

[Ph₄P][CpTi(1,2-S₂C₆H₄)₂]: Synthese und Molekülstruktur eines anionischen, tetragonal-pyramidal koordinierten Benzol-1,2-dithiolato-Komplexes des Titans

Hartmut Köpf *, Katharina Lange und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juni 1991)

Abstract

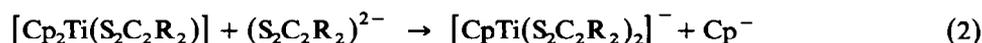
The reaction of CpTiCl₃ with two equivalents of 1,2-(LiS)₂C₆H₄ and one equivalent of Ph₄PBr in acetone/pentane affords the new anionic titanium(IV) complex [Ph₄P][CpTi(1,2-S₂C₆H₄)₂], which has been characterized by chemical analysis and by ¹H NMR and IR spectroscopy. The structure of the five-coordinated, half-sandwich bis(dithiolato)titanate anion in the tetraphenyl phosphonium salt has been determined by an X-ray diffraction study. The anion has the two five-membered TiS₂C₂ chelate rings folded along the S–S axes by 36 and 23°, with one chelate ligand plane arranged *exo*, the other *endo* in relation to the Cp ligand.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von CpTiCl₃ mit zwei Äquivalenten 1,2-(LiS)₂C₆H₄ und einem Äquivalent Ph₄PBr in Aceton/Pentan führt zur Darstellung des neuen anionischen Titan(IV)-Komplexes [Ph₄P][CpTi(1,2-S₂C₆H₄)₂]. Die Verbindung wurde mittels Analyse, ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Struktur des fünffach-koordinierten Halbsandwich-Bis(dithiolato)titanat-Anions im Tetraphenyl-phosphonium-Salz wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt. Im Anion sind die beiden fünfgliedrigen TiS₂C₂-Chelatringe entlang den S–S-Achsen um 36 bzw. 23° gefaltet, wobei eine Chelatligandenebene *exo*, die andere *endo* relativ zum Cp-Liganden orientiert ist.

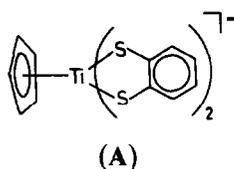
Einleitung

Salzartige Monocyclopentadienyl-endithiolat-Komplexe mit einem fünffach-koordinierten Titan(IV)-Anion sind bislang durch die Reaktion von Cp₂TiCl₂ (Cp = η⁵-C₅H₅) mit überschüssigem Endithiolat-Liganden (S₂C₂R₂)²⁻ dargestellt worden [1,2] (Gl. 1, 2).



Weitere anionische Komplexe mit Maleonitrildithiolato-, Tetrachlorbenzol-1,2-dithiolato- und Toluol-3,4-dithiolato-Liganden konnten aus der Reaktion von CpTiCl_3 und den Thiolato-Liganden mit Tetraethylammonium- bzw. Tetraphenylphosphonium-Gegenionen isoliert werden [3,4]. Die Ergebnisse der temperaturvariablen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie ließen auf das Vorliegen nur einer sterisch begünstigten Konformation der fünfgliedrigen TiS_2C_2 -Chelatringe in Lösung schließen [4]. Jedoch gelang es bisher nicht, die vorgeschlagene Molekülstruktur auch im Kristall durch die Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen.

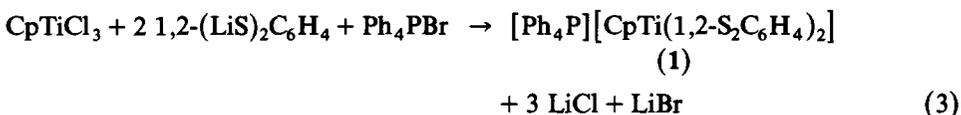
In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Darstellung und Charakterisierung des neuen Titan(IV)-Komplexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{CpTi}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$. Mit der durch Röntgenbeugung ermittelten Struktur des Komplexes kann in A erstmals die Molekülstruktur eines fünffach koordinierten Cyclopentadienyl(thiolato)titan(IV)-Anions vorgestellt werden.



Ergebnisse und Diskussion

Präparative und Spektroskopische Aspekte

Die Umsetzung von CpTiCl_3 mit $1,2\text{-(LiS)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ im Molverhältnis 1:2 und einem Mol Ph_4PBr in Pentan/Aceton führt unter LiCl - und LiBr -Abscheidung zur Substitution aller Chloro-Liganden am Monocyclopentadienyltitan-Zentrum und Bildung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CpTi}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (Gl. 3).

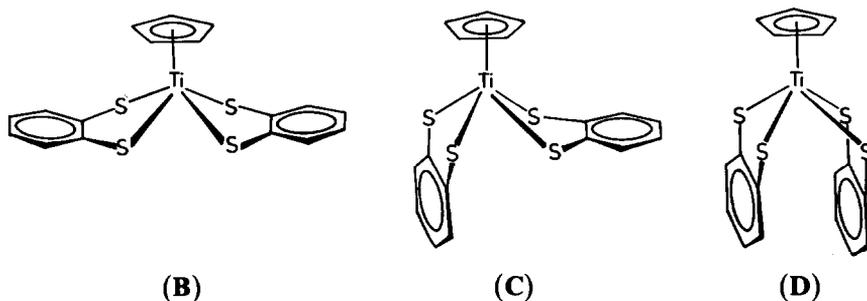


1 kann durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) bei Raumtemperatur in tief dunkelvioletten, gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden. In Lösung ist der Komplex einige Stunden an Luft stabil, bevor ein weißlich-gelbes Zersetzungsprodukt ausfällt. Als Feststoff ist 1 monatelang luftstabil.

Für die massenspektroskopische Untersuchung wurde aufgrund des ionischen Charakters der Verbindung als Ionisierungsmethode die desorptive chemische Ionisation (DCI) gewählt. Ein dem Molekülion zuzuordnender Peak mit der Massenzahl $m/z = 732$ kann dennoch nicht beobachtet werden. Das Signal mit $m/z = 339$ läßt sich dem Kation $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ zuordnen. Einige weitere Peaks entsprechen den aus der Fragmentierung des $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kations und seiner Folgeprodukte resultierenden Ionen wie z.B. $[\text{Ph}_3\text{PH}]^+$ mit $m/z = 263$, das mit höchster Intensität ($I_r = 100\%$) auftritt.

Das IR-Spektrum von 1 weist neben charakteristischen Absorptionsbanden des Monocyclopentadienyltitan-Systems die dem Tetraphenylphosphonium-Kation zugehörigen Absorptionen auf. Darüberhinaus können zusätzlich Banden des Benzol-1,2-dithiolato-Liganden beobachtet werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) zeigt **1** ein scharfes Singulett der Cp-Protonen bei 6.06 ppm, das um ca. 1.0 ppm hochfeldverschoben relativ zum Cp-Protonen-Singulett des CpTiCl_3 (7.04 ppm) ist, und je ein Multiplett der aromatischen Protonen des Liganden und des Kations. Dabei erscheint das bei 7.02 ppm zentrierte, symmetrische $\text{AA}'\text{BB}'$ -Multiplett der C_6H_4 -Protonen des Dithiolato-Liganden gegenüber den entsprechenden Signalen der Neutralkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (CS_2 ; 7.3 ppm) und $\text{CpTiCl}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me-4})(\text{CDCl}_3$; 7.6 ppm) [4] gleichfalls hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebungen stehen in Einklang mit der Lokalisierung negativer Ladungsdichte im Komplexanion **A**. Ein temperaturvariables $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) im Bereich von Raumtemperatur bis 192 K (-81°C) weist keine Koaleszenz oder Aufspaltung des Cp-Protonensignals auf, so daß auf das Vorliegen von nur einem Konformeren des Anions **A** in Lösung geschlossen werden kann, falls nicht eine Chelatinginversion auftritt [5], die auch bei tiefer Temperatur noch rasch im Sinne der NMR-Zeitskala ist. Als nichtebene Chelatingkonformationen kommen hierbei die Anordnungen **B** (*endo-endo* bezüglich Cp), **C** (*exo-endo*) und **D** (*exo-exo*) in Betracht.



Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. In Tab. 1 sind die Kristalldaten und Einzelheiten zur Messung und Strukturverfeinerung zusammengestellt. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmsystems SHELXS-86 [6] gelöst; die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die Ringwasserstoffpositionen wurden berechnet und mit einem festen gemeinsamen Temperaturfaktor $U = 0.08 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX-76 [7] durchgeführt, für die abschließenden geometrischen Berechnungen wurde das Programm PLATON [8] verwendet. Die Atomparameter sind in Tab. 2 angegeben, in Tab. 3 sind einige Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Fig. 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Anions **A** in **1**.

Weitere Informationen zu den Strukturbestimmungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55417, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Strukturanalyse zeigt, daß das Titanatom in **1** tetragonal-pyramidal von einem Cp-Liganden und den Schwefelatomen zweier Benzol-1,2-dithiolato-Liganden

Tabelle 1

Kristall- und Meßparameter für $[(C_6H_5)_4P][(C_5H_5)Ti(S_2C_6H_4)_2]$ (1)

| | |
|--|--|
| Raumgruppe: | $P2_1/c$ (Nr. 14) |
| Gitterkonstanten: | |
| a (pm) | 974.6(5) |
| b | 2893.5(9) |
| c | 1301.4(6) |
| α (°) | 90 |
| β | 96.11(5) |
| γ | 90 |
| V (10^6 pm ³) | 3649.1 |
| Formel | $C_{41}H_{33}PS_4Ti$ |
| Formelmasse | 732.8 |
| Z | 4 |
| $D_{\text{ber.}}$ ($g\text{ cm}^{-3}$) | 1.33 |
| Strahlung | Mo- K_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 71.069$ pm |
| Diffraktometer | Syntex P2 ₁ |
| Scan-Mode | $\omega/2\theta$ |
| 2θ -Grenzen | $0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ |
| Anzahl unabhängiger Reflexe | 5742 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 4287 |
| Absorptionskorrektur | empirisch (DIFABS [15]) |
| μ (cm^{-1}) | 5.04 |
| Korrekturfaktoren: | min. 0.757, max. 1.194 |
| $R = \Sigma[F_o - F_c] / \Sigma F_o $ | 0.068 |
| $R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$ | 0.074 ($w = 1/(\sigma^2 + 0.0098F^2)$) |
| Anzahl Parameter | 424 |
| Max. shift/ σ | 0.05 |
| Peaks in D-Map ($e/10^6$ pm ³) | 0.53/-0.56 |

koordiniert ist. Das Zentrum des η^5 - C_5H_5 -Ringes bildet die Spitze, die vier Schwefelatome bilden die Grundfläche der Pyramide. Die TiS_2C_2 -Ringe sind an der S-S-Achse gefaltet, wobei einmal der Benzolkern zum Cp-Ring hin und einmal von ihm weg weist. Somit liegt von den prinzipiell denkbaren Konformeren B, C und D das unsymmetrisch gefaltete *exo-endo*-Konformere C vor, in dem die räumliche Wechselwirkung zwischen Cp- und Chelat-Liganden minimal ist.

Der Diederwinkel zwischen den Ebenen S1-Ti-S2 und S1-C1-C6-S2 beträgt 36.3° , zwischen S3-Ti-S4 und S3-C8-C7-S4 23.3° . Figur 2 zeigt die Anordnung dieser Ebenen. Eine vergleichbare Konformation liegt in $[(\eta^5-C_5Me_5)-Ta(SCH=CHS)_2]$ vor, jedoch basiert diese Aussage lediglich auf spektroskopischen Untersuchungen, eine Kristallstrukturanalyse wurde an dieser Verbindung nicht durchgeführt [9]. Dagegen weisen in dem Rheniumkomplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Re(1,2-S_2C_6H_3-4-CH_3)_2]$, von dem eine Röntgenstruktur vorliegt [10], die ebenfalls an der S-S-Achse gefalteten Chelatssysteme beide zum C_5Me_5 -Ring hin (*endo-endo*-Konformation analog B).

Die Titan-Schwefel-Abstände in 1 sind annähernd gleich (239.6–241.6 pm, siehe Tab. 3), sie liegen im für Ti-S-Einfachbindungen typischen Bereich; so betragen z.B. im Cp_2TiS_5 -Isomeren $\beta-C_{10}H_{10}S_5Ti$ (einem mit 1 verwandten, tetragonalpyramidal koordinierten Neutralkomplex mit $CpTiS_4$ -Gerüst) die Ti-S-Bindungslängen 235.5–253.7 pm [11] und in $[(Me_3SiC_5H_4)_2TiS_2]_2C_6H_2$ 243 pm [12]. Der mittlere Ti-C-Abstand zu den Kohlenstoffatomen des Cp-Ringes beträgt 235.5

Tabelle 2

Koordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren (10^4 pm^2)

| Atom | x | y | z | B_{eq}^a |
|------|------------|------------|------------|-------------------|
| Ti | 0.1158(1) | 0.1643(0) | 0.2335(1) | 4.63 |
| S1 | 0.0188(2) | 0.3251(1) | 0.8948(1) | 5.05 |
| S2 | -0.1251(2) | 0.3308(0) | 0.6688(1) | 5.10 |
| S3 | 0.1124(3) | 0.3964(1) | 0.6077(1) | 8.76 |
| S4 | 0.2506(2) | 0.3920(1) | 0.8376(2) | 6.61 |
| P | 0.6952(1) | 0.9148(0) | 0.2661(1) | 3.90 |
| C1 | -0.1251(6) | 0.2903(2) | 0.8586(4) | 4.60 |
| C2 | -0.1816(7) | 0.2611(2) | 0.9301(5) | 5.88 |
| C3 | -0.2993(8) | 0.2377(2) | 0.9028(7) | 7.07 |
| C4 | -0.3657(7) | 0.2412(2) | 0.8066(8) | 6.83 |
| C5 | -0.3141(6) | 0.2680(2) | 0.7324(6) | 5.90 |
| C6 | -0.1906(6) | 0.2934(2) | 0.7578(5) | 4.77 |
| C7 | 0.2088(7) | 0.4447(2) | 0.7798(7) | 6.40 |
| C8 | 0.1513(8) | 0.4462(2) | 0.6787(8) | 8.03 |
| C9 | 0.1288(10) | 0.4903(3) | 0.6311(10) | 12.55 |
| C10 | 0.1577(12) | 0.5300(4) | 0.6889(15) | 15.10 |
| C11 | 0.2146(11) | 0.5283(4) | 0.7805(15) | 12.75 |
| C12 | 0.2396(8) | 0.4861(3) | 0.8291(10) | 9.35 |
| C13 | 0.1293(9) | 0.2565(2) | 0.6932(11) | 8.25 |
| C14 | 0.1729(10) | 0.2800(3) | 0.6113(7) | 6.99 |
| C15 | 0.2900(12) | 0.3017(3) | 0.6466(11) | 9.21 |
| C16 | 0.3208(11) | 0.2930(5) | 0.7448(13) | 9.60 |
| C17 | 0.2201(17) | 0.2639(4) | 0.7743(8) | 11.82 |
| C18 | 0.1428(5) | 0.1145(2) | 0.7410(4) | 4.28 |
| C19 | 0.0602(6) | 0.1221(2) | 0.6489(4) | 4.86 |
| C20 | -0.0654(6) | 0.1442(2) | 0.6531(5) | 6.18 |
| C21 | -0.1072(7) | 0.1584(2) | 0.7446(7) | 7.13 |
| C22 | -0.0229(7) | 0.1509(2) | 0.8374(6) | 6.48 |
| C23 | 0.1038(6) | 0.1290(2) | 0.8365(4) | 5.18 |
| C24 | 0.2752(5) | 0.0246(2) | 0.7041(4) | 4.15 |
| C25 | 0.3927(7) | -0.0054(2) | 0.7198(5) | 6.11 |
| C26 | 0.3759(8) | -0.0525(2) | 0.7015(5) | 6.36 |
| C27 | 0.2445(8) | 0.5693(2) | 1.1723(5) | 7.00 |
| C28 | 0.1342(7) | 0.5428(2) | 1.1579(7) | 8.61 |
| C29 | 0.1480(7) | 0.0082(2) | 0.6750(6) | 6.49 |
| C30 | 0.4123(5) | 0.0879(2) | 0.8547(4) | 4.27 |
| C31 | 0.3748(6) | 0.0623(2) | 0.9384(5) | 6.42 |
| C32 | 0.4544(8) | 0.0642(3) | 1.0312(5) | 8.20 |
| C33 | 0.5799(8) | 0.4094(3) | 1.5378(6) | 7.64 |
| C34 | 0.6148(8) | 0.1157(2) | 0.9561(5) | 7.76 |
| C35 | 0.5308(7) | 0.1140(2) | 0.8636(5) | 6.18 |
| C36 | 0.3938(5) | 0.1134(2) | 0.6382(4) | 4.23 |
| C37 | 0.3727(6) | 0.1603(2) | 0.6201(5) | 5.93 |
| C38 | 0.4590(9) | 0.3179(2) | 1.0507(6) | 6.98 |
| C39 | 0.5505(7) | 0.3410(3) | 1.0055(5) | 6.45 |
| C40 | 0.5696(7) | 0.3861(3) | 1.0243(5) | 6.79 |
| C41 | 0.4910(6) | 0.4103(2) | 1.0883(4) | 5.34 |

$$^a B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3)(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j).$$

pm, der Abstand des Ti-Atoms zum Ringzentrum 206.0 pm; auch diese Werte stimmen mit den Abstandswerten in den beiden aufgeführten Komplexen überein (mittlerer Ti–C-Abstand 232.8 bzw. 239.7 pm).

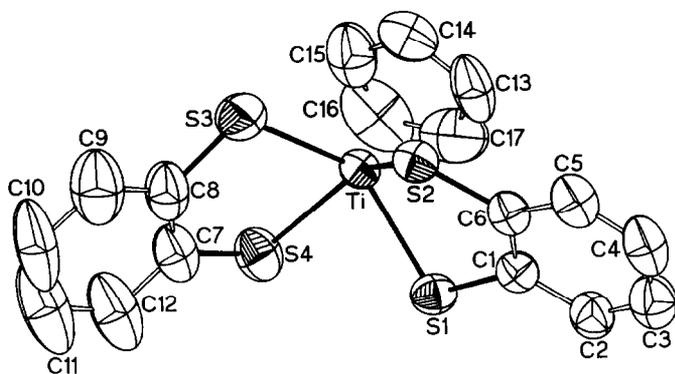
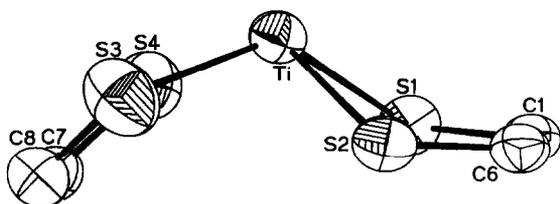
Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in A

| Atome | Abstand (pm) | Atome | Winkel (°) |
|--------------------|--------------|----------|------------|
| Ti-S1 | 241.2(2) | S1-Ti-S2 | 80.7(1) |
| Ti-S2 | 241.3(2) | S1-Ti-S3 | 135.2(1) |
| Ti-S3 | 239.6(3) | S1-Ti-S4 | 80.7(1) |
| Ti-S4 | 241.6(3) | S2-Ti-S3 | 82.1(1) |
| Ti-C13 | 235.9(7) | S2-Ti-S4 | 133.4(1) |
| Ti-C14 | 237.2(9) | S3-Ti-S4 | 81.8(1) |
| Ti-C15 | 235.3(12) | Ti-S1-C1 | 102.5(2) |
| Ti-C16 | 234.1(12) | Ti-S2-C6 | 102.4(2) |
| Ti-C17 | 235.0(13) | Ti-S3-C8 | 105.0(3) |
| Ti-Cp ^a | 206.0(5) | Ti-S4-C7 | 105.1(3) |
| S1-C1 | 175.0(6) | | |
| S2-C6 | 175.5(6) | | |
| S3-C8 | 173.3(8) | | |
| S4-C7 | 173.0(7) | | |

^a Cp = Centroid des Cyclopentadienylrings C13-C17.

Die C-C-Abstände in den Ringen und die P-C-Abstände im Kation $[(C_6H_5)_4P]^+$ entsprechen den Erwartungswerten. Die anisotropen Temperaturfaktoren der Cp-Kohlenstoffatome und der äußeren Benzol-Kohlenstoffatome C2-C5 bzw. C9-C12 weisen relativ große Werte auf, was auf eine geringfügige Rotationsfehlordnung des

Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexanions $[(\eta^5-C_5H_5)Ti(1,2-S_2C_6H_4)_2]^-$ (A).Fig. 2. Faltung der Chelatringebenen in A, entsprechend dem *exo-endo*-Konformeren C.

Cp-Ringes bzw. eine Schwingung der Benzolgruppen um die Achsen C1–C6 und C7–C8 deutet.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Synthese von CpTiCl_3 erfolgte nach Literaturvorschrift [13] aus Cp_2TiCl_2 [14]. 1,2-Benzoldithiol und Tetraphenylphosphoniumbromid wurden von Fluka, n-Butyllithium von Merck bezogen. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit im Vakuum eingeschmolzenen Proben. Das Massenspektrum wurde auf einem stark modifizierten Varian-Spektrometer (MAT 311 A) nach der DCI-Methode (Reaktantgas Isobutan) aufgenommen. Das IR-Spektrum (Perkin–Elmer 580 B) wurde am KBr-Preßling erhalten.

Tetraphenylphosphonium-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(benzol-1,2-dithiolato)titanat(IV) (I)

Zur Lösung von 1.50 g (10.56 mmol) 1,2-Benzoldithiol in 40 ml Pentan wird die stöchiometrische Menge in Hexan gelösten n-Butyllithiums (1.35 g bzw. 21.12 mmol) getropft, wobei sich das schwerlösliche Dithiolat $(\text{LiS})_2\text{C}_6\text{H}_4$ bildet. Nach 1 h Rühren wird innerhalb $1\frac{1}{2}$ h das in 50 ml Aceton gelöste CpTiCl_3 (1.16 g bzw. 5.28 mmol) zuge tropft und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur tiefvioletten Reaktionslösung werden 2.21 g (5.28 mmol) Ph_4PBr gegeben, 2 h nachgerührt und absitzen gelassen. Nach Filtration von ausgefallenem Lithiumhalogenid und Einengen der Lösung im Vakuum zur Trockene wird der Rückstand in CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert und im Vakuum bei 25°C getrocknet. Die dunkelvioletten Kristalle sind gut löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mäßig löslich in Toluol und unlöslich in Pentan. Sie zersetzen sich an Luft ab 170°C .

Ausbeute 2.60 g (67%). Gef.: C, 66.79; H, 4.47. $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{PS}_4\text{Ti}$ (732.8) ber.: C, 67.20; H, 4.54%. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3040w ($\nu(\text{CH})$: Cp, C_6H_5 , C_6H_4); 1585w und 1480m (C_6H_5); 1435s ($\omega(\text{CC})$: Cp, C_6H_5 , C_6H_4); 1270m ($\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 1185vw; 1150vw; 1105s (C_6H_5); 1015s ($\delta(\text{CH})$: Cp); 995m (C_6H_5); 805s ($\gamma(\text{CH})$: Cp); 745s, 720s und 685m (C_6H_5); 660m ($\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 525vs (C_6H_5); 390w ($\nu(\text{Ti-Ring})$); 370m ($\nu(\text{Ti-S})$). MS (DCI, Isobutan): m/z (I_r) 339 (5; Ph_4P^+), 295 (31; $\text{Ph}_3\text{P}_2\text{H}_2^+$), 263 (100; Ph_3PH^+), 219 (27; $\text{Ph}_2\text{P}_2\text{H}_2^+$), 185 (27; Ph_2P^+), 111 (17; PhPH_3^+). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , δ in ppm): $\delta(\text{Cp}) = 6.06\text{s}$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_4) = 7.02\text{m}$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.65\text{m}$.

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Kempf für die Aufnahme des DCI-Massenspektrums. Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 J. Locke und J.A. McCleverty, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1157.
- 2 J.A. McCleverty, T.A. James und E.J. Wharton, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1340.
- 3 T.A. James und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 3318.

- 4 H. Köpf und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 319.
- 5 T. Klapötke und H. Köpf, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 20 (1988) 343.
- 6 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, 1986.
- 7 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 8 A.L. Spek, *The EUCLID Package*, in D. Sayre (Ed.), *Computational Crystallography*, Oxford, 1982.
- 9 K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi, M. Kohsaka und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 355.
- 10 J. Takacs, P. Kiprof und W.A. Herrmann, *Polyhedron*, 9 (1990) 2211.
- 11 D.M. Giolando und T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6455.
- 12 H. Balz, H. Köpf und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 417 (1991) 397.
- 13 R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.
- 14 G. Wilkinson und J. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 15 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.