

Die Struktur des η^1, η^2 -CS₂-verbrückten Komplexes η^5 -C₅H₅(CO)₃Mo(μ - η^1, η^2 -CS₂)Mo(CO)₂- η^5 -C₅H₅ *

W. Deutsch, A. Gieren, C. Ruiz-Perez und K.E. Schwarzahns*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52A,
 A-6020 Innsbruck (Oesterreich)*

(Eingegangen am 12. April 1988)

Abstract

The compound η^5 -C₅H₅(CO)₃Mo(μ - η^1, η^2 -CS₂)Mo(CO)₂- η^5 -C₅H₅ was characterized by X-ray structure analysis as dinuclear η^1, η^2 -CS₂ bridged Mo complex with an η^5 -C₅H₅(CO)₂Mo group bonded side-on to a C=S bond of the CS₂ moiety and an η^5 -C₅H₅(CO)₃Mo group attached end-on to the second sulfur of the bridging CS₂. This result is in contrast to the structure of η^5 -C₅H₅(CO)₃Mo–Mo(CO)₂(η^2 -CS₂)- η^5 -C₅H₅ suggested by another group. In accord with other η^1, η^2 -CS₂ bridged complexes both the CS bonds are elongated with respect to free CS₂.

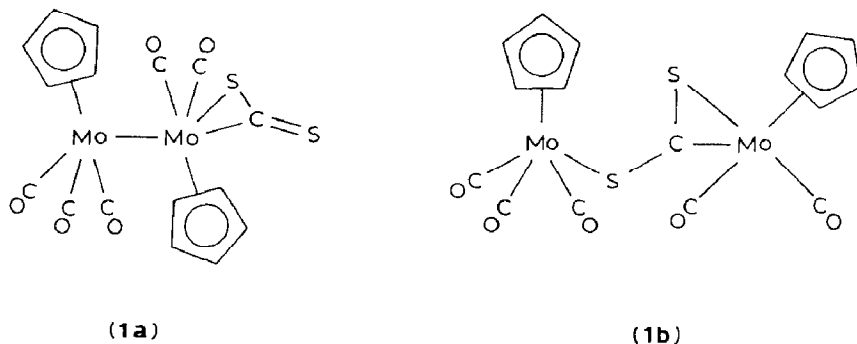
Zusammenfassung

Die Verbindung η^5 -C₅H₅(CO)₃Mo(μ - η^1, η^2 -CS₂)Mo(CO)₂- η^5 -C₅H₅ wird als dinuklearer η^1, η^2 -CS₂-verbrückter Mo-Komplex charakterisiert, in dem eine η^5 -C₅H₅(CO)₂Mo-Gruppierung side-on an eine C=S-Bindung der CS₂-Einheit und eine η^5 -C₅H₅(CO)₃Mo-Gruppierung end-on an den zweiten Schwefel des verbrückenden CS₂ bindet. In Übereinstimmung mit anderen η^1, η^2 -CS₂-verbrückten Komplexen sind im Vergleich mit freiem CS₂ beide C–S-Bindungen verlängert.

Einleitung

Die Darstellung zweikerniger Molybdänkomplexe des Typs C₅R₅(CO)₃Mo–Mo(CO)₂(η^2 -CS₂)C₅R₅ (R = H (**1**) und R = CH₃ (**2**)) mit einem nicht verbrückenden, terminalen η^2 -CS₂-Liganden wurde von Brunner et al. [1] beschrieben. Wir haben von **1**, welches wir über eine neue Darstellungsmethode in guten Ausbeuten erhalten haben, eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Identität der Verbindung mit

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.



der in der Literatur beschrieben wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-Spektrum und H^1 -NMR-Spektrum überprüft.

Auf Grund der Röntgenstrukturanalyse kommt der Verbindung **1** nicht die in der Literatur vorgeschlagene Struktur **1a**, sondern die Struktur **1b** zu, in der über eine CS_2 -Gruppe eine $C_2H_5(CO)_3Mo$ - und eine $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Einheit end-on bzw. side-on verbrückt sind.

Ergebnisse und Diskussion

Die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **1** ist in den Fig. 1–3 dargestellt. Eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln ist in Tab. 1 zusammengefaßt. In der Literatur [2–5] sind bereits einige Röntgenstrukturanalysen homo- und heteronuklearer zweikerniger Übergangsmetallkomplexe mit CS_2 als η^1, η^2 -Brückenligand beschrieben. Bei **1** handelt es sich um den ersten röntgenographisch untersuchten Mo-Komplex mit einer η^1, η^2 - CS_2 -Brücke.

Die $Mo-\eta^1, \eta^2-CS_2-Mo$ -Gruppierung ist annähernd eben. Da das Molekül an S(1) gewinkelt ist, muß zwischen einer *E*- und einer *Z*-Form unterschieden werden. Wie in allen bisher röntgenographisch untersuchten einfach verbrückten $\mu-\eta^1, \eta^2-CS_2$ -Komplexen liegt auch bei **1** eine *E*-Form vor (Mo(1) und Mo(2) *E* bezogen auf die

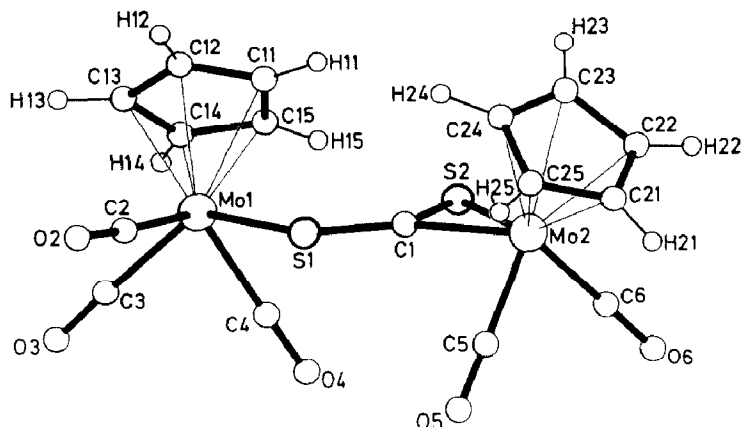


Fig. 1. Molekülstruktur von $\eta^5-C_5H_5(CO)_3Mo(\mu-\eta^1, \eta^2-CS_2)Mo(CO)_2-\eta^5-C_5H_5$ (**1**).

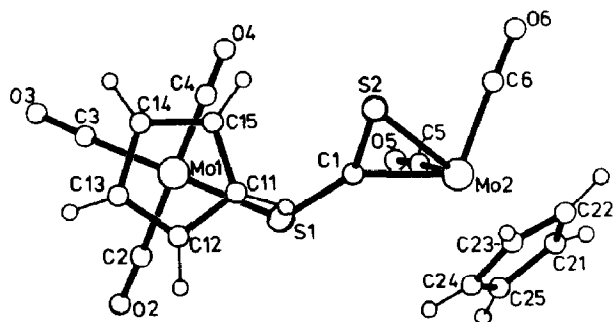


Fig. 2. Projektion der Molekülstruktur von **1** auf die Ebene des Cyclopentadienylringes der $C_5H_5Mo(CO)_3$ -Gruppe.

S(1)–C(1)-Bindung). In Tab. 2 sind charakteristische Bindungsparameter für die strukturchemisch bekannten η^1, η^2 -CS₂-verbrückten Übergangsmetallkomplexe zusammengestellt.

Wir finden für die S–C-Bindungen im Brücken-CS₂ einen Abstand von 1.665(14) Å bei der side-on metallgebundenen Bindung und für die S–C-Bindung des end-on gebundenen Schwefels eine geringfügig kleinere Bindungslänge von 1.646(13) Å. Beide Bindungen sind deutlich länger als die S=C-Bindungen im freien Schwefelkohlenstoff (1.559(3) Å) [6,7]: Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen unterscheiden sich die von uns gefundenen Werte nicht von denen der Vergleichsverbindungen in Tab. 2, obwohl unterschiedliche Übergangsmetalle vorliegen. Die S–C-Bindungen sind zwar annähernd gleich lang, die side-on gebundene scheint jedoch grundsätzlich die etwas längere zu sein.

Die S–C–S-Gruppe ist gewinkelt. Der S–C–S-Winkel ist zwischen den Vergleichsstrukturen kaum unterschiedlich (133.3–139.7°). Die beiden restlichen Winkel am verzerrt trigonal-planar koordinierten C der CS₂-Einheit (Winkelsumme 360°) variieren etwas stärker (M(2)–C(1)–S(1): 137.9–147.3° bzw. M(2)–C(1)–S(2):

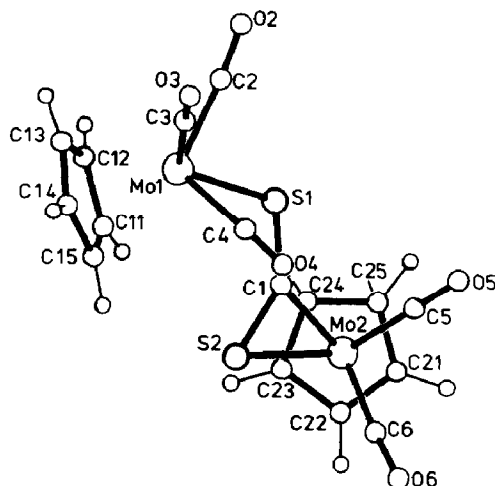


Fig. 3. Projektion der Molekülstruktur von **1** auf die Ebene des Cyclopentadienylringes der $C_5H_5Mo(CO)_2$ -Gruppe.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CS}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (**1**)

Mo(1)–S(1)	2.522(3)	S(1)–C(1)	1.646(13)
Mo(2)–S(2)	2.551(5)	S(2)–C(1)	1.665(14)
Mo(1)–C(2)	1.993(14)	C(2)–O(2)	1.158(17)
Mo(1)–C(3)	2.011(16)	C(3)–O(3)	1.131(18)
Mo(1)–C(4)	2.010(14)	C(4)–O(4)	1.136(17)
Mo(2)–C(1)	2.095(13)		
Mo(2)–C(5)	1.937(14)	C(5)–O(5)	1.149(17)
Mo(2)–C(6)	1.960(17)	C(6)–O(6)	1.151(21)
Mo(1)–C(11)	2.351(14)	Mo(2)–C(21)	2.307(18)
Mo(1)–C(12)	2.336(15)	Mo(2)–C(22)	2.313(17)
Mo(1)–C(13)	2.301(14)	Mo(2)–C(23)	2.364(18)
Mo(1)–C(14)	2.315(14)	Mo(2)–C(24)	2.330(18)
Mo(1)–C(15)	2.343(16)	Mo(2)–C(25)	2.345(17)
C(11)–C(12)	1.386(22)	C(21)–C(22)	1.347(26)
C(11)–C(15)	1.405(23)	C(21)–C(25)	1.366(28)
C(12)–C(13)	1.405(20)	C(22)–C(23)	1.424(27)
C(13)–C(14)	1.451(21)	C(23)–C(24)	1.384(27)
C(14)–C(15)	1.384(22)	C(24)–C(25)	1.400(26)
S(1)–Mo(1)–C(2)	74.8(4)	C(2)–Mo(1)–C(3)	78.3(6)
S(1)–Mo(1)–C(3)	128.6(4)	C(2)–Mo(1)–C(4)	112.2(5)
S(1)–Mo(1)–C(4)	74.4(4)	C(3)–Mo(1)–C(4)	76.6(5)
S(2)–Mo(2)–C(1)	40.5(4)	C(1)–Mo(2)–C(5)	81.3(6)
S(2)–Mo(2)–C(5)	105.0(4)	C(1)–Mo(2)–C(6)	113.0(6)
S(2)–Mo(2)–C(6)	85.5(5)	C(5)–Mo(2)–C(6)	79.2(6)
Mo(1)–S(1)–C(1)	113.0(5)	C(12)–C(11)–C(15)	109.3(14)
Mo(2)–S(2)–C(1)	54.8(5)	C(11)–C(12)–C(13)	108.4(13)
Mo(2)–C(1)–S(1)	137.9(8)	C(12)–C(13)–C(14)	106.4(13)
Mo(2)–C(1)–S(2)	84.6(6)	C(13)–C(14)–C(15)	108.0(13)
S(1)–C(1)–S(2)	137.4(9)	C(11)–C(15)–C(14)	107.9(14)
Mo(1)–C(2)–O(2)	175.6(12)	C(22)–C(21)–C(25)	111.1(17)
Mo(1)–C(3)–O(3)	176.6(13)	C(21)–C(22)–C(23)	107.4(16)
Mo(1)–C(4)–O(4)	178.2(11)	C(22)–C(23)–C(24)	106.1(16)
Mo(2)–C(5)–O(5)	177.8(13)	C(23)–C(24)–C(25)	109.0(16)
Mo(2)–C(6)–O(6)	176.4(14)	C(21)–C(25)–C(24)	106.3(15)

77.0–84.6°). Als Folge der Einspannung von C(1) in den dreigliedrigen M–C–S-Metallacyclus weichen die Bindungswinkel an C(1) markant von einer idealen trigonalen Anordnung ab. Im M–C–S-Dreieck gilt: M–C–S > M–S–C > S–M–C. Diese Reihung entspricht den Hybridisierungsmöglichkeiten der einzelnen Zentralatome, welche diese Winkel bilden. Unabhängig vom Übergangsmetallatom ist der M–S–C-Winkel (Mittelwert 55°) gleich, der S(2)–M–C(1)-Winkel (40–47.5°) weist daher wegen der Konstanz der Winkelsumme in einem Dreieck die gleiche Varianz wie der M(2)–C(1)–S(2)-Winkel auf.

Die Mo–C(O)-Bindungsabstände in **1** sind an den beiden Mo-Atomen mit einer Differenz von 0.06 Å signifikant unterschiedlich. Der mittlere Mo–C(O)-Abstand in der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Gruppe, in der die CO-Liganden stärkere Donoren sind, beträgt 1.948(11) Å. In der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}$ -Gruppe mit schwächerer Donorfunktion der CO-Gruppen ist der Mo–C(O)-Abstand mit einem Mittelwert von 2.005(9)

Tabelle 2

Vergleich von Bindungslängen (Å) und -winkeln (°) in den Me_2CS_2 -Fragmenten von μ - η^1, η^2 - CS_2 -Komplexen. Die in der Tabelle für 2–5 angegebenen Werte wurden entweder direkt aus der Literatur entnommen oder aber aus den dort gegebenen bzw. den hinterlegten Atomkoordinaten berechnet ^a

	S(1)–C(1) (end-on)	S(2)–C(1) (side-on)	Me(1)–S(1)–C(1)	S(1)–C(1)–S(2)	Me(2)–C(1)–S(1)	Me(2)–C(1)–S(2)	Me(2)–S(2)–C(1)	S(2)–Me(2)–C(1)
1	1.646(13)	1.665(14)	113.0(5)	137.4(9)	137.9(8)	84.6(6)	54.8(5)	40.5(4)
2	1.642(6)	1.658(6)	119.6(2)	139.7(3)	139.4(2)	80.2(2)	55.2(2)	44.6(2)
3	1.63(2)	1.66(2)	113.4(6)	136.2(10)	146.6(11)	77.0(7)	55.6(5)	47.5(6)
4	1.651(6)	1.674(6)	107.8(2)	133.3(4)	147.3(4)	79.3(3)	56.0(2)	44.7(2)
5	1.68(1)	1.63(1)	111.9(5)	137.3(9)	145.0(9)	77.0(7)	55.3(5)	47.5(5)

^a **1**: $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CS}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [diese Arbeit]; **2**: $(\text{PhMe}_2\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu\text{-CS}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ [2]; **3**: $[(\text{Triphos})\text{Co}(\mu\text{-CS}_2)\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [3]; die angegebenen Werte sind über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelt. **4**: $\text{Pt}_2(\mu\text{-CS}_2)_2(\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Ph})_2$ [4]; **5**: $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\mu\text{-CS}_2)_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ [5].

Å deutlich länger. Der Mo–C-Abstand zur side-on gebundenen S–C-Bindung der CS₂-Einheit beträgt 2.095(13) Å.

Die Koordination der Mo-Atome in **1** geht aus Fig. 2 und 3 hervor, in denen die Molekülstruktur jeweils auf die C₅H₅-Ringebene projiziert ist. Mo(1) ist in guter Näherung quadratisch-pyramidal konfiguriert, mit seinen drei CO-Gruppen und dem Schwefel S(1) als Basis und dem Schwerpunkt des C₅H₅-Ringes als Pyramidenspitze. An Mo(2) ist die pyramidale Koordination deutlich verzerrt.

Die Abstände vom Metall zum Ringmittelpunkt betragen für Mo(1) 1.998 bzw. für Mo(2) 2.013 Å. Bei beiden C₅H₅-Ringenebenen sind jeweils die Mo–C-Abstände derjenigen C-Atome, C(11) bzw. C(23), am längsten, die die kürzesten Kontakte zu den jeweiligen S-Nachbarn aufweisen. In beiden Fällen ist die Ebene des C₅H₅-Ringes geringfügig gegenüber dem Lot des Molybdäns auf den Ring verkippt; bei Mo(1) beträgt dieser Winkel 1.8°, bei Mo(2) 0.9°. Es liegt hier in beiden Fällen ein sogenannter "Tilting"-Effekt vor, wie er bereits für C₅H₅Mo(CO)₂XY-Verbindungen beschrieben wurde [8–10].

Die C–C-Bindungslängen wurden in dem an Mo(1) gebundenen Fünfring im Bereich von 1.38(2)–1.45(2) Å mit einem Mittelwert von 1.41 Å und bei dem an Mo(2) gebundenen Ring im Bereich von 1.35(3)–1.42(3) Å mit einem Mittelwert von 1.38 Å gefunden.

Experimenteller Teil

Eine Lösung von 400 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (0.92 mmol, frisch dargestellt) in 18 ml absolutem CS₂ wurde in einem Autoklaven 16 h lang einem Druck von 30 bar bei einer Temperatur von 120°C ausgesetzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und anschließend überschüssiges CS₂ abgezogen. Der Rückstand wurde in einem Hexan/Benzol-Gemisch (1/1) einer Mitteldruckchromatographie (Kieselgel 60) unterworfen. Hierbei wurde eine dunkelblaue Fraktion erhalten, die wiederum zur Trockne gebracht wurde. Umkristallisation des Rückstands aus einem Hexan/CH₂Cl₂-Gemisch (3/2) ergab schwarze Kristalle von C₁₆H₁₀O₅S₂Mo₂ in einer Ausbeute von 40%. Gef.: C, 35.35; H, 1.71; ber.: C, 35.70; H, 1.86%.

¹H-NMR (in CDCl₃, rel. i. TMS): zwei Singulets (1/1) bei 5.43 und 5.73 ppm.

IR (KBr-Preßling): $\nu(\text{CO})$ 2035, 1959, 1922 und 1832 cm⁻¹; $\nu(\text{CS})$ 1095 und 680 cm⁻¹ (letztere ist charakteristisch für eine M–C–S Dreiring-Anordnung).

Das Molekulargewicht ergab sich aus dem Massenspektrum mit $m/z = 538$ (M^+).

Alle Arbeitsschritte wurden unter Schutzgas und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Für Vergleichszwecke wurde die Verbindung auch nach der Vorschrift von Brunner et al. [1] dargestellt. Die spektroskopischen Daten der so erhaltenen Verbindung waren identisch mit denen der oben beschriebenen Verbindung.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall von **1** mit den Dimensionen 0.02 × 0.08 × 0.4 mm in einer Mark-Kapillare unter Argon-Schutzgas präpariert. Mit einem Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius wurden unter Verwendung graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung aus den Orientierungswinkeln von 25 Reflexen (3.2° < θ < 17.8°) die Gitterkonstanten ermittelt. Unter Berücksichtigung der Laue-Symmetrie und der systematischen Reflexauslöschungen wurde die monokline zentrosymmetrische Raumgruppe P2₁/c festgelegt: *a* 7.792(1), *b* 14.842(5), *c* 15.820(4) Å, β 91.61(2)°, *V* 1828.8 Å³, *Z* = 4, *D*₀ 1.960, *D*_x 1.955 g

cm^{-3} . Im Bereich von $1.5^\circ < \theta < 26.0^\circ$ wurden die Intensitäten von 4025 Reflexen in einem $\omega/2\theta$ -Abtastmodus vermessen und Lp- sowie absorptionskorrigiert (empirische Absorptionskorrektur [11] über PSI-Abtastung von 9 Reflexen, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 70.27 cm^{-1}). Nach der Mittelung über die äquivalenten Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.020$) und Eliminierung der unbeobachteten mit $I < 2\sigma(I)$ verblieben 1960 unabhängige beobachtete Reflexe, die zur Strukturbestimmung und -verfeinerung herangezogen wurden.

Die Strukturlösung erfolgte zunächst mit direkten Methoden. Einer mit den 439 höchsten E -Werten ($1.4 < |E| < 3.8$) berechneten Fourier-Synthese konnten die Lagekoordinaten der beiden Mo-Atome entnommen werden. Die Positionen der übrigen Nichtwasserstoffatome wurden über sukzessive Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt.

Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern. In einer bei einem R -Wert von 0.068 berechneten Differenz-Fourier-Synthese war nur ein Teil der H-Atome sichtbar, weshalb alle H-Positionen in berechneten Lagen in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die H-Atompositionen wurden mit den C-Atomen der C_5H_5 -Ringe gekoppelt und nur jeweils für die H-Atome eines Fünfringes ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert. In den letzten

Tabelle 3

Relative Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (B) der Nichtwasserstoffatome von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CS}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Die angegebenen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
Mo(1)	0.41833(15)	0.01081(7)	0.23615(7)	2.50(4)
Mo(2)	0.03327(16)	0.23379(8)	0.44485(7)	2.75(3)
S(1)	0.3156(5)	0.1602(2)	0.2915(2)	3.1(2)
S(2)	0.0953(5)	0.0665(3)	0.4246(2)	4.2(2)
O(2)	0.6242(13)	0.1539(7)	0.1326(6)	5.1(6)
O(3)	0.3765(14)	-0.0687(8)	0.0528(6)	6.3(7)
O(4)	0.0196(12)	0.0127(7)	0.1991(6)	4.7(5)
O(5)	-0.0978(16)	0.3012(7)	0.2701(6)	6.7(7)
O(6)	-0.3523(15)	0.1809(9)	0.4512(9)	8.2(8)
C(1)	0.1782(16)	0.1496(9)	0.3680(8)	3.1(7)
C(2)	0.5427(19)	0.1035(9)	0.1704(8)	3.3(7)
C(3)	0.3962(18)	-0.0388(10)	0.1181(10)	4.1(8)
C(4)	0.1639(18)	0.0132(9)	0.2116(7)	2.8(6)
C(5)	-0.0522(18)	0.2753(10)	0.3354(9)	3.8(8)
C(6)	-0.2082(22)	0.1975(10)	0.4492(10)	4.5(9)
C(11)	0.5086(21)	-0.0193(11)	0.3764(9)	4.6(9)
C(12)	0.6533(20)	-0.0166(10)	0.3275(9)	4.6(8)
C(13)	0.6413(19)	-0.0863(9)	0.2675(9)	3.9(8)
C(14)	0.4821(20)	-0.1335(9)	0.2830(9)	4.1(9)
C(15)	0.4027(21)	-0.0908(11)	0.3491(10)	4.7(9)
C(21)	0.0332(25)	0.3639(12)	0.5246(11)	5.2(11)
C(22)	0.0413(22)	0.2946(14)	0.5795(10)	5.4(10)
C(23)	0.2030(27)	0.2516(12)	0.5699(11)	6.2(11)
C(24)	0.2822(22)	0.2965(14)	0.5050(12)	5.7(11)
C(25)	0.1779(27)	0.3683(11)	0.4780(10)	5.0(10)

Verfeinerungsschritten wurden 17 Reflexe mit $\Delta F = ||F_o| - |F_c|| > 20$ nicht mehr berücksichtigt. Der Verfeinerungsprozess konvergierte bei einem R -Wert von 0.066 ($R_w = 0.049$, $w = 1/(\sigma^2(|F_o|) + 0.0002|F_o|^2)$).

Die Computerrechnungen zur Lösung der Verfeinerung der Struktur wurden im wesentlichen mit dem Programm SHELX-76 [12] auf einer VAX 11/782-Anlage durchgeführt. Die Atomfaktoren sind, soweit sie nicht in dem zitierten Programm enthalten waren, den International Tables for X-Ray Crystallography [13] entnommen. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und ihre aus den anisotropen berechneten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Dank

Die Autoren danken der MPG-Martinsried für die Möglichkeit der Benutzung des Einkristalldiffraktometers, C.R.-P. dankt für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Brunner, W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) C23.
- 2 T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean und P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2976.
- 3 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2968.
- 4 D.H. Farrar, R.R. Gukathasan und S.A. Morris, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3258.
- 5 C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 753.
- 6 N.C. Baenzinger und W.L. Duvac, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 2974.
- 7 Y. Morino und T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35 (1962) 1661.
- 8 M.R. Churchill und J.P. Fennessey, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1213.
- 9 M.R. Churchill und J.P. Fennessey, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 953.
- 10 E.R. de Gil und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3751.
- 11 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 12 G.M. Sheldrick, SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, England (1976).
- 13 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Table 2.2B, Birmingham, Kynoch Press (1974).