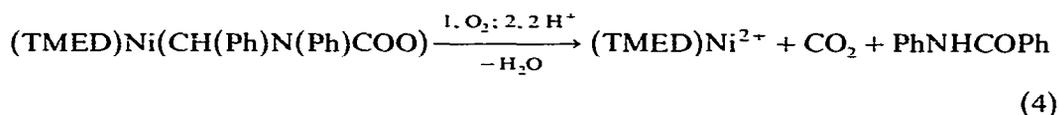
Reaktionen von I

Im festen Zustand sind alle Verbindungen der Tab. 1 thermisch stabil. Erst oberhalb von 120°C erfolgt Zersetzung. In Lösung findet bei Temperaturen von $50\text{--}60^\circ\text{C}$ die reduktive Entkopplung zu CO_2 und Azomethin statt, d.h. die Bindungsspaltung findet an einer Bindung mit ausgeprägtem Doppelbindungscharakter statt. In den Fällen, in denen das koordinierte Azomethin nicht weiterreagiert, das ist z.B. für das aus I entstandene *N,N'*-Tetramethylethylendiamin-benzylidenanilnickel(0) der Fall, werden beim Abkühlen unter CO_2 die Nickela(II)-Heterocyclen

zurückgebildet. Die Carboxylierungs-/Decarboxylierungsreaktion ist also in einigen Fällen reversibel und erfordert nur eine geringe Aktivierungsenergie:



Die Reaktion mit Sauerstoff erfolgt im festen Zustand nur langsam. Es werden grüne paramagnetische Komplexe gebildet, in denen die CH–Ni-Bindung offenbar angegriffen wurde. Bei der Protonolyse von I wird *N*-Phenylbenzamid in etwa 60%iger Ausbeute isoliert:



Ablösereaktionen des metallstabilisierten Gerüsts der zweifach deprotonierten Carbaminsäure (z.B. durch RCOX, RX, CO u.a.) führen zu interessanten organischen Folgeprodukten; die Anwendbarkeit dieser Reaktionen in der organischen Synthese wird zur Zeit untersucht.

Experimentelles

Synthese der Verbindungen I–V

0.01 Mol Ni(COD)₂ werden in 70 ml THF suspendiert. Nach der Zugabe von 0.01 Mol bipy oder 0.04 Mol TMED wird das Azomethin, gelöst in wenig THF bei Raumtemperatur zugetropft. Anschliessend wird die Reaktionslösung unter Rühren auf –10°C abgekühlt, und es wird CO₂ bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündiger Reaktionsdauer resultieren gelbe bis rote Lösungen, aus denen das Endprodukt zum Teil ausgefallen ist. Nach Stehen über Nacht wird die Lösung filtriert, der Niederschlag wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat kann durch Einengen des THF im Vakuum und Etherzugabe eine zweite Fraktion gewonnen werden.

Gesamtausbeute etwa 90% d.Th. Je nach Trockenbedingungen und -dauer kristallisieren die Verbindungen zum Teil mit THF als Kristallsolvens aus. (GLC-Bestimmung nach Protonolyse).

Analysendaten: Verbindung I: Gef.: N, 11.00; Ni, 14.25. C₂₀H₂₇N₃NiO₂ (Mol. gew. 400.2) ber.: N, 10.50; Ni, 14.67%.

Verbindung II: Gef.: N, 9.21; Ni, 13.30. C₂₄H₁₇N₃NiO₂ (Mol. gew. 438.1) ber.: N, 9.60; Ni, 13.40%.

Verbindung III: Gef.: N, 10.65; Ni, 14.80. C₁₇H₃₅N₃NiO₂ (Mol. gew. 384.2) ber.: N, 10.94; Ni, 15.28%.

Verbindung IV · THF: Gef.: N, 8.91; Ni, 12.38. C₂₅H₃₅N₃NiO₃ (Mol. gew. 484.26) ber.: N, 8.68; Ni, 12.88%.

Verbindung V · 0.5 THF: Gef.: N, 10.99; Ni, 14.60. C₁₈H₃₇N₃NiO_{2.5} (Mol. gew. 394.2) ber.: N, 10.66; Ni, 14.89%.

Die kristallographischen Parameter und Intensitäten von I wurden mit einem Syntex P2₁-Diffraktometer bestimmt (Mo-K_α Strahlung, λ 0.71069 Å; ω/2θ-scan-Technik). Es wurden 2394 Reflexe bis 2θ = 55° vermessen. Für die Strukturbestimmung wurden 1819 Reflexe mit I > 3σ(I) verwendet. Die Intensitäten wurden durch eine Profilanalyse nach Lehman-Larsen [11] berechnet und mit dem Lorentz- und

TABELLE 2
KRISTALLDATEN VON I

Summenformel (Molekülmasse)	NiN ₃ O ₂ C ₂₀ H ₂₇ (400.1)
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch <i>Pna</i> 2 ₁
Gitterkonstanten	<i>a</i> 13.578(3) Å <i>b</i> 14.966(4) Å <i>c</i> 9.643(2) Å
Zellvolumen	1963.5 Å ³
Dichte	<i>d</i> _{ber.} 1.35; <i>d</i> _{gem.} 1.34
Moleküle/Zelle	4
Absorptionskoeffizient	(Mo- <i>K</i> _α) 10.3 cm ⁻¹

Polarisationsfaktor korrigiert; eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht ($\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ 10.3 cm⁻¹).

Eine Patterson-Synthese liefert die Koordinaten des Ni-Atoms. Die anschließende Fourier-Synthese ergibt die höhere Symmetrie der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pnam*. Durch Lokalisierung der Phenylringe erhält man ein geeignetes Phasenmodell für die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe *Pna*2₁, die die Bestim-

TABELLE 3
ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni(1)	1439(1)	748(0)	2500(0)
O(1)	1692(3)	535(3)	4352(5)
O(2)	1230(4)	829(3)	6493(6)
N(1)	676(4)	1683(3)	4698(5)
N(2)	2366(4)	-263(4)	2044(6)
N(3)	1177(4)	848(4)	530(6)
C(1)	633(5)	1723(4)	3180(6)
C(2)	1207(5)	1005(4)	5279(7)
C(3)	1030(4)	2588(4)	2646(8)
C(4)	2020(5)	2797(5)	2874(7)
C(5)	2433(5)	3565(5)	2307(10)
C(6)	1855(7)	4152(5)	1546(10)
C(7)	886(7)	3954(5)	1324(10)
C(8)	459(6)	3180(5)	1878(8)
C(9)	115(4)	2288(4)	5515(6)
C(10)	403(5)	2511(5)	6847(8)
C(11)	-162(6)	3087(5)	7614(11)
C(12)	-1009(6)	3468(5)	7099(9)
C(13)	-1272(6)	3260(6)	5758(10)
C(14)	-722(5)	2689(5)	4949(8)
C(15)	1406(6)	-60(6)	-247(9)
C(16)	2386(7)	-378(7)	519(9)
C(17)	2014(6)	-1097(5)	2686(10)
C(18)	3367(5)	-55(5)	2581(13)
C(19)	156(6)	1053(6)	114(9)
C(20)	1844(5)	1536(5)	-134(8)

TABELLE 4

WICHTIGSTE INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in Å) UND WINKEL (in°) MIT STANDARD-ABWEICHUNGEN

Abstände		Winkel	
Ni(1)–O(1)	1.847(5)	O(1)–Ni(1)–C(1)	84.7(2)
Ni(1)–C(1)	1.938(6)	O(1)–Ni(1)–N(2)	88.0(2)
Ni(1)–N(2)	2.018(6)	N(2)–Ni(1)–N(3)	87.6(2)
Ni(1)–N(3)	1.938(6)	C(1)–Ni(1)–N(3)	99.8(2)
C(1)–N(1)	1.465(8)	Ni(1)–C(1)–N(1)	106.5(4)
C(1)–C(3)	1.495(8)	Ni(1)–C(1)–C(3)	109.3(4)
N(1)–C(2)	1.364(8)	C(3)–C(1)–N(1)	111.4(5)
N(1)–C(9)	1.422(8)	C(1)–N(1)–C(2)	117.5(5)
C(2)–O(1)	1.314(8)	C(1)–N(1)–C(9)	120.4(5)
C(2)–O(2)	1.200(8)	C(2)–N(1)–C(9)	121.9(5)
N(2)–C(16)	1.481(1)	N(1)–C(2)–O(2)	125.2(6)
N(2)–C(17)	1.47(1)	N(1)–C(2)–O(1)	112.6(5)
N(2)–C(18)	1.488(9)	O(1)–C(2)–O(2)	122.2(6)
C(16)–C(15)	1.51(1)	Ni(1)–N(2)–C(16)	108.3(5)
N(3)–C(15)	1.49(1)	C(17)–N(2)–C(18)	109.1(6)
N(3)–C(19)	1.48(1)	C(18)–N(2)–C(16)	110.7(6)
N(3)–C(20)	1.51(1)	N(2)–C(16)–C(15)	107.0(7)
C(3)–C(4)	1.397(9)	C(16)–C(15)–N(3)	119.3(6)
C(3)–C(8)	1.392(9)	C(15)–N(3)–Ni(1)	104.1(4)
C(4)–C(5)	1.39(1)	Ni(1)–N(3)–C(19)	117.1(5)
C(5)–C(6)	1.39(1)	C(19)–N(3)–C(20)	107.8(6)
C(6)–C(7)	1.37(1)		
C(7)–C(8)	1.40(1)		
C(9)–C(10)	1.38(1)		
C(9)–C(14)	1.40(1)		
C(10)–C(11)	1.37(1)		
C(11)–C(12)	1.38(1)		
C(12)–C(13)	1.38(1)		
C(13)–C(14)	1.38(1)		

mung der Lageparameter aller Nichtwasserstoffatome ermöglichte. Die Least-squares-Verfeinerung des Modells mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R -Wert von 0.068. Minimalisiert wurde die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Wichtungsschema $w = 1 / \{1 + [(|F_o| - P_2) / P_1]^2\}$ mit den Parametern $P_1 = 58.6$ und $P_2 = 29.3$. Nach 2 Zyklen anisotroper Verfeinerung erhielten wir einen R -Wert von 0.047. Eine Differenzsynthese ermöglichte die Lokalisierung aller Wasserstoffatome, deren Streubeitrag in die abschliessende Verfeinerung bei fixen Orts- und thermischen Parametern einging; der abschliessende R -Wert betrug 0.038. Die Kristalldaten sind in Tab. 2, die Ortsparameter in Tab. 3 angegeben, die intramolekularen Abstände in Tab. 4. Die Bezeichnung der Atome ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Alle Berechnungen erfolgten mit der NRC-Programmbibliothek [12].

Dank

Herrn Prof. E. Uhlig (Universität Jena, D.D.R.; Sektion Chemie) danken wir für die anregenden Diskussionen.

Literatur

- 1 J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golič, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organometal. Chem.*, 224 (1982) 81.
- 2 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 21 (1981) 416.
- 3 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser und R. Kirmse, V. Mikrosymposium über Element- und Organometallichemie, Bad Frankenhausen, 1981, Abstracts S. 14.
- 4 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228.
- 5 G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75.
- 6 D. Walther, E. Dinjus und V. Herzog, *Z. Chem.*, 22 (1982) 303.
- 7 D. Walther, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) 393; *Z. Chem.*, 15 (1975) 490.
- 8 J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther und E. Dinjus, *Acta Cryst.*, B, 38 (1982) 1584.
- 9 T.T. Tsou, J.C. Huffman und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2311.
- 10 A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1980) 2592.
- 11 M.S. Lehmann und F.K. Larsen, *Acta Cryst. B*, 33 (1974) 2418.
- 12 F.R. Ahmed, S.R. Hall, M.E. Pippy, C.P. Saunderson, NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa, 1966.