

Synthese und Struktur von η^2, η^2 -Butadien-bis[η^2 -butadien-(2,2'-bipyridyl)nickel(0)]

Übergangsmetallkomplexe VI

Wilfried Mayer, Günther Wilke*,
Reinhard Benn**, Richard Goddard und Carl Krüger***

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 17. Dezember 1984. Angenommen 7. Januar 1985)

Synthesis and Structure of η^2, η^2 -Butadiene-bis[η^2 -butadiene-(2,2'-bipyridyl)nickel(0)]
Transition Metal Complexes VI

The title compound (**III**) was prepared by reaction of trisethenenickel(0) (**II**), 2,2'-bipyridyl and butadiene at -40°C in the form of dark grey-green crystals with a metallic luster. The structure was determined by X-ray crystallography.

(*Keywords: Butadiene-nickel complex; Nickel-complex; X-Ray analysis*)

Einleitung

Mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen kann Butadien katalytisch sowohl zu offenkettigen als auch cyclischen Produkten dimerisiert und trimerisiert sowie zu hochmolekularen Stoffen wie 1,2- bzw. 1,4-*cis* und 1,4-*trans*-Polybutadien polymerisiert werden. Bei allen Umwandlungen dieser Art geht den C—C-Verknüpfungen eine Koordination der Butadienmoleküle an das jeweilige Übergangsmetallatom des Katalysators voraus. Komplexchemische Untersuchungen haben gezeigt, daß Butadien als Ligand auf sehr unterschiedliche Weise koordiniert werden kann. Im folgenden werden nur die Prototypen diskutiert. Stammverbindung der Butadienkomplexe ist das $(\text{CO})_3\text{FeC}_4\text{H}_6^1$, für das röntgenographisch eine

* Herrn Prof. Dr. Karl Schlögl zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

** NMR-Spektroskopie.

*** Röntgenstrukturanalyse.

s-cis- η^4 -Form nachgewiesen wurde². Diese Form tritt auch beim Tris- η^4 -butadienmolybdän⁵ auf, das hier erwähnt wird, da an das Metallatom ausschließlich Butadienmoleküle gebunden sind.

Im Falle der Cyclooctatetraenmetallbutadienkomplexe ($COTMC_4H_6$, $M = Ti, Zr, Hf$) haben wir NMR-spektroskopisch nachgewiesen, daß diese Systeme in Lösung dynamisches Verhalten zeigen, d. h. die terminalen Protonen der *s-cis- η^4* - über eine *1,4- η^2* -Form (*1,4- η^2* -Form = Metallacyclopenten) austauschen⁴. Im Kristall liegt beim $COTTiC_4H_6$ röntgenographisch ermittelt⁵ ausschließlich die *s-cis- η^4* -Form vor.

Bemerkenswert ist, daß beim $Cp_2ZrC_4H_6$ sowohl ein $Cp_2Zr-s-cis-\eta^4-C_4H_6$ als auch ein $Cp_2Zr-s-trans-\eta^4-C_4H_6$ isoliert werden konnten⁶. Die beiden Formen lassen sich thermisch bzw. photochemisch ineinander umwandeln. Eine *s-trans*-Anordnung nimmt das Butadien allgemein ein, wenn zwei Metallatome gebunden werden. Wiederum findet sich der Prototyp beim Eisen, und zwar als $[Fe(CO)_4]_2C_4H_6$ ⁷.

Komplexe der bisher besprochenen Typen existieren von zahlreichen Übergangsmetallen. Man kennt jedoch erst wenige Beispiele⁸ von Komplexen, in denen das Butadien nur über eine der beiden Doppelbindungen koordiniert ist. Erstmals wurde dieser Typ beim $(CO)_4FeC_4H_6$ ⁷ gefunden. Im folgenden wird über einen Komplex berichtet, in dem zwei 2,2'-Bipyridylnickel(0)-Gruppen an drei Butadienmoleküle gebunden sind.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte erfolgte unter Reinstargon. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr, angefertigt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Bruker WH 400 (400 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte bzgl. der β -Restprotonensignale von THF-*d*₈ (δ 3.58) angegeben.

η^2, η^2 -Butadien-bis[η^2 -butadien(2,2'-bipyridyl)nickel(0)] (III)

Eine Suspension von 2 g (9.08 mmol) *E,E,E*-1,5,9-cyclododecatriennickel(0) (I)⁹ in 15 ml absol. Ether werden bei $-20^\circ C$ mit Ethylen gesättigt und zu Trisethylnickel(0) (II)¹⁰ umgesetzt. Dabei wechselt die Farbe der Mischung von Rot nach Gelb. Bei $-40^\circ C$ werden während 10 min 1.355 g (8.68 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 12 ml absol. Ether tropfenweise zugesetzt und die Mischung 20 min gerührt. Nach Zusatz von 6 ml flüssigem Butadien ($-70^\circ C$) bleibt die Mischung 2 d bei $-40^\circ C$ stehen, wobei sich große grau-grüne, metallisch glänzende Kristalle bilden. Die überstehende grüngefärbte Mutterlauge wird abgehebert. Die Kristalle wäscht man mehrmals mit je 10 ml Pentan ($-70^\circ C$) und trocknet sie bei $-40^\circ C$ 2.5 h im Ölpumpenvakuum. Ausbeute 2.21 g (3.7 mmol III), 85% bezogen auf eingesetztes Bipyridyl. Fp./Zp. 96–97 $^\circ C$, blaue Schmelze, Gasentwicklung.

$C_{32}H_{34}N_4Ni_2$ (592.07). Ber. C 64.92 H 5.79 N 9.46 Ni 19.82.
Gef. C 64.81 H 5.69 N 9.54 Ni 19.79.

Tabelle 1. *Fraktionelle Atomkoordinaten und ihre äquivalenten isotropen thermischen Parameter für III* [$U_{\text{eq}} = (U_1^*U_2^*U_3^*)^{1/3}$, U_1, U_2, U_3 sind die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix. Standardabweichungen in Klammern, Atombezeichnungen s. Abb. 1]

| ATOM | X | Y | Z | U eq. |
|------|------------|-----------|------------|----------|
| NI | 0.0367(1) | 0.1806(1) | -0.0910(1) | 0.034 |
| N1 | -0.0954(1) | 0.2826(1) | 0.0822(2) | 0.034 |
| N2 | -0.1719(1) | 0.1940(1) | -0.2788(2) | 0.037 |
| C1 | -0.0471(2) | 0.3336(1) | 0.2658(2) | 0.041 |
| C2 | -0.1475(2) | 0.4039(2) | 0.3760(3) | 0.048 |
| C3 | -0.3064(2) | 0.4232(2) | 0.2972(3) | 0.052 |
| C4 | -0.3584(2) | 0.3719(1) | 0.1095(3) | 0.046 |
| C5 | -0.2515(1) | 0.3028(1) | 0.0055(2) | 0.035 |
| C6 | -0.2942(2) | 0.2473(1) | -0.1972(2) | 0.037 |
| C7 | -0.4478(2) | 0.2482(2) | -0.2969(3) | 0.051 |
| C8 | -0.4760(2) | 0.1930(2) | -0.4867(3) | 0.059 |
| C9 | -0.3524(3) | 0.1402(2) | -0.5705(3) | 0.057 |
| C10 | -0.2030(2) | 0.1409(1) | -0.4653(3) | 0.048 |
| C11 | 0.0677(2) | 0.0053(1) | -0.0297(2) | 0.035 |
| C12 | 0.1829(2) | 0.0598(1) | 0.0906(3) | 0.043 |
| C13 | 0.1797(2) | 0.1797(2) | -0.2565(3) | 0.047 |
| C14 | 0.1547(2) | 0.2928(1) | -0.1446(3) | 0.041 |
| C15 | 0.2569(2) | 0.3212(1) | 0.0387(3) | 0.044 |
| C16 | 0.2448(2) | 0.4275(2) | 0.1477(4) | 0.057 |
| H 1 | 0.064(2) | 0.318(2) | 0.322(3) | 0.048 |
| H 2 | -0.109(2) | 0.438(2) | 0.507(4) | 0.055 |
| H 3 | -0.379(2) | 0.473(2) | 0.363(4) | 0.054 |
| H 4 | -0.469(2) | 0.385(2) | 0.051(3) | 0.052 |
| H 7 | -0.532(2) | 0.287(2) | -0.241(4) | 0.055 |
| H 8 | -0.582(3) | 0.189(2) | -0.553(4) | 0.068 |
| H 9 | -0.370(3) | 0.100(2) | -0.697(4) | 0.071 |
| H10 | -0.108(2) | 0.105(2) | -0.518(4) | 0.051 |
| H11 | 0.091(2) | -0.050(2) | -0.151(3) | 0.046 |
| H12A | 0.288(2) | 0.039(2) | 0.065(3) | 0.044 |
| H12B | 0.179(3) | 0.090(2) | 0.223(4) | 0.056 |
| H13A | 0.284(2) | 0.123(2) | -0.219(3) | 0.049 |
| H13B | 0.133(2) | 0.171(2) | -0.398(4) | 0.051 |
| H14 | 0.080(2) | 0.359(2) | -0.204(4) | 0.058 |
| H15 | 0.339(2) | 0.259(2) | 0.087(4) | 0.052 |
| H16A | 0.318(3) | 0.438(2) | 0.273(4) | 0.065 |
| H16B | 0.152(3) | 0.493(2) | 0.113(4) | 0.064 |

692 mg (1.17 mmol) **III** wurden in Toluol bei 60–70 °C mit überschüssigem Cyclooctatetraen umgesetzt, das Gas abgepumpt und massenspektrometrisch analysiert. 48 ml Butadien, d. s. 62%. Bei einem gleichartigen Versuch ohne Toluol in überschüssigem Triphenylphosphit erhielt man 73.4% d. Th. an Butadien.

415 mg (0.7 mmol) **III** wurden in 3 ml Toluol mit *Raney*-Nickel bei RT mit H₂

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von **III**. Siehe Abb. 1 für die verwendeten AtombezeichnungenAbstände

| | | | |
|--------|----------|----------|----------|
| Ni-N1 | 1.981(2) | C11-C11* | 1.462(3) |
| Ni-N2 | 2.006(2) | C11-C12 | 1.401(3) |
| Ni-C11 | 2.094(2) | C13-C14 | 1.415(3) |
| Ni-C12 | 2.030(2) | C14-C15 | 1.438(3) |
| Ni-C13 | 1.989(2) | C15-C16 | 1.340(4) |
| Ni-C14 | 2.058(2) | | |

Winkel

| | | | |
|------------|----------|--------------|----------|
| N1-Ni-N2 | 81.1(1) | C12-C11-C11* | 124.3(2) |
| N1-Ni-C11 | 104.8(1) | Ni-C11-C11* | 110.3(1) |
| N1-Ni-C12 | 101.1(1) | Ni-C11-C12 | 67.7(1) |
| N1-Ni-C13 | 144.7(1) | Ni-C12-C11 | 72.6(1) |
| N1-Ni-C14 | 104.3(1) | Ni-C13-C14 | 72.2(1) |
| N2-Ni-C11 | 96.9(1) | Ni-C14-C13 | 67.0(1) |
| N2-Ni-C12 | 136.1(1) | C13-C14-C15 | 123.7(2) |
| N2-Ni-C13 | 104.3(1) | C15-C14-Ni | 106.4(1) |
| N2-Ni-C14 | 111.5(1) | C14-C15-C16 | 127.0(2) |
| C11-Ni-C12 | 39.7(1) | N1-Ni-D1 | 103.8(1) |
| C11-Ni-C13 | 109.0(1) | N1-Ni-D2 | 124.2(1) |
| C11-Ni-C14 | 141.9(1) | N1-Ni-N2 | 81.1(1) |
| C12-Ni-C13 | 98.4(1) | D1-Ni-D2 | 117.5(1) |
| C12-Ni-C14 | 110.3(1) | D1-Ni-N2 | 116.2(1) |
| C13-Ni-C14 | 40.9(1) | D2-Ni-N2 | 109.1(1) |

D1 und D2 sind die Mittelpunkte der Bindungen zwischen den Atomen C11 und C12 bzw. C13 und C14.

geschüttelt. Insgesamt wurden 80 Nml H_2 , d. s. 85%, aufgenommen. Das abgepumpte Gas wurde massenspektrometrisch analysiert. 31 Nml, d. s. 66% Butan.

Röntgenstrukturanalyse von **III**

Ein grau-grüner Einkristall von **III** wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem CAD 4 Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius montiert. Gitterkonstanten wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den θ -Werten von 75 Reflexen ($9.52 \leq \theta \leq 23.9^\circ$) erhalten.

Kristallographische Daten: $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}_2$, Molmasse 592.07, Triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 9.200(1) \text{\AA}$, $b = 11.683(1) \text{\AA}$, $c = 7.143(1) \text{\AA}$, $\alpha = 99.98(1)^\circ$, $\beta = 105.67(1)^\circ$, $\gamma = 73.81(1)^\circ$, $V = 705.9 \text{\AA}^3$, $Z = 1$, $D_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$, $(\text{Mo-K}\alpha) = 13.7 \text{ cm}^{-1}$. Die integrierten Intensitäten von 7554 unabhängigen Reflexen

wurden mit ω -2- θ -Abtastung (Scangeschwindigkeit 1.26—10.06° min⁻¹) gemessen. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 4640 Strukturparameter mit $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$ als statistisch signifikant eingestuft und für alle weiteren Berechnungen verwendet¹¹.

Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und danach mittels Fourier-Synthesen vervollständigt. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome konnten alle Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die Verfeinerung von 249 Parametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit einer geblockten Matrix (H-Atome isotrop), wobei der Betrag $\Sigma w(\|F_0\| - |F_c|)^2$ minimiert wurde, konvergierte bei $R = 0.045$, $R_w = 0.046$ mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ¹³. Das größte Verhältnis Shift/Fehler der Parameter im letzten Zyklus war dabei kleiner als 0.5.

Ergebnisse

Röntgenstrukturanalyse von **III**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Tabelle 1 enthält die fraktionellen Atomkoordinaten und die zugehörigen thermischen Parameter. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur und die verwendeten Atombezeichnungen.

¹H-NMR-Spektren von **III**

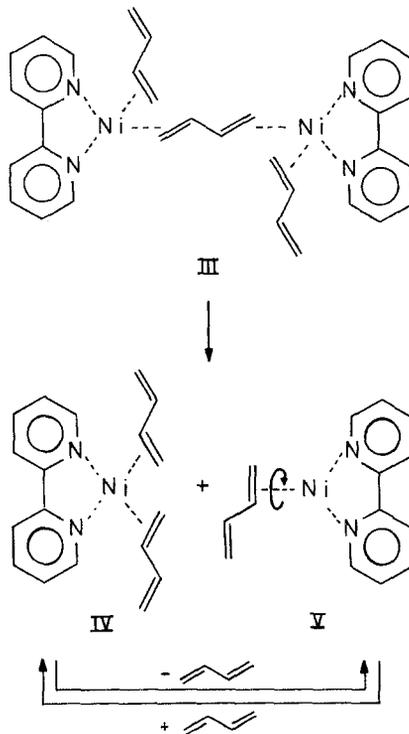
Lösungen von **III** in THF liefern ¹H-NMR-Spektren, die mit der röntgenographisch ermittelten Struktur nicht vereinbar sind. In Lösung dissoziiert **III** offensichtlich nach Schema 1.

Bei -120 °C liefert **III** in THF-*d*₈ im 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum Signale, die auf **IV** und **V** hindeuten. **IV** konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Typisch sind die Signale für die Protonen der Dipyridylliganden bei $\delta = 8.59$ (d, H δ), 8.10 (tr, H γ), 7.74 (tr, H β) und 8.46 (d, H α) sowie die Signale für die Protonen der komplexierten Doppelbindungen bei 1.98 (³*J*_{trans} = 10.4 Hz), 1.89 (³*J*_{cis} = 8.0 Hz) und 3.16. Die Protonen der nicht komplexierten Doppelbindungen absorbieren bei 4.08 (³*J*_{trans} = 16.4 Hz), 4.66 (³*J*_{cis} = 10.2 Hz) und 5.61 (³*J* = 9.8 Hz). Diese vicinale Kopplung von 9.8 Hz zeigt an, daß das η^2 -gebundene Butadien überwiegend in der *s-trans*-Form vorliegt. Soweit die Signale einzeln integriert werden konnten, entspricht deren relative Intensität den für **IV** zu erwartenden Werten.

Die Signale der Butadienprotonen von **V** ließen sich nicht alle auffinden, da die Resonanzen von **V** selbst bei -120 °C durch Austausch verbreitert sind. Eindeutig identifiziert wurden Signale bei 2.24, 3.2 und 4.16; deren Zusammengehörigkeit konnte durch Doppelresonanzexperimente bestätigt werden. Im übrigen steht die relative Intensität des Signals

bei 2.14 im erwarteten Verhältnis zu der der Signale von IV. Die breiten Signalberge in der Basislinie bei 4.1, 4.6 und 5.6 ordnen wir vorläufig den Signalen der Protonen der freien Vinylgruppe in V zu. Die Signale der

Schema 1



Dipyridylprotonen von V sind infolge eines Austausches verbreitert und können daher nicht zugeordnet werden. Vermutlich rotiert das Butadien in V um die Koordinationsachse, wobei nur niedrige Energiebarrieren überwunden werden müssen¹⁴.

Obige Interpretation wird durch die ¹H-NMR-Spektren bei höheren Temperaturen gestützt: Infolge der Dissoziation von IV in V und freies Butadien kommt es zu einer Equilibrierung der beiden Komponenten, so daß bei -30 °C nur noch vier Signale für die Dipyridylprotonen bei 9.04 (d, H α), 8.01 (tr, H γ), 7.56 (tr, H β) und 8.23 (d, H δ) sowie drei Signale für die Protonen des Butadiens bei 4.69, 3.44 und 3.40 erscheinen. Das Integrationsverhältnis der Signale der Dipyridyl- und Butadienprotonen beträgt exakt 8 : 9 in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung von III.

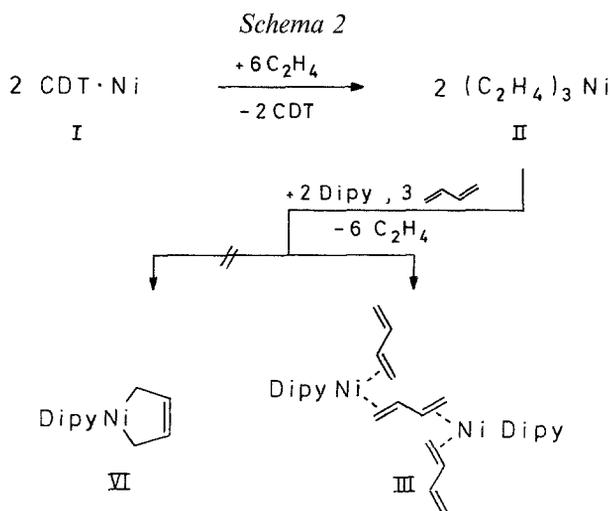
Infolge der Dissoziation von **IV** findet zwischen -80°C und -30°C eine stetige Verschiebung der gemittelten Signale der Butadienprotonen in Richtung auf die von freiem Butadien statt. Oberhalb von -30°C tritt Zersetzung ein. Dagegen sind die zwischen -120°C und -30°C beobachteten spektralen Veränderungen reversibel.

Untersucht man das Spektrum von **III** unter Zusatz von überschüssigem Butadien bei -120°C , so findet man neben den Signalen von **IV** solche von freiem Butadien, während die Intensität der Signale der Komponenten **V** auf etwa $1/5$ reduziert ist. Dies bedeutet, daß jetzt hauptsächlich **IV** vorliegt.

Diskussion

2,2'-Bipyridyl vermag als Ligand Ni—C-Bindungen bemerkenswert gut zu stabilisieren. 2,2'-Bipyridylnickeldimethyl kann aus siedendem Benzol umkristallisiert werden¹⁵, während Versuche, ein ligandenfreies $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ zu synthetisieren, selbst bei -100°C zum augenblicklichen Zerfall und zur Ausscheidung von elementarem Nickel führen¹⁶. Im Hinblick auf die oben erörterten Koordinationsformen des Butadiens wäre zu erwarten gewesen, daß unter dem Einfluß von 2,2'-Bipyridyl Butadien mit Nickel(0) einen $1,4-\eta^2$ -Komplex, d. h. ein Nickelacyclopenten (**VI**), liefert. Die Koordination des Butadiens würde damit formal unter oxidativer Addition an das Nickel(0) ablaufen.

Die im experimentellen Teil geschilderten Versuche zeigen jedoch, daß unter den angegebenen Bedingungen ein η^2, η^2 -Butadien-bis[η^2 -butadien-(2,2'-bipyridyl)nickel(0)] (**III**) entsteht (Schema 2).



Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß **III** im Kristall als eine bimetallische Spezies mit kristallographisch bedingter Inversionssymmetrie vorliegt. Das Symmetriezentrum befindet sich zwischen den Atomen C11 und C11'. Jedes Nickelatom ist von einem Bipyridylligand und den Doppel-

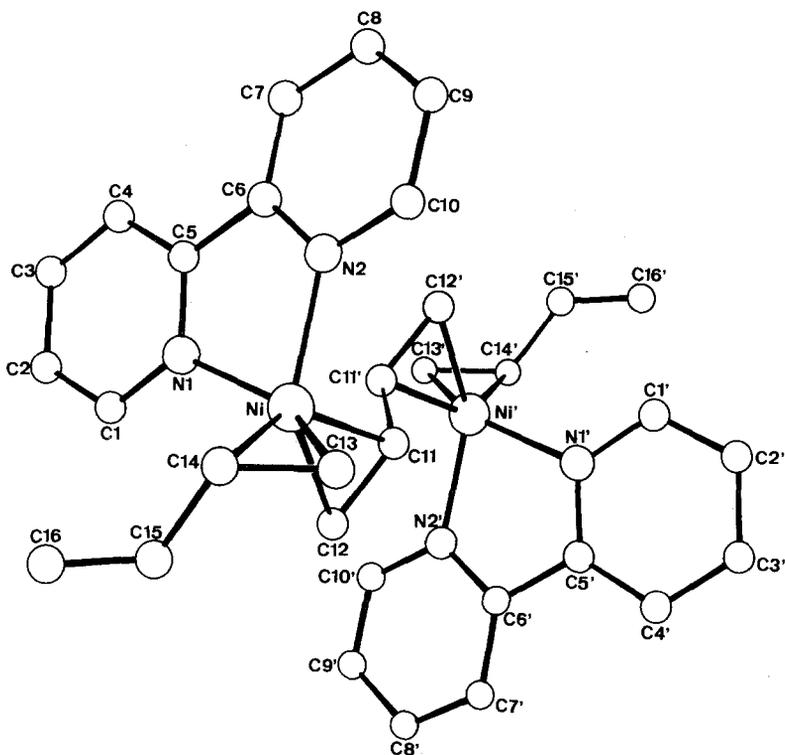


Abb. 1. Molekülstruktur des η^2, η^2 -Butadien-bis[η^2 -butadien-(2,2'-bipyridyl)-nickel(0)] (**III**)

bindungen zweier Butadienmoleküle umgeben, wobei die Koordination des Nickelatoms annähernd tetraedrisch ist (siehe Tab. 2). Als Folge des Inversionszentrums stehen beide Bipyridylnickel-Einheiten parallel zueinander, und das zentrale Butadienmolekül ist planar. In ähnlicher Koordinationsform liegt Butadien im Butadienbis[carbonyl Eisen(0)]^{7,17} und im Butadien-bis[trichloroplatin(II)]anion¹² vor.

Sämtliche Bindungsabstände in den Butadienmolekülen entsprechen den Erwartungswerten. Demnach sind die C=C-Doppelbindungen, die an das Nickelatom gebunden sind, beträchtlich länger (0.06 Å) als die der

unkomplexierten Doppelbindungen. Die Längen der Bindungen C11—C11' [1.462(3)] und C14—C15 [1.438(3)] unterscheiden sich um 0.024 Å, d. h. signifikant. Dies ist auf die höheren thermischen Schwingungen in den Butadienmolekülen zurückzuführen, die nur an ein Nickelatom koordiniert sind. Der Abstand der zentralen C11—C11' Bindung entspricht demjenigen im freien *s-trans*-Butadien¹⁸.

Bemerkenswert ist, daß zumindest im Kristallgitter die Anordnung mit einem *s-trans*-Butadien in der Brücke zwischen den beiden Ni-Atomen, die zusätzlich je ein *s-trans*-1,2- η^2 -Butadien komplexieren, stabiler zu sein scheint als eine η^4 - oder 1,4- η^2 -Form. In Lösung allerdings dissoziiert **III**. Im Temperaturbereich von -80° bis -30°C sind die NMR-Spektren durch schnelle reversible Austauschvorgänge gekennzeichnet. Bei -120°C werden die beteiligten Spezies weitgehend eingefroren, so daß sich **IV** anhand der Spektren eindeutig identifizieren läßt. Durch Zusatz von Butadien werden die Gleichgewichte in Richtung auf die bevorzugte Bildung von **IV** hin verschoben.

Literatur

- ¹ Rheilen H., Gruhl A., Hessling G. v., Pfrengle O., Liebigs Ann. Chem. **482**, 161 (1930).
- ² Mills O. S., Robinson G., Acta Cryst. **16**, 758 (1963).
- ³ a) Skell P. S., Clinchey M. I., Angew. Chem. **87**, 215 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14**, 195 (1975). b) Gausing W., Wilke G., Angew. Chem. **93**, 201 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 186 (1981).
- ⁴ Wilke G., Basic Concepts of Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. In: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Tsutsui M., ed.), Vol. 3, S. 1—24. New York-London: Plenum Press. 1979.
- ⁵ Krüger C., MPI für Kohlenforschung, unveröffentlicht.
- ⁶ Erker G., Wicher J., Krüger C., Chiang, A.-P., Chem. Ber. **115**, 3311 (1982).
- ⁷ Murdock H. D., Weiss E., Helv. Chim. Acta **49**, 1156 (1962).
- ⁸ a) Chaudret B. N., Cole-Hamilton D. I., Wilkinson G., J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1978**, 1739. b) Sem A., Halpern J., Inorg. Chem. **19**, 1073 (1980). c) Schick K. P., Dissertation, Bochum (1982). d) Lehmkuhl H., Danowski F., Benn R., Ruffínska A., Schroth G., Mynott R., J. Organomet. Chem. **214**, C 11 (1983). e) Joswig Th., Dissertation, Bochum (1984).
- ⁹ Bogdanović B., Kröner M., Wilke G., Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).
- ¹⁰ Fischer K., Jonas K., Wilke G., Angew. Chem. **85**, 620 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 565 (1973).
- ¹¹ Verwendete Computer-Programme waren: TRACER von Lawton und Jacobson für Zell-Reduktion; Sheldricks SHELX-76 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLS-Programmes BDL von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabino-vich für die abschließende Verfeinerung; Davis' DAESD für die Berechnung von Abständen und Winkeln; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von Roberts und Sheldrick entwickelten Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir Johnsons ORTEP. Streukurven:

International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4. Birmingham: Kynoch Press. 1974.

- ¹² *Adam V. C., Jarvis J. A. J., Kilbourn B. T., Owston P. G.*, J. Chem. Soc. D **1971**, 467.
- ¹³ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51293, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ¹⁴ *Rösch N., Hoffmann R.*, Inorg. Chem. **13**, 2656 (1974).
- ¹⁵ *Wilke G., Herrmann G.*, Angew. Chem. **78**, 591 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**, 581 (1966).
- ¹⁶ *Fischer K., Jonas K., Misbach P., Stabba R., Wilke G.*, Angew. Chem. **85**, 1002 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 943 (1973).
- ¹⁷ *Klanderma K. A.*, Diss. Abstr. **25**, 6253 (1965).
- ¹⁸ *Schomaker V., Pauling L.*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1769 (1939).