

DIE ERSTE FLUORMETHYLIDIN-VERBRÜCKTE MOLYBDÄN-CLUSTER- VERBINDUNG: DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON $[(C_5H_5)_3(CO)_6Mo_3(\mu_3-CF)]$

W. SCHULZE, H. HARTL und K. SEPPELT*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34-36,
 D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Juli 1986)

Summary

Treatment of $[Cp(CO)_3Mo]^-$ with $ClCOCF_2COCl$ gave $[Cp(CO)_3MoCOCF_2CO-Mo(CO)_3Cp]$ (**1**), which, by loss of CO gave $[Cp(CO)_3MoCOCF_2Mo(CO)_3Cp]$ (**2**). Further loss of CO moieties from **2** resulted in a mixture of different molybdenum complexes. The trinuclear complex $[Cp_3(CO)_6Mo_3(\mu_3-CF)]$ (**3**) was considered the most interesting one. The crystal structure of **3** is presented. The compound appears as two crystallographical independent molecules of identical structure, which crystallize in two enantiomeric forms.

Zusammenfassung

Reaktion von $[Cp(CO)_3Mo]^-$ mit $ClCOCF_2COCl$ ergibt $[Cp(CO)_3MoCOCF_2CO-Mo(CO)_3Cp]$ (**1**). **1** spaltet CO ab unter Bildung von $[Cp(CO)_3MoCOCF_2Mo(CO)_3Cp]$ (**2**). Erzwingt man weitere Abspaltung von CO aus **2** erhält man eine Mischung verschiedener Molybdän-Komplexe, darunter den besonders interessanten, dreikernigen Komplex $[Cp_3(CO)_6Mo_3(\mu_3-CF)]$ (**3**). Die Kristallstruktur von **3** wird beschrieben. Die Verbindung besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen gleicher Struktur, die in zwei enantiomeren Formen kristallisieren.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von Difluormethylenverbrückten zweikernigen Metallcarbonylkomplexen [1] ausgehend von Difluormalonyl-bis-(metallcarbonyl)komplexen (Metall = Mn, Co). Die stufenweise CO-Extrusion dieser Spezies führt über die zweikernigen Difluoracetyl-metallcarbonylkomplexe $[(CO)_nM(\mu_2-CF_2CO)M(CO)_n]$ M = Mn, Co) und deren thermische bzw. photo-

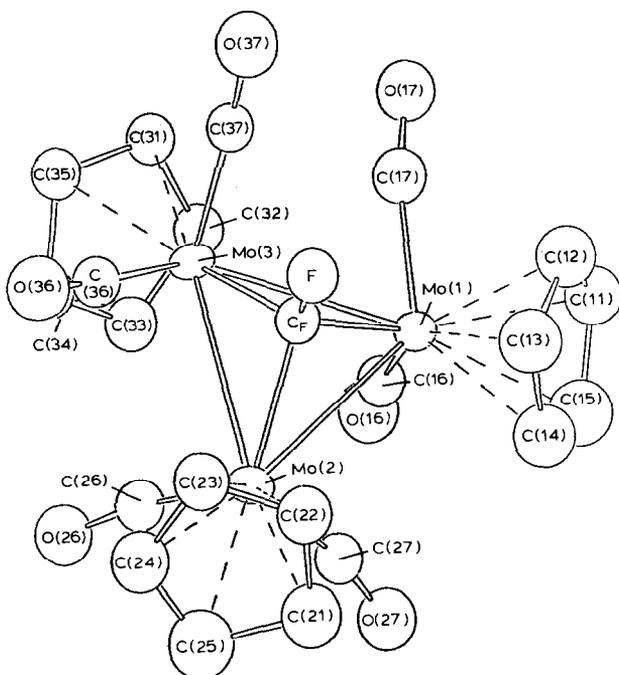


Fig. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}_5(\text{CO})_6\text{Mo}_3(\mu_3\text{-CF})]$ (**3**). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Die Verbindung tritt in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen auf. Deren Bindungsabstände und -winkel stimmen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen überein.

$(\text{CO})_3]_2$ und der monomeren fluorierten Verbindung $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCF}_3$ den dreikernigen fluormethylidin verbrückten Mo-Cluster $[(\text{C}_5\text{H}_5)_5(\text{CO})_6\text{Mo}_3(\mu_3\text{-CF})]$ (**3**). Fluormethylidin verbrückte Mo-Cluster sind bislang unbekannt; einzige Vertreter solcher fluormethylidin-verbrückten homonuklearen Metallcluster sind bislang an Cobalt [2] und Eisensystemen [3] beschrieben worden.

Verbindung **3** lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch präparative Dünnschichtchromatographie (exp. Teil) abtrennen. Die Fluorresonanz der Fluormethylidengruppe zeigt bei δ 36.1 ppm eine für CF-Verbindungen ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung, bedingt durch den Einfluss des Metallgerüsts auf die CF-Bindung. Das Massenspektrum von **3** zeigt für das Molekülfragment ($M^+ - 3\text{CO}$) im Massenzahlenbereich 586–609 insgesamt 24 Linien. Die Intensität dieser Isotopenverteilung ist in Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum für das Molekülfragment $[\text{Cp}_3(\text{CO})_3\text{Mo}_3(\text{CF})]$.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** bereitete Probleme. Die nadelförmigen, braunen Kristalle zeigten in unterschiedlichem Ausmass diffuse Reflexe, die auf eindimensionale Lagefehlordnung in Richtung der C-Achse hinweisen. Für die Intensitätsmessungen wurde der Kristall gewählt, der den geringsten Anteil an diffusen Reflexen zeigte. Die diffusen Reflexe liefern wegen der ungenauen Untergrundbestimmung verfälschte Intensitätswerte zahlreicher Reflexe, was nur zum Teil berücksichtigt werden konnte (s. exp. Teil). Demzufolge ist die Genauigkeit der Struktur nicht besonders hoch ($R = 0.094$). **3** tritt in zwei kristallographisch

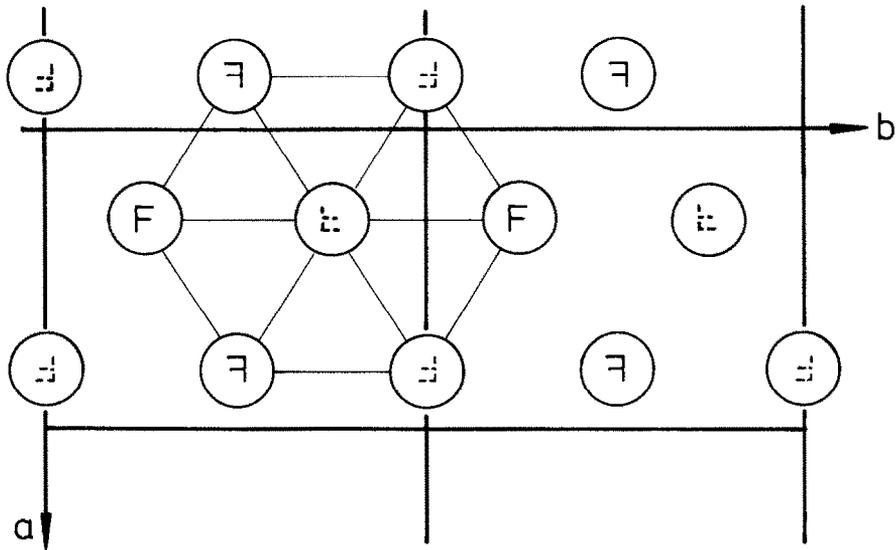


Fig. 2. Schematische Darstellung einer Schicht der Kristallstruktur von $[\text{Cp}_3(\text{CO})_6\text{Mo}_3(\mu_3\text{-CF})]$ parallel zu ab , $z \approx 1/4$. Die Lage und Chiralität der Moleküle sind durch verschiedene Symbole dargestellt: (a) \oplus : Die (CF)-Gruppe der $\text{Mo}(\text{CF})$ -Pyramide zeigt nach oben, (b) \ominus (CF)-Gruppe nach unten. \otimes und \odot sind die jeweiligen Spiegelbildisomeren zu a und b . Der Schwerpunkt von Molekül I befindet sich bei $y \approx 1/4, 3/4, \dots$, der von Molekül II bei $y \approx 0, 1/2, \dots$. Die darunter- bzw. darüberliegenden Schichten sind um $x \approx 0.1$ bzw. $x \approx -0.1$ versetzt angeordnet.

unabhängigen Molekülarten im Gitter auf. Beide Molekülsorten haben ein pyramidales $\text{Mo}_3(\text{CF})$ -Molekülgerüst, siehe Fig. 1 und Fig. 2 und gleichen sich auch sonst hinsichtlich ihrer Abstände und Winkel innerhalb der Fehlergrenzen vollständig. Wegen der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der $\text{Cp}(\text{CO})_2$ Liganden an den einzelnen Molybdänatomen gibt es von jeder der beiden Molekülarten je zwei chirale Formen, so dass vier verschiedene Moleküle im Kristall gefunden werden.

Die Molekülschwerpunkte sind in der Art von dichtesten Kugelpackungen zu hexagonalen Schichten parallel zur ab Fläche in $z = 1/4, 3/4, 5/4, \dots$ angeordnet. Pro Schicht ist die Hälfte der Moleküle von jedem Enantiomertyp, dabei je die Hälfte der Moleküle mit der CF-Gruppe nach oben bzw. unten, siehe Fig. 2. Die Stapelung der pseudo-hexagonalen Schichten erfolgt auf Lücke ähnlich einer kubisch dichtesten Kugelpackung, allerdings ist die Verschiebung der Schichten in x -Richtung nur ≈ 0.1 anstelle von 0.165 in der echten kubisch dichtesten Kugelpackung.

Die vorher beschriebenen diffusen Beugungserscheinungen rühren sicher von Stapelfehlern der verschiedenen chiralen Moleküle her. Deshalb auch ist das Ausmass der Fehlordnung durch die Kristallisationsbedingungen beeinflussbar und von Kristall zu Kristall unterschiedlich. Auf eine genauere Analyse der möglichen Fehlordnungen wurde verzichtet.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Argonatmosphäre durchgeführt. THF bzw. Ether als Lösungsmittel wurden über Na-Staub

getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Darstellung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift [4].

Geräte: FX 90Q Multikernresonanzgerät der Firma JEOL, 90 MHz für Protonen, Perkin-Elmer 457 IR Spektrometer, Varian MAT 74 Massenspektrometer, 80 eV.

Darstellung von μ -Difluormalonyl-bis(cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdän) (1)

2 mmol $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$, gelöst in 80 ml abs. THF werden auf -50°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird über ein Septum 1 mmol (176 mg) Difluormalonyldichlorid eingespritzt. Die Reaktionslösung wird unter magnetischem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die anfangs blassgelbe Lösung verfärbt sich gelb-grün; es bildet sich ein heller Niederschlag von NaCl. Die Reaktionslösung wird am Ölpumpenvakuum vom THF befreit; der zurückbleibende Feststoff wird in wenig Methylchlorid aufgenommen und mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser 4 cm, Länge 50 cm; Silicagel Merck 0.063–0.20; Elutionsmittel CH_2Cl_2 /Hexan 2/1) aufgetrennt. Verbindung **1** wird als 2. Zone mit gelb-grüner Farbe eluiert. **1** wird aus einer Mischung von CH_2Cl_2 /Pentan bei -30°C auskristallisiert. Ausbeute 465 mg ($\approx 70\%$). Die gelb-grünen Kristalle sind luft- und lichtempfindlich. Fp: 110°C (dec.) IR: CO Schwingungen (CH_2Cl_2 -Lösung) bei 2039vs, 1955vs und 1633 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: (CD_2Cl_2 -Lösung, TMS ext.): δ 5.6 ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 Lösung, CFCl_3 ext.): δ -91.3 ppm. Elementaranalyse: Gef.: C, 38.9; H, 1.8; F, 6.9. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{F}_2\text{Mo}$ ber.: C, 38.3; H, 1.7; F, 6.4%.

Darstellung von μ -Fluormethylidin-tris(cyclopentadienyl-dicarbonylmolybdän) (3)

55 mg **1** werden unter Inertgas in 120 ml abs. Ether in einer Photolyseumlaufapparatur gelöst und mit einer Phillips Tauchlampe HPK 125 W so lange bestrahlt, bis im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum der Reaktionslösung das Singulett bei δ -33.8 ppm für die Difluoracetyl-Verbindung **2** verschwunden ist (ca. 20 min). Die anfangs gelbliche Reaktionslösung verfärbt sich während der Bestrahlung nach braun-schwarz. Nach Abziehen des Ethers im Hochvakuum verbleibt ein schwarzer Feststoff. Dieser Feststoff wird mit CH_2Cl_2 extrahiert; Verbindung **3** lässt sich aus dem CH_2Cl_2 -Extrakt durch präparative Dünnschichtchromatographie (Aluminiumoxid Typ T, Merck; Schichtdicke 1.5 mm; Laufmittel CH_2Cl_2 /Pentan 1/1) als 3. Zone abtrennen. **3** kristallisiert beim Abkühlen aus CH_2Cl_2 /Pentan Lösung in schwarz-braunen Kristallen. Ausbeute 6.5 mg (19%) bezogen auf **1**. Fp 200°C . Die Verbindung ist luft- und lichtstabil. IR: CO Schwingungen bei 1998s, 1942vs, 1882s, 1816 cm^{-1} in CH_2Cl_2 Lösung bzw. bei 1998vs, 1952s, 1940vs, 1933vs, 1878vs, 1858vs, 1814m und 1795 vs cm^{-1} (KBr Pressling). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 Lösung, TMS ext.): δ 5.6 ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 Lösung, CFCl_3 ext.): δ 36.1 ppm.

Röntgenstrukturaufklärung von 3. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem STOE Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung) an einem unregelmässig geformten, länglichen Kristall (aus CH_2Cl_2 Pentan) von ca. 0.3 mm Länge, der wegen seines relativ geringen Anteils diffuser Reflexe auf den Weissenbergaufnahmen ausgewählt worden war.

Raumgruppe $P2_1/c$ (monoklin), a 15.45(1), b 19.82(1), c 15.64(1) Å, β 115.84(5)°, V 4311.2 Å³, d_{ber} 2.10 g cm⁻³, Z = 8.

Im Beugungswinkelbereich $4.1^\circ < 2\theta < 50^\circ$ wurden die Intensitäten von 7880 kristallographisch unabhängigen Reflexen vermessen, 1354 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als unbeobachtet eingestuft. Die Strukturaufklärung erfolgte durch direkte

TABELLE 1

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN UND MITTLERE TEMPERATURFAKTOREN (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äqu}} (\times 100 \text{ \AA}^2)^a$
<i>Molekül I</i>				
Mo(1)	0.46239(9)	0.15169(6)	0.2232(1)	3.3
Mo(2)	0.61212(8)	0.26173(6)	0.29220(9)	2.9
Mo(3)	0.40053(8)	0.29721(7)	0.21029(9)	3.1
C _F	0.494(1)	0.2322(8)	0.318(2)	2.9
F	0.5011(7)	0.2258(5)	0.4094(7)	4.6
C(11)	0.437(2)	0.038(1)	0.212(2)	6.1
C(12)	0.437(2)	0.059(1)	0.299(2)	6.4
C(13)	0.587(2)	0.074(1)	0.314(3)	8.0
C(14)	0.532(2)	0.082(1)	0.360(2)	5.9
C(15)	0.529(2)	0.0494(9)	0.219(3)	7.2
C(16)	0.444(2)	0.170(1)	0.091(2)	4.7
O(16)	0.436(1)	0.1751(9)	0.016(1)	6.5
C(17)	0.320(2)	0.1598(9)	0.172(2)	5.1
O(17)	0.2369(8)	0.1547(7)	0.139(2)	5.9
C(21)	0.764(2)	0.227(2)	0.407(2)	5.3
C(22)	0.705(2)	0.236(2)	0.454(2)	5.2
C(23)	0.679(2)	0.304(2)	0.449(2)	4.9
C(24)	0.721(2)	0.339(2)	0.395(2)	5.6
C(25)	0.772(2)	0.293(2)	0.374(2)	6.5
C(26)	0.585(2)	0.3280(9)	0.193(2)	4.3
O(26)	0.585(1)	0.3724(9)	0.143(2)	8.8
C(27)	0.631(2)	0.1994(9)	0.205(2)	4.1
O(27)	0.6579(9)	0.1673(8)	0.161(2)	6.6
C(31)	0.248(2)	0.321(1)	0.087(2)	4.3
C(32)	0.301(2)	0.288(1)	0.044(2)	4.4
C(33)	0.381(2)	0.329(1)	0.056(2)	4.8
C(34)	0.377(2)	0.387(1)	0.107(2)	5.1
C(35)	0.295(2)	0.382(1)	0.128(2)	5.4
C(36)	0.465(2)	0.3637(9)	0.316(2)	3.8
O(36)	0.4945(9)	0.4037(7)	0.373(1)	5.4
C(37)	0.326(1)	0.2730(8)	0.282(2)	3.5
O(37)	0.2809(8)	0.2625(7)	0.322(1)	5.7
<i>Molekül II</i>				
Mo(1)	0.90965(8)	0.45166(6)	0.22276(9)	2.9
Mo(2)	1.12172(8)	0.48334(7)	0.30159(9)	2.9
Mo(3)	0.97466(9)	0.59524(6)	0.2257(1)	3.3
C _F	1.006(2)	0.5177(9)	0.326(2)	3.6
F	1.0120(7)	0.5291(5)	0.4178(7)	4.7
C(11)	0.757(2)	0.4274(9)	0.101(2)	3.9
C(12)	0.801(2)	0.367(1)	0.146(2)	5.0
C(13)	0.884(2)	0.357(1)	0.128(2)	4.4
C(14)	0.889(2)	0.411(1)	0.071(2)	4.5
C(15)	0.811(2)	0.4565(9)	0.054(2)	3.8
C(16)	0.837(2)	0.4801(9)	0.293(2)	3.7
O(16)	0.791(1)	0.4917(8)	0.331(2)	7.3
C(17)	0.969(2)	0.3885(9)	0.332(2)	4.0
O(17)	0.999(1)	0.3507(7)	0.392(2)	5.9
C(21)	1.281(2)	0.448(2)	0.384(2)	6.7
C(22)	1.228(2)	0.411(2)	0.416(2)	5.4
C(23)	1.188(2)	0.452(1)	0.462(2)	4.6

TABELLE 1 (Fortsetzung)

C(24)	1.217(2)	0.517(1)	0.459(2)	4.7
C(25)	1.275(2)	0.517(2)	0.413(2)	5.7
C(26)	1.093(2)	0.4093(9)	0.211(2)	4.2
O(26)	1.0941(9)	0.3600(7)	0.171(2)	5.8
C(27)	1.141(1)	0.539(1)	0.209(2)	4.1
O(27)	1.1698(9)	0.5688(8)	0.162(2)	6.6
C(31)	0.954(2)	0.692(1)	0.298(2)	6.2
C(32)	1.047(2)	0.670(1)	0.359(2)	5.7
C(33)	1.100(2)	0.6727(9)	0.309(2)	7.0
C(34)	1.040(2)	0.698(1)	0.213(3)	7.4
C(35)	0.947(2)	0.709(1)	0.208(2)	6.1
C(36)	0.955(2)	0.572(1)	0.094(2)	4.2
O(36)	0.943(1)	0.5636(9)	0.018(1)	6.5
C(37)	0.832(2)	0.5895(9)	0.175(2)	5.1
O(37)	0.7502(8)	0.5956(7)	0.143(2)	5.7

$${}^a U_{\text{äqu}} = 1/3 \sum (U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

TABELLE 2. BINDUNGSABSTÄNDE (Å)

	Molekül I	Molekül II
Mo(1)–Mo(2)		
Mo(1)–Mo(3)		
Mo(2)–Mo(3)		
Mo(1)–Cf	2.08(2)	2.10(2)
Mo(1)–C(11)	2.28(2)	2.28(2)
Mo(1)–C(12)	2.31(3)	2.31(3)
Mo(1)–C(13)	2.39(2)	2.40(2)
Mo(1)–C(14)	2.38(2)	2.37(2)
Mo(1)–C(15)	2.29(2)	2.33(2)
Mo(1)–C(16)	1.99(2)	2.00(2)
Mo(1)–C(12)	1.99(2)	2.00(2)
C _F –F	1.39(2)	1.41(2)
C(16)–O(16)	1.14(3)	1.14(4)
C(17)–O(17)	1.16(2)	1.14(2)
Mo(2)–C _F	2.12(2)	2.10(2)
Mo(2)–C(21)	2.35(2)	2.34(2)
Mo(2)–C(22)	2.36(2)	2.35(2)
Mo(2)–C(23)	2.36(2)	2.34(2)
Mo(2)–C(24)	2.32(2)	2.33(2)
Mo(2)–C(25)	2.32(2)	2.33(2)
Mo(2)–C(26)	1.93(2)	1.95(2)
Mo(2)–C(27)	1.95(2)	1.95(2)
C(26)–O(26)	1.18(3)	1.17(3)
C(27)–O(27)	1.15(3)	1.17(3)
C _p –Mo(2):		
C(21)–C(22)	1.40(4)	1.38(4)
C(22)–C(23)	1.39(3)	1.37(3)
C(23)–C(24)	1.45(4)	1.40(3)
C(24)–C(25)	1.35(4)	1.33(4)
C(25)–C(21)	1.43(4)	1.46(4)
C _p –Mo(3):		
C(31)–C(32)	1.43(3)	1.44(3)
C(32)–C(33)	1.41(3)	1.44(3)
C(33)–C(34)	1.43(3)	1.41(3)
C(34)–C(35)	1.45(4)	1.43(3)
C(35)–C(31)	1.41(3)	1.41(3)

TABELLE 3
BINDUNGSWINKEL (°)

	Molekül I	Molekül II
Mo(1)-C _F -Mo(2)	91.7(7)	92.2(8)
Mo(1)-C _F -Mo(3)	92.0(5)	91.4(6)
Mo(2)-C _F -Mo(3)	91.6(6)	91.8(7)
F-C _F -Mo(1)	123.3(9)	122.3(10)
F-C _F -Mo(2)	122.0(8)	123.7(9)
F-C _F -Mo(3)	126.6(10)	125.9(12)
Mo(1)-C(16)-O(16)	174(2)	174(2)
Mo(1)-C(17)-O(17)	170(2)	170(2)
Mo(2)-C(26)-O(26)	168(2)	166(2)
Mo(2)-C(27)-O(27)	168(2)	168(2)
Mo(3)-C(36)-O(36)	175(2)	176(2)
Mo(3)-C(37)-O(37)	176(2)	174(2)
C(16)-Mo(1)-C(17)	86.2(8)	86.2(8)
C(26)-Mo(2)-C(27)	85.2(8)	86.9(8)
C(36)-Mo(3)-C(37)	83.8(8)	82.2(8)
C _F -Mo(1)-C(16)	118.6(7)	118.7(7)
C _F -Mo(1)-C(17)	95.7(7)	96.3(7)
C _F -Mo(2)-C(26)	116.0(7)	115.8(7)
C _F -Mo(2)-C(27)	111.1(7)	112.0(7)
C _F -Mo(3)-C(36)	79.9(6)	79.9(6)
C _F -Mo(3)-C(37)	76.3(6)	77.3(7)
	Molekül I	Molekül II
Cp(1)	107.0-109.9	106.4-109.4
Cp(2)	104.5-112.2	106.5-109.8
Cp(3)	106.4-109.0	105.8-115.0

Standardabweichung: $\pm 2^\circ$
Winkelsumme in allen 6 Cp-Ringen $540 \pm 0.1^\circ$

Methoden (MULTAN), Differenzfourier-Synthesen und kleinste Quadrateverfeinerung (Minimalisierung von $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ mit Einheitsgewichten, anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ausser H).

Der relativ schlechte *R*-Wert ist zweifellos auf die Verfälschung des Untergrundes durch die diffusen Reflexe bei den Intensitätsmessungen zurückzuführen. Dadurch kommt es zu verfälschten Untergrundmessungen, die wiederum zu verfälschten Intensitätswerten führen. 26 der am stärksten betroffenen Reflexe wurden deshalb nicht bei der Verfeinerung der Struktur berücksichtigt. Die Ursache für die diffuse Beugung dürfte auf eine Fehlordnung (Stapelfehler der Moleküle) zurückzuführen sein. Wegen der schwer beschreibbaren, unregelmässigen Kristallform und des kleinen Absorptionskoeffizienten (μ 17.45 cm⁻¹) wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die fraktionellen Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52126 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Schulze, H. Hartl und K. Seppelt, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 185.
- 2 W.T. Deut, L.A. Duncanson, R.C. Guy, H.W. Reed und B.L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1961) 169.
- 3 D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 115.
- 4 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.