

JOM 23064

Wolfram(0)-Komplexe des π -aciden *N*-Methylpyrazinium-Kations und des *N*-Methylpyrazinium-Radikals. Kristall- und Molekülstruktur von $[(C_4H_4N_2-Me)W(CO)_3(PCy_3)_2](PF_6)$, Cy = Cyclohexyl

Wolfgang Bruns, Hans-Dieter Hausen, Wolfgang Kaim und Andreas Schulz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juni 1992)

Abstract

Bonding characteristics of the dihydrogen-coordinating 16 valence electron species $W(CO)_3(PR_3)_2$ ($R = {}^iPr$ or Cy (cyclohexyl)) were determined by studying stable complexes with the poorly $2e$ -donating but strongly π -accepting cationic ligand *N*-methylpyrazinium (mpz^+). In comparison with the related complex with $W(CO)_5$, the 1H NMR and electrochemical data suggest a very strong degree of π back-donation from $W(CO)_3(PR_3)_2$ to the cationic acceptor in the ground state. This view is supported by the crystal structure analysis of $[(mpz)W(CO)_3(PCy_3)_2](PF_6)$ which reveals a *trans,mer*-configuration with an unusually short W–N bond (210.1(10) pm). Reduction to the *N*-methylpyrazinium radical complexes yields highly resolved ESR spectra which show the loss of one phosphine ligand in the case of the tricarbonyl complexes. However, even the $W(CO)_3(PR_3)$ fragment induces considerable spin delocalization from the pyrazinium radical ligand to the metal.

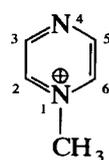
Zusammenfassung

Die Bindungscharakteristik der H_2 -koordinierenden 16-Valenzelektronenspezies $W(CO)_3(PR_3)_2$, $R = {}^iPr$ oder Cy (Cyclohexyl), wurde durch Untersuchung stabiler Komplexe mit dem starken π -Akzeptor- aber schwachen $2e$ -Donorliganden *N*-Methylpyrazinium (mpz^+) analysiert. Im Vergleich zum entsprechenden Komplex mit $W(CO)_5$ belegen die 1H NMR- und elektrochemischen Daten ein sehr starkes Ausmaß der π -Rückbindung von $W(CO)_3(PR_3)_2$ zum kationischen Akzeptor im Grundzustand. Diese Interpretation wird bestätigt durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse von $[(mpz)W(CO)_3(PCy_3)_2](PF_6)$, die eine *trans,mer*-Konfiguration mit ungewöhnlich kurzer W–N-Bindung von nur 210.1(10) pm Länge erkennen lässt. Reduktion zu Komplexen des *N*-Methylpyraziniumradikals liefert hochaufgelöste ESR-Spektren, welche für die Tricarbonylkomplexe eindeutig die Dissoziation eines Phosphinliganden zeigen. Selbst das $W(CO)_3(PR_3)$ -Komplexfragment bewirkt jedoch noch eine deutliche Spindelokalisation vom Radikalliganden zum Metallzentrum.

1. Einführung

Die überraschende Stabilität kristalliner [1] Komplexe (η^2-H_2)- $W(CO)_3(PR_3)_2$, $R = {}^iPr$, Cy, mit side-on gebundenem molekularem H_2 hat seit 1984 Anlaß für zahlreiche experimentelle [2] und theoretische Arbeiten zu diesem Verbindungstyp gegeben [2,3]. Die Fixierung des kleinsten aller Moleküle an ein Metallzentrum lässt sich durch eine genau abgestimmte Kombination aus Ligand \rightarrow Metall-Koordination $\sigma \rightarrow d(e_g)$

und relativ starker Rückbindung $d(t_{2g}) \rightarrow \sigma^*$ beschreiben [2,3]. Im folgenden berichten wir über den Versuch, die Charakteristik von reversibel H_2 -koordinierendem $W(CO)_3(PR_3)_2$ durch das Studium von Komplexen mit einer sehr schwachen kationischen Base, dem *N*-Methylpyrazinium-Ion (mpz^+) [4], zu ermitteln.

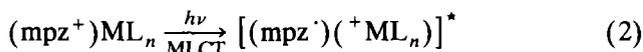


(1)

Correspondence to: Dr. W. Kaim.

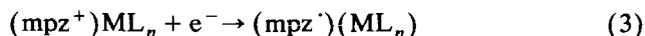
Molekulare Kationen eignen sich nur dann zur Komplexierung von Metallen, wenn sie als π -Akzeptoren in Verbindung mit elektronenreichen Metallzentren eine π -Rückbindung eingehen können. Bekanntestes Beispiel hierfür ist das zweiatomige NO^+ [5], es existieren jedoch auch schwefelhaltige [6] und heterocyclische $\text{N,N}'$ -Chelat-Liganden [7] als komplexbildende Kationen und Dikationen.

Ein relativ kleiner *einzähliger* Ligand dieses Typs ist das *N*-Methylpyrazinium-Kation mpz^+ , welches als sehr schwache σ -Base ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$ ca. -6) unter normalen Umständen nicht protoniert wird [4]. Monoquartärnierte Pyrazine sind jedoch sehr gute π -Akzeptoren; Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen wie etwa Fe^{II} und Co^{II} [8] oder insbesondere Ru^{II} bilden daher beständige Komplexe, die durch langwellige, lösungsmittelabhängige Metall-Ligand-Charge-Transfer-(MLCT)-Übergänge (2) gekennzeichnet sind [9,10]. Die besondere Beständigkeit solcher Verbindungen wird auch dadurch veranschaulicht, daß $[(\text{mpz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ wegen starker π -Rückbindung die kürzeste bisher bekannte Ru^{II} -N-Bindung aufweist (195 pm [11]).



Die durch Koordination eines Metalls am freien N-Zentrum erleichterte Reduktion im Grundzustand (3) zum *N*-Methylpyraziniumradikal hat zur Bezeich-

nung des dann neutralen Liganden $\text{mpz}^{\cdot-}$ als "spin-labeled ligand" Anlaß gegeben [12].



Unabhängig von einer möglichen Koordinationsfunktion sind quartärnierte aromatische Heterocyclen von Bedeutung in Biochemie, Medizin [13,14] und Materialwissenschaft [15], da sie intercalations- und stapelfähig sind (Strukturierbarkeit) sowie als reduzierbare Verbindungen leicht Ladungs- und Elektronen-Übertragungsreaktionen eingehen können.

In dieser Arbeit berichten wir über Komplexe des $(\text{mpz})(\text{PF}_6)$ mit $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$, $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ und Cy , sowie mit $\text{W}(\text{CO})_5$. Die Untersuchungen umfassen sowohl die Molekül- und Elektronenstruktur als auch die chemische und elektrochemische Reduktion zu beständigen, ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalkomplexen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Stabilität und Struktur

Reaktionen des Quartärsalzes $(\text{mpz})(\text{PF}_6)$ mit photochemisch erzeugtem $(\text{thf})\text{W}(\text{CO})_5$ in THF oder mit $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$, $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ oder Cy , in Toluol liefern die tiefenfarbigen kationischen $\text{W}(0)$ -Komplexe. Eine deutlich höhere Beständigkeit der Komplexe mit dem elektronenreicheren Diphosphintricarbonylwolfram(0)-

TABELLE 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{73}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{W}$
Molmasse	1068.8 g/mol
Kristallform und -abmessungen	blaue Plättchen, $0.4 \times 0.2 \times 0.05$ mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ [48]
Gitterkonstanten	$a = 907.9$ (2) pm $b = 1285.9$ (3) pm $c = 4098.1$ (1) pm $\beta = 91.19$ (1)° 4784 (2) pm ³ · 10 ⁻⁶
Zellvolumen	4
Formeleinheiten pro Zelle	1.48 g cm ⁻³
ber. Dichte	Syntex P2 ₁
Gerät	Mo K α (Graphit-Monochromator)
Strahlung	ca. -100°C
Meßtemperatur	μ (Mo K α) = 2.63 mm ⁻¹
Absorptionskoeffizient	2192
$F(000)$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
Meßbereich	$0 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 13; -44 \leq l \leq 44$
Referenzreflexe	2 Reflexe nach jeweils 48 Reflexen
gemessene unabhängige Reflexe	$N_m = 6242$
beobachtete Reflexe	$N_o = 4860$ (Reflexe mit $I < 2 \sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet)
	0.067
	0.059
$R_1 = \sum \ F_o\ - \ F_c\ / \sum \ F_o\ $	
$R_2 = (\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2)^{1/2}$	
$(w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0005 F_o^2))$	

Fragment lässt bereits die stabilisierende Rückbindung vom low-spin d^6 -konfigurierten Metall in das π^* -Akzeptororbital des mpz^+ erkennen.

Die außergewöhnlich kurze Ru^{II}-N-Bindung (195 pm) in dem Komplex [(mpz)Ru(NH₃)₅]³⁺ [11] hat es attraktiv erscheinen lassen, die Struktur eines der Wolframtricarbonyl-Komplexe des mpz^+ zu bestimmen. Langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung des luftstabilen [(mpz)W(CO)₃(PCy₃)₂](PF₆) in Dichlormethan lieferte geeignete, jedoch nur sehr kleine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse.

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Lösung der Struktur über "direkte Methoden" gelang mit dem Programmpaket SHELXTL PLUS [16]. Die Positionen der Fluoratome des PF₆⁻-Oktaeders konnten nicht festgelegt werden; sie zeigten sich in abschließenden Differenz-Fouriersynthesen als breite, wenig strukturierte Maxima um das Phosphorzentrum, was auf eine völlig statistische Fehlordnung hinweist. Um dem angenähert Rechnung zu tragen, wurden bei Strukturfaktorberechnungen und Verfeinerungen 18 ausgewählte Positionen mit Populationsparametern von 1/3 berücksichtigt und isotrop behandelt. Die Wasserstoffatompositionen sind berechnet (riding model) und ihr Beitrag wurde bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt; von den Verfeinerungen wurden sie ausgeschlossen. Eine Verbesserung des Ergebnisses wurde durch Korrektur des Absorptionsfehlers mit DIFABS [17] erreicht. Die Resultate der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt [18*].

Zur Veranschaulichung der molekularen Struktur und zur Atombenennung dient Abb. 2, Abb. 1 zeigt die Elementarzelle.

Die Kristallstruktur (Abb. 1) lässt keine besonderen intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere keine π/π -Kontakte zwischen den Einzelmolekülen erkennen. Ursache hierfür ist der Raumbedarf und die abschirmende Wirkung der unpolaren Tricyclohexylphosphin-Liganden, dieses Phosphin mit einem Tolman-Kegelwinkel von 170° [19] weist im vorliegenden Komplex nur C/P/C-Winkel > 100° auf (Tab. 4).

Die Molekülstruktur selbst (Abb. 2) zeigt daher die erwartete *trans*-Anordnung (178.0°) der Phosphine am weitgehend oktaedrisch konfigurierten Metall; die Atom-Metall-Atom-Winkel variieren zwischen 84.8° (CO/CO-Liganden) und 94.0° (Tab. 4). Die Ebene des mpz^+ -Liganden ist gegenüber der besten "Carbonyl"-Ebene (W, C1, C2, C3) um lediglich 7.5° gedreht, was

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (pm²)

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	2508(<1)	7342(<1)	1554(<1)	181(2)
P1	3685(4)	5550(3)	1396(<1)	189(11)
C11	4722(14)	5438(10)	1020(4)	290(50)
C111	5074(18)	4342(12)	878(4)	469(62)
C112	5724(17)	4459(13)	542(4)	462(61)
C113	7077(17)	5143(12)	526(4)	511(66)
C114	6787(17)	6181(12)	678(4)	411(58)
C115	6147(15)	6084(12)	1025(4)	382(56)
C12	4796(14)	5162(9)	1753(3)	243(46)
C121	5978(14)	5940(10)	1883(3)	250(46)
C122	6671(15)	5621(11)	2201(3)	334(52)
C123	7375(18)	4554(11)	2177(4)	456(60)
C124	6226(18)	3758(11)	2062(4)	559(67)
C125	5538(17)	4063(11)	1727(4)	441(61)
C13	2393(14)	4421(10)	1354(3)	223(45)
C131	1370(15)	4522(10)	1062(3)	284(48)
C132	398(15)	3563(11)	1030(4)	422(59)
C133	-502(16)	3413(11)	1331(4)	436(61)
C134	496(15)	3259(10)	1628(4)	401(58)
C135	1587(16)	4198(11)	1671(4)	388(56)
P2	1295(4)	9104(3)	1531(<1)	186(11)
C21	66(15)	9444(10)	1167(3)	283(49)
C211	-329(15)	10592(10)	1127(4)	298(50)
C212	-1175(16)	10762(11)	803(4)	493(60)
C213	-2545(15)	10076(11)	791(4)	388(56)
C214	-2181(14)	8940(10)	833(3)	295(49)
C215	-1283(14)	8802(11)	1158(3)	276(48)
C22	2545(13)	10259(9)	1569(3)	219(44)
C221	3547(14)	10240(10)	1876(3)	281(48)
C222	4546(15)	11201(10)	1885(3)	300(50)
C223	5404(15)	11313(10)	1575(4)	329(53)
C224	4413(14)	11368(10)	1263(4)	337(54)
C225	3440(14)	10386(9)	1244(3)	216(44)
C23	234(15)	9250(10)	1914(3)	275(47)
C231	-779(14)	8363(11)	2000(3)	288(48)
C232	-1429(16)	8517(12)	2343(3)	408(57)
C233	-2227(16)	9557(13)	2381(4)	508(65)
C234	-1184(17)	10436(11)	2291(4)	428(59)
C235	-548(16)	10294(11)	1946(4)	378(55)
N1	2416(10)	7568(8)	947(2)	225(36)
C101	1239(16)	7282(11)	747(4)	356(51)
C102	1110(15)	7511(11)	419(3)	367(53)
N2	2187(13)	8024(10)	273(3)	411(47)
C103	3412(15)	8293(12)	451(4)	351(54)
C104	3515(15)	8066(11)	771(4)	363(54)
C201	2076(20)	8313(14)	-78(4)	645(75)
C1	489(13)	6711(11)	1470(3)	251(49)
O1	-625(10)	6289(7)	1506(2)	337(36)
C2	2656(16)	7218(11)	1944(4)	369(58)
O2	2754(12)	7207(8)	2224(3)	471(41)
C3	4584(18)	7971(14)	1494(4)	517(66)
O3	5649(10)	8337(7)	1553(3)	333(36)
P3	7078(5)	8369(4)	-228(1)	535(18)

auf die Einengung durch die PCy₃-Gruppen zurückzuführen ist; im Falle des [(mpz)Ru(NH₃)₅]³⁺ mit vier gleichen equatorialen NH₃-Liganden beträgt der entsprechende Winkel 45° (Stellung "auf Lücke" [11]).

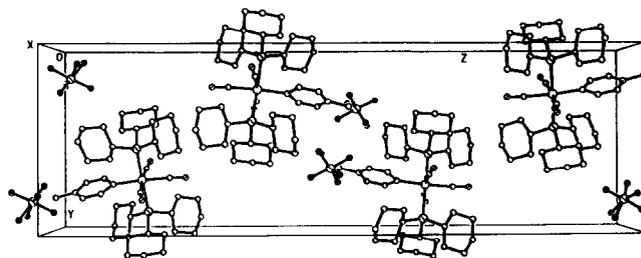
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Im Vergleich zu freiem Bis(tricyclohexylphosphin) tricarbonylwolfram [20] und seinem Additionsprodukt mit HBF_4 [21] sind die W–P-Bindungsängen nicht ungewöhnlich. Im Gegensatz zu diesen Strukturdaten [20,21] ist hier jedoch der Abstand zum Carbonylliganden in *trans*-Stellung zum π -Akzeptor mpz^+ etwa gleich groß wie der zu den *cis*-ständigen CO-Liganden, was die Ähnlichkeit von CO und mpz^+ hinsichtlich schwacher σ -Donorwirkung bei gleichzeitig starkem π -Akzeptoreffekt illustriert. Der W^0 -koordinierte mpz^+ -Ligand zeigt innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbare Bindungsängen wie der Pentaamminruthenium(II)-Komplexes [11]; die hier etwas kürzeren C–C-Bindungen im Ring (*ca.* 136 pm) deuten jedoch eine stärkere Rückbindung vom W^0 , d.h. eine zunehmende Bindungslokalisation in Richtung einer 1,4-Dihydropyrazinradikal-Formulierung [22] an (Gl. (5)).

Entsprechend der starken π -Rückbindung $d(W) \rightarrow \pi^*(\text{mpz}^+)$ ist die W–N-Bindung mit 210.1(10) pm sehr kurz; im Vergleich hierzu betragen repräsentative Abstände zwischen N-Donorzentren und Carbonylwolfram(0)-Fragmenten mit 16 Valenzelektronen 226 pm in Pentacarbonylpyridinwolfram(0) [23], 219 pm in *fac*- $W(\text{CO})_3(\text{dppm})(\text{NCCH}_3)$ [24], 221 pm in $W(\text{CO})_3(\text{NC-CH}_3)_3$ [25] oder 216.1 pm in $W(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)[\text{N}_2\text{C}(\text{Si-Me}_3)_2]$ [26].

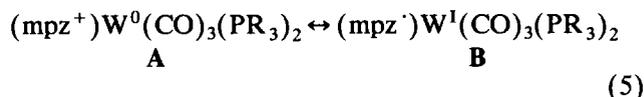
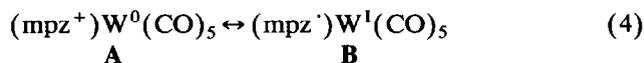
TABELLE 3. Bindungsabstände (pm)

W–P1	255.3(3)	W–C1	200.6(12)	C1–O1	116.0(16)
W–P2	254.2(3)	W–C2	201.2(17)	C2–O2	115.1(20)
W–N1	210.1(10)	W–C3	205.5(17)	C3–O3	109.7(19)
P1–C11	182.8(15)	P2–C21	189.6(14)	N1–C101	138.3(17)
P1–C12	183.0(14)	P2–C22	187.3(12)	C101–C102	137.6(20)
P1–C13	187.2(13)	P2–C23	186.8(14)	N2–C102	133.4(18)
C11–C111	156.1(20)	C21–C211	152.7(18)	N2–C103	136.2(18)
C111–C112	151.8(23)	C211–C212	153.7(21)	C103–C104	134.5(21)
C112–C113	151.4(22)	C212–C213	152.6(20)	C104–N1	139.9(17)
C113–C114	149.7(22)	C213–C214	150.6(19)	N2–C201	148.6(20)
C114–C115	155.5(22)	C214–C215	156.0(19)		
C115–C11	153.7(19)	C215–C21	147.7(18)		
C12–C121	155.3(18)	C22–C221	153.9(18)		
C121–C122	142.2(19)	C221–C222	153.2(19)		
C122–C123	151.8(20)	C222–C223	151.2(20)		
C123–C124	152.8(22)	C223–C224	155.2(21)		
C124–C125	154.8(23)	C224–C225	154.3(18)		
C125–C12	157.0(19)	C225–C22	158.1(18)		
C13–C131	150.7(18)	C23–C231	151.0(19)		
C131–C132	152.1(19)	C231–C232	154.8(19)		
C132–C133	150.8(23)	C232–C233	153.0(22)		
C133–C134	151.4(22)	C233–C234	152.5(22)		
C134–C135	156.9(19)	C234–C235	154.9(22)		
C135–C13	153.1(20)	C235–C23	152.5(19)		

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{mpz})\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2](\text{PF}_6)$.

2.2. Spektroskopie der Kationen

Die Komplexe des $W(\text{CO})_3$ und der wesentlich elektronenreicheren Tricarbonylwolfram(0)-Fragmente $W(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ mit *N*-Methylpyrazinium-Kation zeigen einige deutliche Unterschiede. Bereits die NMR-Verschiebung der Pyrazinringprotonen ist qualitativ sehr unterschiedlich: Der Pentacarbonylwolfram-Komplex weist in Einklang mit verwandten Verbindungen [27] eine Tieffeldverschiebung der Protonen im Aromaten im Vergleich zum unkomplexierten Liganden auf, während die Diphosphintricarbonylkomplexe eine Hochfeldverschiebung zeigen. Der deutliche Unterschied zwischen den beiden Dubletts bei 8.56 und 6.7 ppm für H(2,6) und H(3,5) reflektiert offenbar die sehr unterschiedliche Spindichte an den Zentren im reduzierten Zustand des Methylpyrazinium-Liganden (s.u.), was auf eine starke Beteiligung niedrig liegender Charge-Transfer-angeregter Zustände oder sogar auf eine weitgehende Ladungsübertragung im Grundzustand entsprechend der Formulierung (5A \rightarrow 5B) hindeutet (paramagnetischer Beitrag zur chemischen Verschiebung). Die NMR-Daten lassen somit unterschiedliche Beiträge A oder B der entsprechenden Grenzstrukturen für die Carbonylwolfram-Komplexe erkennen (Gl. (4), (5)).



Damit zusammenhängend ist auch das Charge-Transfer-Absorptionsverhalten [28] der kationischen Komplexe im sichtbaren Bereich, dessen spezielle Lösungsmittelabhängigkeit [29] an anderer Stelle eingehend diskutiert wird.

Verglichen mit jeweils "konventionellen" [20] oder auch $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexen [1] zeigen insbesondere die Diphosphintricarbonylwolfram(0)-Verbindungen des mpz^+ eine Verschiebung der IR-Carbonylschwingungsbanden zu höherer Energie, entsprechend einer

positiven Ladung und hohen π -Akzeptorstärke dieses Liganden.

2.3. Elektrochemisches Verhalten

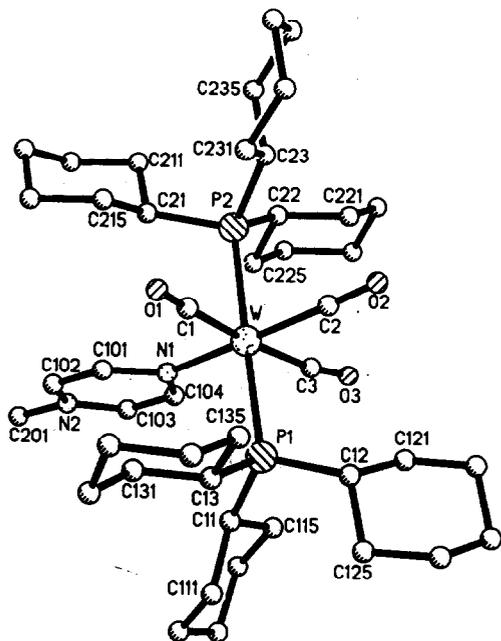
N-Methylpyrazinium und viele seiner Komplexe sind elektrochemisch reversibel zu *N*-Methylpyraziniumradikal-Spezies reduzierbar [12,30]; die Verbindung [(mpz)Ru(NH₃)₅]³⁺ kann reversibel zum Ru^{III}-Komplex oxidiert werden [30]. Abbildung 3 zeigt, daß auch die Komplexe [(mpz)W(CO)₃(PR₃)₂]⁺ elektrochemisch reversibel reduziert und oxidiert werden, wobei die Potentiale in basischem THF und wenig nucleophilem Acetonitril kaum verschieden sind (Tab. 5). Im Vergleich zu [(mpz)Ru(NH₃)₅]³⁺ ($E_{ox} = +0.40$ V *vs.* Fc/Fc⁺) sind die Komplexe mit den besseren Donatoren W(CO)₃(PR₃)₂ leichter oxidierbar (Tab. 5), während [(mpz)W(CO)₅]⁺ bei deutlich höherem Po-

tential irreversibel oxidiert wird. In Einklang mit dieser Interpretation ist die Reduktion der W(CO)₃(PR₃)₂-Komplexe erschwert gegenüber derjenigen von [(mpz)W(CO)₅]⁺, wobei die geringe Differenz zwischen den Reduktionspotentialen von mpz⁺ und [(mpz)W(CO)₃(PR₃)₂]⁺ eine Kompensation koordinativer Polarisierung $L^{\delta+} \rightarrow M^{\delta-}$ durch starke π -Rückbindung $L \leftarrow M$ im Grundzustand anzeigt [29,31,32].

Der Abstand zwischen Oxidations- und Reduktionspotential ist für den Pentacarbonylwolframkomplex etwas größer als für die Kationen [(mpz)W(CO)₃(PR₃)₂]⁺, in Übereinstimmung mit der kürzerwelligen Charge-Transfer-Absorption des [(mpz)W(CO)₅]⁺. Erwartungsgemäß liegen die Reduktionspotentiale der *N*-Methylpyrazinium-Komplexe zwischen denen entsprechender zweikerniger Pyrazinkomplexe [33,34] und dem sehr stark zu positiven Werten verschobenen Po-

TABELLE 4. Bindungswinkel (°)

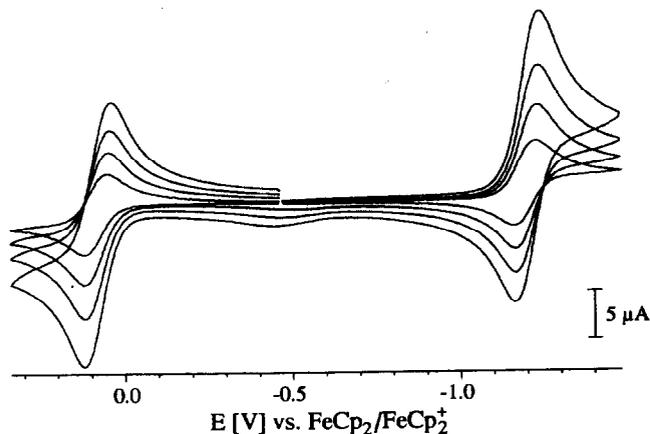
P1-W-P2	178.0(1)	P1-C11-C111	119.9(10)	P2-C21-C211	116.2(9)
P1-W-N1	92.3(3)	P1-C11-C115	113.2(10)	P2-C21-C215	111.4(9)
P2-W-N1	89.5(3)	C111-C11-C115	108.3(11)	C211-C21-C215	110.2(11)
		C11-C111-C112	109.6(12)	C21-C211-C212	110.1(11)
P1-W-C1	91.3(4)	C111-C112-C113	115.3(13)	C211-C212-C213	109.6(12)
P1-W-C2	90.1(4)	C112-C113-C114	110.5(13)	C212-C213-C214	112.4(11)
P1-W-C3	88.7(5)	C113-C114-C115	112.4(13)	C213-C214-C215	108.5(11)
P2-W-C1	87.6(4)	C11-C115-C114	111.2(12)	C21-C215-C214	112.1(11)
P2-W-C2	88.1(4)				
P2-W-C3	92.2(5)	P1-C12-C121	117.7(9)	P2-C22-C221	113.7(9)
		P1-C12-C125	114.9(10)	P2-C22-C225	109.5(8)
N1-W-C1	94.0(5)	C121-C12-C125	108.0(10)	C221-C22-C225	112.6(10)
N1-W-C2	176.2(5)	C12-C121-C122	113.5(11)	C22-C221-C222	110.3(11)
N1-W-C3	92.4(5)	C121-C122-C123	111.2(12)	C221-C222-C223	111.8(11)
		C122-C123-C124	109.9(13)	C222-C223-C224	113.5(11)
C1-W-C2	88.8(6)	C123-C124-C125	111.2(12)	C223-C224-C225	109.0(11)
C1-W-C3	173.6(6)	C12-C125-C124	109.5(12)	C22-C225-C224	110.3(10)
C2-W-C3	84.8(6)				
		P1-C13-C131	112.4(9)	P2-C23-C231	116.5(9)
W-C1-O1	173.1(11)	P1-C13-C135	112.2(9)	P2-C23-C235	114.2(10)
W-C2-O2	176.1(12)	C131-C13-C135	113.2(11)	C231-C23-C235	111.0(11)
W-C3-O3	171.4(15)	C13-C131-C132	110.2(11)	C23-C231-C232	111.1(11)
		C131-C132-C133	110.9(12)	C231-C232-C233	113.3(12)
W-P1-C11	112.0(4)	C132-C133-C134	110.5(12)	C232-C233-C234	109.0(12)
W-P1-C12	113.3(4)	C133-C134-C135	110.8(12)	C233-C234-C235	112.3(12)
W-P1-C13	116.5(4)	C13-C135-C134	111.1(12)	C23-C235-C234	114.4(12)
C11-P1-C12	111.6(6)				
C11-P1-C13	101.2(6)	C101-N1-C104	111.5(11)		
C12-P1-C13	101.3(6)	N1-C101-C102	124.8(13)		
		C101-C102-N2	119.8(13)		
W-P2-C21	110.9(4)	C102-N2-C103	118.8(12)		
W-P2-C22	117.0(4)	C102-N2-C201	121.6(12)		
W-P2-C23	115.2(4)	C103-N2-C201	119.5(13)		
C21-P2-C22	103.1(6)	N2-C103-C104	120.5(13)		
C21-P2-C23	109.5(6)	N1-C104-C103	124.5(12)		
C22-P2-C23	100.0(6)				
W-N1-C101	124.4(8)				
W-N1-C104	124.1(8)				

Abb. 2. Molekülstruktur des Kations in $[(mpz)W(CO)_3(PCy_3)_2](PF_6)$.

tential für diquartärnierte Pyrazine [35]. Das Oxidationspotential von $[(mpz)W(CO)_3(P^iPr_3)_2]^+$ liegt wegen der positiven Ladung höher als das des zweikernigen Pyrazinkomplexes von $W(CO)_3(P^iPr_3)_2$ [34].

2.4. ESR-Spektroskopie der Radikalkomplexe

Durch Einelektronenreduktion entstehen aus Komplexen des *N*-Methylpyrazinium-Kations Verbindungen des *N*-Methylpyraziniumradikals, die aufgrund der 7 π -Elektronenkonfiguration beständig sind [36] und sich zur Untersuchung von Metall-Ligand-Bindung über hochauflösende ESR-Spektroskopie eignen [12].

Abb. 3. Cyclovoltammogramme von $[(mpz)W(CO)_3(P^iPr_3)_2](PF_6)$ in THF/0.1 M Bu_4NPF_6 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (20, 50, 100, 200 mV/s).TABELLE 5. Redoxpotentiale ^a von Komplexen des *N*-Methylpyrazins

Komplex ^b	E_{ox}	E_{red}	Solvens ^c
mpz ⁺	–	–1.13(85) ^e	CH ₃ CN
(mpz ⁺)W(CO) ₅	> +1.0 ^d	–0.76(110)	CH ₃ CN
(mpz ⁺)W(CO) ₃ (P ⁱ Pr ₃) ₂	+0.15(70)	–1.18(65)	CH ₃ CN
	+0.08(75)	–1.20(75)	THF
(mpz ⁺)W(CO) ₃ (PCy ₃) ₂	+0.17(85)	–1.19(75)	CH ₃ CN
	+0.13(75)	–1.20(70)	THF

^a Aus cyclovoltammetrischen Messungen bei 100 mV/s. Potentiale in V vs. Ferrocen/Ferrocenium, Peakpotentialabstände in mV (in Klammern).

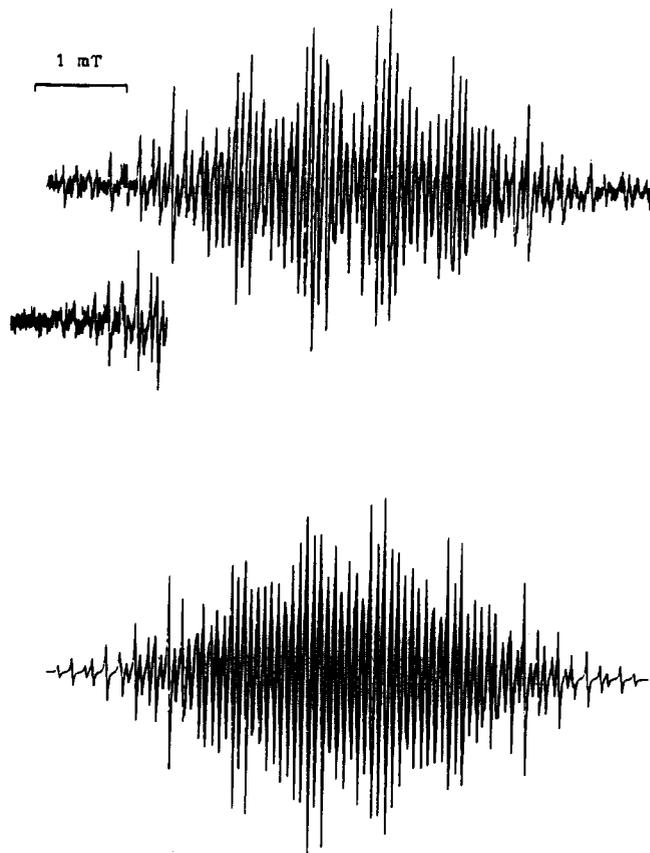
^b Hexafluorophosphate.

^c Jeweils 0.1 M Bu_4NPF_6 .

^d Irreversible Oxidation (anodisches Peakpotential).

^e Bei 1 V/s Registriereschwindigkeit.

Abbildungen 4 und 5 zeigen entsprechende Spektren für elektrochemisch erzeugtes $(mpz^-)W(CO)_5$ und für das chemisch, d.h. durch Reduktion von $[(mpz)W(CO)_3(P^iPr_3)_2]^+$ mit Kalium in THF/ P^iPr_3 /[2.2.2]-Kryptand hergestellte Radikal. Die Analyse der Hyper-

Abb. 4. Oben: ESR-Spektrum von elektrolytisch erzeugtem $(mpz^-)W(CO)_5$ in Acetonitril/0.1 M Bu_4NClO_4 , mit verstärktem Tieffeld-Randbereich. Unten: Computersimulation mit den Daten aus Tab. 6 und 0.019 mT Linienbreite.

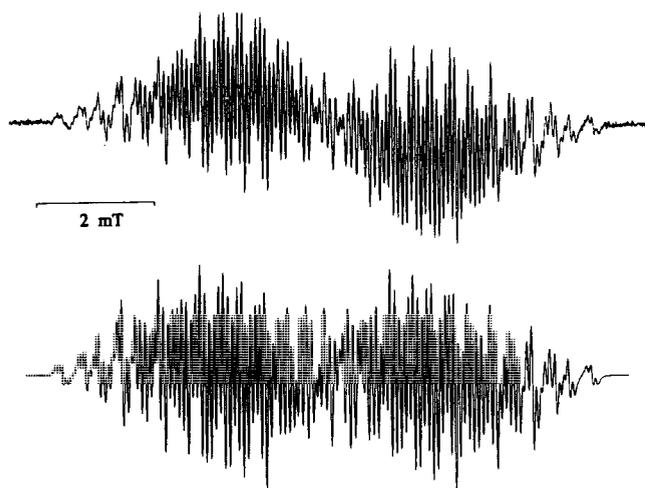


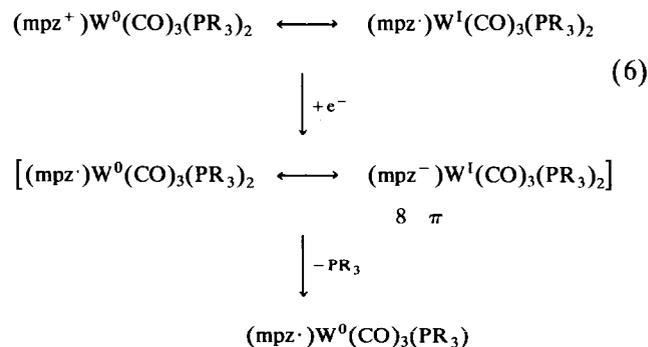
Abb. 5. Oben: ESR-Spektrum von $(mpz\cdot)W(CO)_3(PiPr_3)$, erzeugt durch Reduktion des Diphosphinkomplexes mit Kalium in THF/ $PiPr_3$ /[2.2.2]-Kryptand. Unten: Computersimulation mit den Daten aus Tab. 6 und 0.054 mT Linienbreite.

feinstruktur mittels Spektrensensitivitäten (Abbn. 4, 5) liefert Daten, die in Tab. 6 mit denen anderer Komplexe des $mpz\cdot$ zusammengefasst sind.

Beide Radikalkomplexe lassen sich eindeutig als Komplexe des mpz -Radikals mit diamagnetischem $W(0)$ auffassen, wobei allerdings bereits der erhöhte g -Faktor des Phosphintricarbonyl-Systems eine stärkere Beteiligung des Metalls mit seiner großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante von 2089 cm^{-1} anzeigt [39,40].

Ein überraschender Befund der ESR-Analyse ist die sehr große ^{31}P -Kopplungskonstante für *nur einen* koordinierten Triisopropylphosphin-Liganden im Produkt der Reduktion von $[(mpz)W(CO)_3(PiPr_3)_2]^+$, auch wenn Triisopropylphosphin im Überschuß zugegeben

wird, um ein etwa vorhandenes Dissoziationsgleichgewicht zu beeinflussen. Da bei der vorliegenden Auflösung auch kleinste Kopplungen nachweisbar wären, muß von der vollständigen Dissoziation (6) eines Phosphin-Liganden als Folge der Reduktion ausgegangen werden—ein Vorgang, der sich unter den angegebenen Bedingungen elektrochemisch *nicht* nachweisen lässt.



Offenbar wird der Elektronenreichtum am Metall aufgrund der Delokalisation (5) durch Reduktion so weit erhöht, daß einer der raumbeanspruchenden Phosphin-Donorliganden abgespalten wird. Ob die entstehende 16 Valenzelektronen-Radikalspezies sich mit Lösungsmittelmolekülen zum 18 VE-Teilchen absättigt, bleibt ungeklärt; die ^{31}P -Kopplungskonstante des verbleibenden Phosphinliganden ist mit *ca.* 3.2 mT mehr als doppelt so groß wie in den vergleichbaren Komplexen $(L^-)W(CO)_4(PR_3)$ [41,42], was gegen die Bildung eines konventionellen Komplexes mit oktaedrisch konfiguriertem Metall spricht. Wolfram(0)-Komplexe mit 16 Valenzelektronen sind bei entsprechender Abschirmung isolierbar [43]; andererseits sind Bis(tricyclohexylphosphin)tricarbonylmetall-

TABELLE 6. ESR-Daten ^a für *N*-Methylpyrazinium-Radikalverbindungen $[Me-NC_4H_4N-X]_n$

X	Me	H	$W(CO)_5$	/	$Fe(CN)_5$	$W(CO)_3(PR_3)^b$
n	1+	1+	0	0	3-	0
$a(H^{Me})$	0.830	0.851	0.714	0.732	0.718	0.617
$a(^{14}N-Me)$	0.836	0.891	0.784	0.828	0.821	0.709
$a(H^{2,6})$	0.285	0.310	0.386	0.458	0.477	0.394
$a(H^{3,5})$	0.285	0.292	0.154	0.121	0.102	0.077
$a(^{14}N-X)$	0.836	0.705	0.870	0.700	0.718	0.862
$a(X)$						3.235 ^c
g -Faktor	^d	2.0034	2.0051	2.0034	2.0032	2.0087
	[37]	[38] ^e	^f	[12]	[12]	^g

^a Kopplungskonstanten a in mT.

^b $R = iPr$, Verlust eines Phosphinliganden durch Reduktion (s. Text). Mit $R = Cy$ wird ein schlecht aufgelöstes ESR-Spektrum bei $g = 2.0083$ erhalten.

^c $a(^{31}P)$ für einen Phosphinliganden.

^d Nicht berichtet.

^e In DMF/0.1 M Bu_4NClO_4 .

^f In Acetonitril/0.1 M Bu_4NClO_4 .

^g In THF/ $PiPr_3$.

Radikale bereits ohne zusätzlichen Radikal-Liganden relativ beständig [44]. Die Bildung fünffach koordinierter Komplexe nach Reduktion eines stark gebundenen Liganden ist ebenfalls schon beobachtet worden [45].

Die Zuordnung der übrigen Kopplungskonstanten erfolgt aufgrund etablierter Kriterien: Die ^{14}N -Kopplungskonstante $a(\text{N-Me})$ ist immer etwas größer [46] als die eindeutig festlegbare Kopplung der drei Methylprotonen. Die großen ^{14}N -Kopplungen $a(\text{N-W}) > 0.85$ mT der Wolfram(0)-Radikalkomplexe rühren aus einem generell zu beobachtenden Koordinationseffekt [40] bei der Bindung von Carbonylwolfram(0)-Zentren an radikalische Stickstoffheterocyclen her.

Charakteristisch und durch Hückel-MO-Störungsrechnungen nachvollziehbar [12] ist die Abweichung der beiden Kopplungskonstanten für die unterschiedlichen Pyrazinprotonen $\text{H}^{2,6}$ und $\text{H}^{3,5}$ von einem Mittelwert bei ca. 0.3 mT. Diese Abweichungen zu höheren und niedrigeren Werten sind dann besonders deutlich, wenn sich das an N^4 koordinierte Elektrophil stark vom Methylkation an N^1 unterscheidet. Ausgehend vom symmetrischen Dimethylpyrazinium-Kation hat der Ersatz CH_3^+/H^+ erwartungsgemäß nur einen geringen Effekt [38]. Koordination von $\text{W}(\text{CO})_5$ bewirkt eine Aufspaltung, die jedoch noch nicht ganz so groß ist wie bei unkoordiniertem *N*-Methylpyrazinium-Radikal; $\text{W}(\text{CO})_5$ wirkt danach noch als Netto-Elektronenakzeptor. Pentacyanoferrat(II) und auch Phosphinetricarbonylwolfram(0) dagegen zeigen stärkere Differenzen der Pyrazinprotonenkopplung in koordiniertem mpz $^+$, wobei die generell niedrigeren Werte des (mpz $^+$) $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$, auch hinsichtlich der Methylprotonenkopplung (Tab. 6), eine bereits beträchtliche Spindelokalisation zum Metall anzeigen (6). Bestätigt wird dies durch den ungewöhnlich [39–42] großen *g*-Faktor; die ^{183}W -Isotopenkopplung konnte wegen des nicht genügend hohen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Möglicherweise ist die noch ausgeprägtere Elektronendelokalisation im Diphosphinetricarbonylmetall-Komplex verantwortlich für dessen Instabilität (6), da hierbei ein 1,4-Dihydropyrazinderivat mit "antiaromatischer" 8 π -Elektronenkonfiguration [36] als bedeutende Grenzstruktur auftreten sollte.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten—soweit nicht anders erwähnt—unter Argon als Schutzgas in getrockneten Lösungsmitteln.

^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Bruker AM-250 gemessen. Zur Aufnahme der ESR-Spektren von chemisch oder elektrochemisch [47] erzeugten

Radikalkomplexen diente ein Bruker ESP 300-System mit NMR-Gaussmeter ER035M und einem Mikrowellenzähler HP 5350B. IR-Schwingungsspektren wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer 684 gemessen. Die Aufnahme von Elektronenabsorptionsspektren erfolgte unter Verwendung von Spektralphotometern Omega 10 von Bruins Instruments und UV160 von Shimadzu.

Zur cyclischen Voltammetrie diente ein Galvanostat/Potentiostat M273 von PAR mit einem Funktionsgenerator M175; verwendet wurden eine Glaskohlenstoff-Arbeits-elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und ein Ag/AgCl-Referenzsystem (interne Eichung mit dem Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar).

Angaben zur Kristallstrukturbestimmung des Komplexsalzes $[(\text{mpz})\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2](\text{PF}_6)$ sind in Tabelle 1 enthalten. Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 31 ausgesuchten Reflexen ($10^\circ < 2\theta < 25^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung (Wyckoff-Scan) mit einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $30^\circ/\text{min}$ variierte. Die geringe Kristallgröße bedingte einen starken Abfall der Intensitätswerte mit wachsendem θ , so daß im Bereich $2\theta > 45^\circ$ die Intensitätsmessung sinnlos erschien. Die verwendeten Atomstreu-faktoren entstammen Standardquellen [48].

Die Ausgangskomplexe $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$, $\text{R} = i\text{Pr}$ und Cy , wurden nach Literaturvorschrift [20] hergestellt.

3.1. *N*-Methylpyrazinium-hexafluorophosphat

Dieser Komplex wurde aus *N*-Methylpyraziniumiodid [49] durch Anionenaustausch mit einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Wasser und weitere Umkristallisation in ca. 60% Ausbeute hergestellt (negativer Nachweis auf Iodid mit KNO_2 -Stärke). Analyse: Gef.: C, 25.06; H, 2.91; N, 11.65. $\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ (240.1) ber.: C, 25.01; H, 2.94; N, 11.67%. ^1H -NMR (CD_3CN), δ in ppm: 4.38 (s, 3H), 8.70 (d, 2H), 9.40 (d, 2H), $^3J = 2.8$ Hz.

3.2. *N*-Methylpyraziniumpentacarbonylwolfram(0)-hexafluorophosphat $[(\text{mpz})\text{W}(\text{CO})_5](\text{PF}_6)$

Eine Lösung von 170 mg (0.47 mmol) Hexacarbonylwolfram in 75 ml THF wird 3 h in einem Photoreaktor bestrahlt. Die gelbe Lösung von $(\text{thf})\text{W}(\text{CO})_6$ wird mit einer THF-Lösung von 90 mg (0.375 mmol) *N*-Methylpyraziniumhexafluorophosphat versetzt, nach drei Tagen fällt das Produkt als ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 120 mg (56%). Analyse: Gef.: C, 22.65; H, 1.68; N, 4.70. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{PW}$ (564.0) ber.: C, 21.30; H, 1.25; N, 4.97%. IR (Aceton-Lösung): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 2080, 1940(br), 1890 cm^{-1} . IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 2080, 1930(br), 1890 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃), δ in ppm: 2.56 (s, 3H), 9.15 (d, 2H), 9.50 (d, 2H); ³J(HH) = 4.4 Hz. UV/Vis (THF): λ_{max} = 534 nm [29].

3.3. trans,mer-Bis(triisopropylphosphin)(N-methylpyrazinium)tricarbonsylwolfram(0)-hexafluorophosphat [(mpz)W(PⁱPr₃)₂(CO)₃](PF₆)

Eine Suspension von 142 mg (0.59 mmol) N-Methylpyraziniumhexafluorophosphat und 348 mg (0.59 mmol) W(PⁱPr₃)₂(CO)₃ in 5 ml Toluol wird 24 h gerührt, worauf das ausgefallene, luftbeständige blauviolette Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 390 mg (80%). Analyse: Gef.: C, 36.86; H, 5.91; N, 3.80. C₂₆H₄₉F₆N₂O₃P₃W (828.5) ber.: C, 37.70; H, 5.96; N, 3.38%. IR (CH₂Cl₂): ν̄(CO) 1982, 1907, 1859 cm⁻¹. IR (KBr): ν̄(CO) 1960, 1883, 1828 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃CN), δ in ppm: 1.33 (dd, 36H), 2.24 (s, 3H), 2.65 (m, 6H), 6.70 (d, 2H), 8.56 (d, 2H); ³J(H/H, Pyrazin) = 5.5 Hz, ³J(H/H, iso-Propyl) = 7.2 Hz, ³J(P/H) = 13.7 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃), δ in ppm: 28.8 (pt, 2P), -143.9 (sept, 1 P); ¹J(³¹P/¹⁸³W) = 251 Hz, ¹J(³¹P/¹⁹F) = 713 Hz. UV/Vis (THF): λ_{max} = 613 nm.

3.4. trans,mer-Bis(tricyclohexylphosphin)(N-methylpyrazinium)tricarbonsylwolfram(0)-hexafluorophosphat [(mpz)W(PCy₃)₂(CO)₃](PF₆)

Eine Suspension von 163 mg (0.68 mmol) N-Methylpyraziniumhexafluorophosphat und 583 mg (0.70 mmol) W(PCy₃)₂(CO)₃ in 7 ml Toluol wird 24 h gerührt, worauf das ausgefallene, luftbeständige blauviolette Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 489 mg (65%). Analyse: Gef.: C, 48.18; H, 6.86; N, 2.88. C₄₄H₇₃F₆N₂O₃P₃W (1068.9) ber.: C, 49.44; H, 6.88; N, 2.62%. IR (CH₂Cl₂): ν̄(CO) 1983, 1908, 1856 cm⁻¹. IR (KBr): ν̄(CO) 1962, 1888, 1843, 1828 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃CN), δ in ppm: 1.3–1.9 (m, 60H), 2.23 (s, 3H), 2.33 (m, 6H), 6.72 (d, 2H), 8.54 (d, 2H); ³J(H/H, Pyrazin) = 5.5 Hz. ³¹P-NMR ((CDCl₃), δ in ppm: 16.8 (pt, 2P), -143.8 (sept, 1 P); ¹J(³¹P/¹⁸³W) = 248 Hz, ¹J(³¹P/¹⁹F) = 712 Hz. UV/Vis (THF): λ_{max} = 609 nm.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 270), der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur und Bemerkungen

- G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. L. Swanson, P. J. Vergamini und H. J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 451.
- G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **21** (1988) 120.
- P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 705.

- W. L. Darby und L. M. Vallarino, *Inorg. Chim. Acta*, **75** (1983) 65.
- J. A. McCleverty, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 37.
- M. B. Inoue, M. Inoue, M. A. Bruck und Q. Fernando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 515.
- W. Kaim und W. Matheis, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1323; W. Matheis und W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86** (1990) 3337.
- H. E. Toma und J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1039; H. D. Wohlers, K. D. Tassel, B. A. Bowermann und J. D. Petersen, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2837.
- P. D. Ford, D. P. Rudd, R. Gaunder und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1187.
- C. Creutz und M. H. Chou, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 2995.
- J. F. Wishart, A. Bino und H. Taube, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 3318.
- D. R. Eaton, J. M. Watkins und R. J. Buist, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 5604.
- J.-M. Malinge, M. Sip, A. J. Blacker, J.-M. Lehn und M. Leng, *Nucleic Acids Res.*, **18** (1990) 3887.
- L. M. Sayre, P. K. Arora, S. C. Feke und F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 2464.
- G. Matsubayashi, K. Akiba und T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 4744.
- Siemens Analytical X-Ray Instruments, *SHELXTL PLUS, Release 3.4*, Januar 1989.
- N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56422, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313.
- H. J. Wassermann, G. J. Kubas und R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 2294.
- L. S. van der Sluys, K. A. Kubat-Martin, G. J. Kubas und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 306.
- H.-D. Hausen, A. Schulz und W. Kaim, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 2059.
- L. Tutt und J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5830.
- D. J. Darensbourg, D. J. Zalewski, C. Plepys und C. Campana, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 3727.
- E. J. M. Hamilton, D. E. Smith und A. J. Welch, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43** (1987) 1214.
- M. J. Menu, G. Crocco, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und G. Bertrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1598.
- C. Bessenbacher und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 83.
- C. R. Johnson und R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 2439.
- W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher und A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, **321** (1987) 215.
- J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz und N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2381.
- B. Olbrich-Deussner, R. Gross und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, **366** (1989) 155.
- W. Bruns, W. Kaim, M. Ladwig, B. Olbrich-Deussner, T. Roth und B. Schwederski, in A. J. L. Pombeiro und J. McCleverty (Hrsg.), *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, im Druck.
- M. M. Zulu und A. J. Lees, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 1139.

- 34 W. Bruns und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) C45.
35 A. Schulz und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 129.
36 W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.*, 8 (1987) 247.
37 M. K. Ahn und C. S. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 632.
38 W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1984) 1357.
39 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187.
40 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3442.
41 W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 171.
42 B. Olbrich-Deussner und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 335.
43 U. Schubert, W. Hepp und J. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 173.
44 H. W. Walker, G. B. Rattinger, R. L. Belford und T. L. Brown, *Organometallics*, 2 (1983) 775.
45 F. Hartl und A. Vlcek, Jr., *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3048.
46 K. Scheffler und H. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin, 1970.
47 W. Kaim, S. Ernst und V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 173.
48 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974; *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. A, Reidel, Dordrecht, 1983, No. 14.
49 C. Stoehr, *J. Prakt. Chem.*, 49 (1894) 402; C. Stoehr, *J. Prakt. Chem.*, 51 (1895) 462.