

(signifikant) größeren Cl-O-Abstände im ClO_4^- -Ion (146 und 145 pm) haben, spricht für eine Assoziation von Kationen und Anionen. Aus dieser sicherlich nur schwachen Wechselwirkung resultiert allerdings keine Vorstufe für symmetrische, μ -oxoverbrückte Dimere, denn jedes Kation ist mit zwei Anionen (und umgekehrt) zu polymeren Verbänden verknüpft.

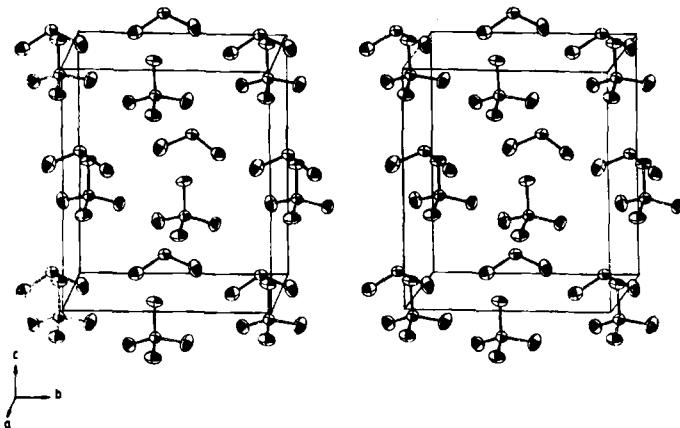


Abb. 1. Stereographische Darstellung der Kristallstruktur von Cl_2O_6 . ClI sowie O1 und O2 gehören zu ClO_4^- , Cl2 und O3-O6 zu ClO_4^- . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: ClI-O1 140.6(2), ClI-O2 141.0(2), ClI-O3 146.7(2), ClI-O4 143.0(2), ClI-O5 145.7(3), ClI-O6 141.7(3); O1-ClI-O2 118.9(3), O-ClI-O 108.0-110.8.

Da Cl_2O_6 sublimierbar ist, ein Transport als Ionenpaar $\text{ClO}_4^-\text{ClO}_4^-$ aber unwahrscheinlich erscheint, ist für gasförmiges Cl_2O_6 eine molekulare monomere oder dimere Struktur zu erwarten. Tatsächlich fanden wir, daß in der Gasphase ein gemischtes Anhydrid der Chlor- und Perchlorsäure vorliegt^[12].

Eingegangen am 26. Juni 1986 [Z 1831]

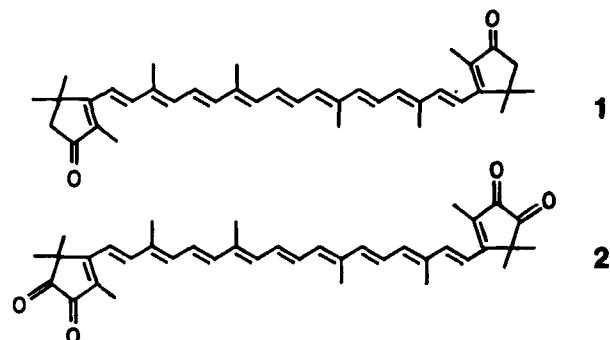
- [1] a) M. Schmeisser, K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 41; b) O. H. Ellestad, T. Woldbaek, A. Kjekshus, P. Kleboe, K. Seltze, *Acta Chem. Scand. A* 35 (1981) 155; K. Seltze, A. Kjekshus, *ibid.* 22 (1968) 3309; J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, M. A. Potier, *C. R. Acad. Sci. 279* (1974) 43; J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, *ibid.* 282 (1976) 53; J.-L. Pascal, J. Potier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 446; C. Campbell, J. P. M. Jones, J. J. Turner, *Chem. Commun.* 1968, 888; R. C. Loupec, J. Potier, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* 80 (1983) 449.
- [2] K. Seltze, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 1912.
- [3] C. F. Goodeve, F. A. Todd, *Nature (London)* 132 (1933) 514.
- [4] J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, J. M. Beny, B. Sombet, *Proc. Int. Conf. Raman Spectrosc.* 6th, 2 (1978) 54.
- [5] A. C. Pavia, J.-L. Pascal, A. Potier, *C. R. Acad. Sci.* 272 (1971) 1495.
- [6] J.-L. Pascal, J. Potier, C. S. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2 1985, 297; *C. R. Acad. Sci.* 298 (1984) 579.
- [7] Vorsicht! Cl_2O_6 reagiert mit organischen Substanzen unter Explosion.
- [8] M. Bodenstein, P. Hartcke, E. Padlet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 147 (1925) 233.
- [9] Cc; $a = 556.3(2)$, $b = 861.3(3)$, $c = 978.5(3)$ pm, $\beta = 100.56(5)^\circ$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens); M_{rel} : Datensammlung bei -70°C , 666 unabhängige Strukturfaktoren, davon 661 mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.028$, $R_w = 0.025$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52047, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] T. E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3160.
- [11] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2266.
- [12] M. Jansen, K. M. Tobias, H. Willner, *Naturwissenschaften*, im Druck.

Mini-Violerythrine: Warum können C_{38} -Carotinoide blau sein?**

Von Matthias Kummer, Georg Martin und Hans-Dieter Martin*

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

Die meisten Carotinoide sind gelb bis rot^[1]. Durch alkalische Hydrolyse von Actinioerythrin, dem roten Pigment der Seeanemone *Actinia equina*, konnte vor Jahren ein blaues Carotinoid, Violerythrin 2, erhalten werden^[2,3]. Eine Erklärung für die drastische Farbvertiefung beim Übergang vom Dinorcanthaxanthin 1 ($\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$)^[4] zu Violerythrin 2 ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$) stand bislang aus.



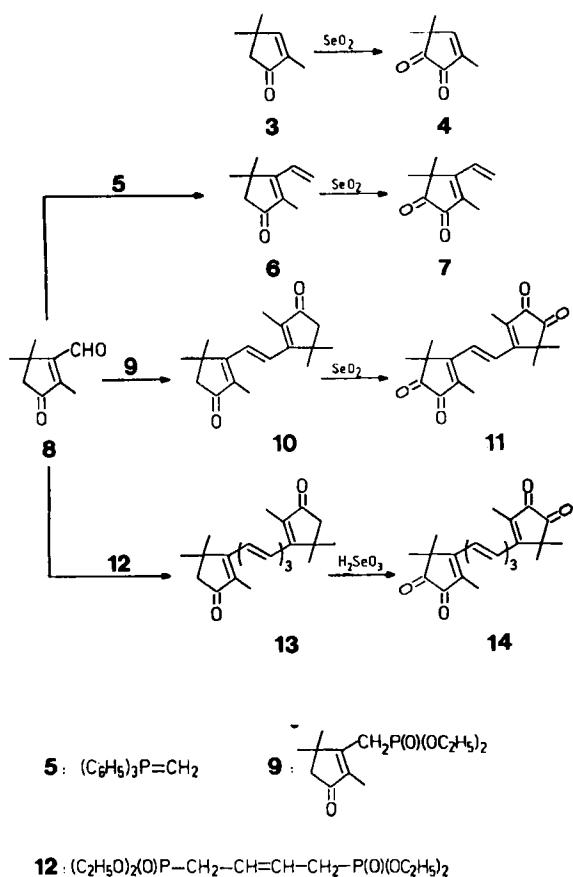
Es wurde darauf hingewiesen, daß die terminalen Fünfringe mit der Dicarbonyleinheit annähernd koplanar zur Polyenketten angeordnet seien und dadurch einen Beitrag zur bathochromen Verschiebung leisten könnten^[5]. Da wir an mehreren Beispielen gezeigt haben, daß α -Dicarbonylchromophore selbst über größere Distanzen beträchtliche lone-pair-Aufspaltungen (in eine n_+ + n'_+ - und eine n_+ - n'_- -Kombination) aufweisen können^[6,7], stellte sich die Frage nach dem analogen Phänomen im Bis(α -dicarbonyl)chromophor von Violerythrin 2. Dem UV/VIS-Spektrum von 2 kann keine Information über die Lage des $(n_+ + n'_+)\pi^*$ - bzw. $(n_+ - n'_-)\pi^*$ -Übergangs entnommen werden (die breite $\pi\pi^*$ -Absorption verdeckt den in Frage kommenden Bereich). Im folgenden berichten wir über Experimente und Rechnungen, die die Frage beantworten und zugleich die Ursache der Farbvertiefung von 1 nach 2 erhellen.

Durch Oxidation von Trimethylcyclopentenon 3^[8] mit Selendioxid erhält man in Ausbeuten von 60-70% das 1,2-Diketon 4^[9] ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$, $\epsilon = 19$). Wittig-Carbonylolefinitionierung des Aldehyds 8^[4] mit Methylentriphenylphosphoran 5 führt zum farblosen Vinyl-Derivat 6, das mit Selendioxid zum orangefarbenen Diketon 7 oxidiert wird [$\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$, $\epsilon = 28$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.37$ (s, 6 H), 2.06 (s, 3 H), 5.97 (d, 1 H), 6.05 (d, 1 H), 6.83 (dd, 1 H)]. Durch Wittig-Horner-Reaktion des Aldehyds 8 mit dem Phosphonat 9^[14] ($\text{NaNH}_2/\text{Tetrahydrofuran}, -15^\circ\text{C}$) erhält man in Ausbeuten von 40-45% das Mini-Dinorcanthaxanthin 10 als fahlgelbe Schuppen [$\text{Fp} = 162^\circ\text{C}$, $\lambda = 355$ (sh), $\epsilon = 15300$, $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$,

* Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. M. Kummer,
Dipl.-Chem. G. Martin
Institut für Organische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

** Kleine und mittlere Ringe, 56. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. - 55. Mitteilung: R. Braun, M. Kummer, H.-D. Martin, M. B. Rubin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1059.

$\varepsilon = 22600$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.38$ (s, 12 H), 1.93 (s, 6 H), 2.41 (s, 4 H), 6.92 (s, 2 H)]. Zweifache Oxidation mit Selendioxid führt in 20% Ausbeute zum bereits tiefroten Mini-Violerythrin **11** [$\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$, $\varepsilon = 180$, $\lambda = 406 \text{ nm}$, $\varepsilon = 22300$, $\lambda_{\max} = 383 \text{ nm}$, $\varepsilon = 27100$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.45$ (s, 12 H), 2.13 (s, 6 H), 7.30 (s, 2 H)]. Die Verlängerung der Polyenkette um zwei weitere Doppelbindungen gelingt durch Umsetzen des Aldehyds **8** mit dem Bisphosphonat **12**^[10]. Das erhaltene Dion **13**, ein Mini-Dinorcanthaxanthin, ist ein leuchtend orangefarbener Festkörper, dessen Absorptionsmaximum bereits bei 412 nm, $\varepsilon = 48700$, liegt [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.32$ (s, 12 H), 1.89 (s, 6 H), 2.37 (s, 4 H), 6.52–6.94 (m, 6 H)].



Ein erstaunlich bathochromer Effekt ergibt sich bei der Oxidation von **13** mit seleniger Säure zum intensiv rot-violetten Mini-Violerythrin **14** [$\text{Fp} = 265$ – 267°C (Zers.), $\lambda = 546 \text{ nm}$ (sh), $\varepsilon = 340$, $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$, $\varepsilon = 78000$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.41$ (s, 12 H), 2.21 (s, 6 H), 6.68–7.37 (m, 6 H)].

Eindrucksvoll erscheint der Vergleich der UV-Daten der vier Violerythrin-Modellverbindungen **4**, **7**, **11** und **14**. Anhand der Absorptionsspektren (Abb. 1) lassen sich die Fragen nun wie folgt präzisieren:

1. Welche Ursache hat die bathochrome Verschiebung in der Reihe der Dione und Tetrone $4 < 7 < 11 < 14$?
2. Warum absorbieren die Tetrone **11** bzw. **14** langwelliger als die Vorstufen **10** bzw. **13** (in Analogie zu **1** und **2**)?
3. Wo werden die $n_+ \pi^*$ -Übergänge in jenen Tetrone zu lokalisieren sein, in denen sie nicht erkennbar unter die breite $\pi\pi^*$ -Absorption fallen?

Um Einblick in die energetische Lage der besetzten Niveaus zu bekommen, die für die beobachteten Elektronenübergänge maßgeblich sind, wurden die He(I)-Photoelektronenspektren von **4**, **10** und **11** gemessen. Die mit MNDO-optimierten^[11] Geometrien durchgeföhrten MNDO/3^[12] und HAM/3-Rechnungen^[13] ermöglichen zusammen mit den Ionisierungsgenerien anderer 1,2-Diketone^[14] eine eindeutige Zuordnung. Die Aufspaltung der n -Niveaus in eine n_+ - bzw. n_- -Kombination beträgt in **4** $\Delta n = 2.05 \text{ eV}$, in guter Übereinstimmung mit anderen Da-

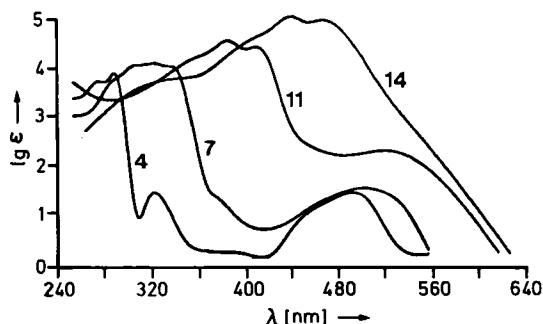


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Violerythrin-Modellverbindungen **4**, **7**, **11** und **14** (in CHCl_3).

ten^[14]. Die zusätzliche konjugierte Doppelbindung in **7** destabilisiert das n_+ -HOMO um 0.29 eV, während das π -SUBHOMO jedoch um den dreifachen Betrag angehoben wird (Abb. 2).

Verlängert man das konjugierte System um eine weitere Violerythrin-Endgruppe zum Tetrone **11**, so zeigt sich im PE-Spektrum (Abb. 3) eine annähernde Konstanz der Ionisierungsgenergie für das HOMO im Vergleich zu den Ionisierungsgenerien des Dions **7**. Während wir in anderen Tetroxinen eine n_+/n_+ -Aufspaltung von ca. 1 eV gemessen haben^[6], wird für Δn_+ im Mini-Violerythrin **11** ein Wert von $\leq 0.2 \text{ eV}$ erhalten. Daraus kann geschlossen werden, daß es im planaren **11** keine wirksamen σ -Orbitale gibt, die eine deutliche Diskriminierung der beiden Kombinationen ($n_+ + n'_+$) und ($n_+ - n'_+$) zulassen. Für die drastischen Farbunterschiede beim Übergang von den Dionen zu den entsprechenden Tetroxinen sind neben den HOMO/SUBHOMO- die LUMO-Energien zu berücksichtigen. Die nach HAM/3 erhaltenen Energiedifferenzen für $n_+ \pi^*$ bzw. $\pi\pi^*$ betragen für **4**, **7** und **11**: 2.31, 2.55, 1.66 eV bzw. 3.34, 2.60, 2.05 eV. Die starke bathochrome Verschiebung sowohl des $n_+ \pi^*$ - als auch des $\pi\pi^*$ -Überganges von **11** wird neben einer geringfügigen Destabilisierung des besetzten n_+ -Niveaus und einer beträchtlichen Anhebung der besetzten π -Niveaus demnach insbesondere durch eine drastische Absenkung der π^* -LUMO-Niveaus verursacht. Ein Photoelektronenspektrum von **14** konnte noch nicht erhalten werden. Die Rechnungen (MNDO/3, HAM/3) bestätigen jedoch die bei **4**, **7** und **11** gefundene Tendenz.

Die Fragen 1 und 2 können daher folgendermaßen beantwortet werden: Die bathochrome Verschiebung in der Reihe $4 < 7 < 11 < 14$ wird sowohl durch die Anhebung besetzter π - als auch durch die Absenkung unbesetzter π^* -Niveaus verursacht, im Einklang mit der Verlängerung des π -Systems. Die dominierende Ursache der bathochromen Verschiebung durch die Oxidation von **10** zu **11** und von **13** zu **14** sowie vom roten Dinorcanthaxanthin **1** zum blauen Violerythrin **2** ist jedoch nur in einer Absenkung der π^* -LUMO-Niveaus zu sehen.

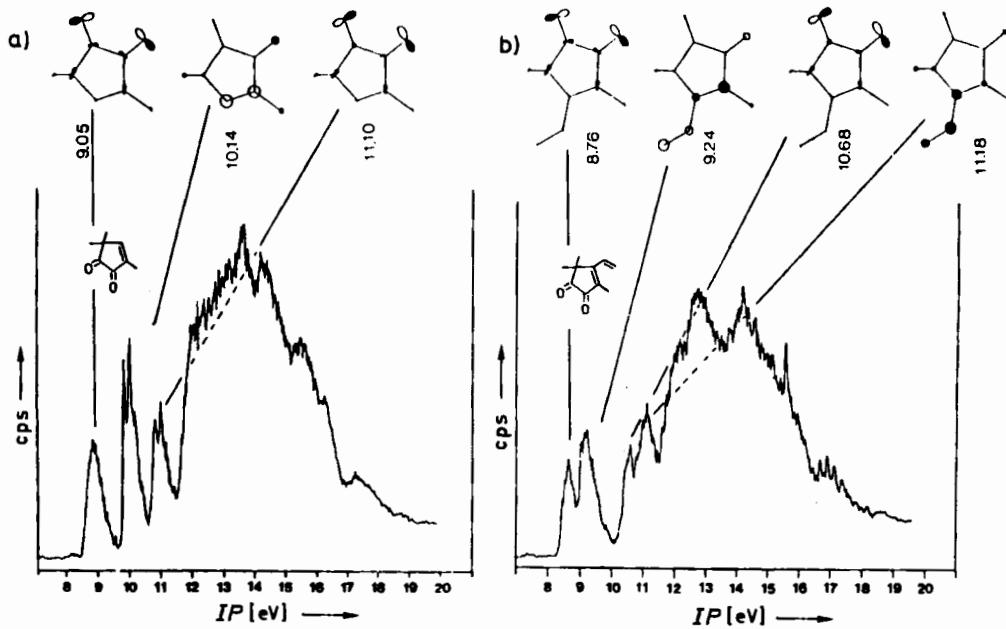


Abb. 2. He(I)-Photoelektrospektren und MO-Darstellungen der Violerythrin-Endgruppen a) 4 und b) 7 (Zahlenwerte entsprechen den Maxima der Banden).

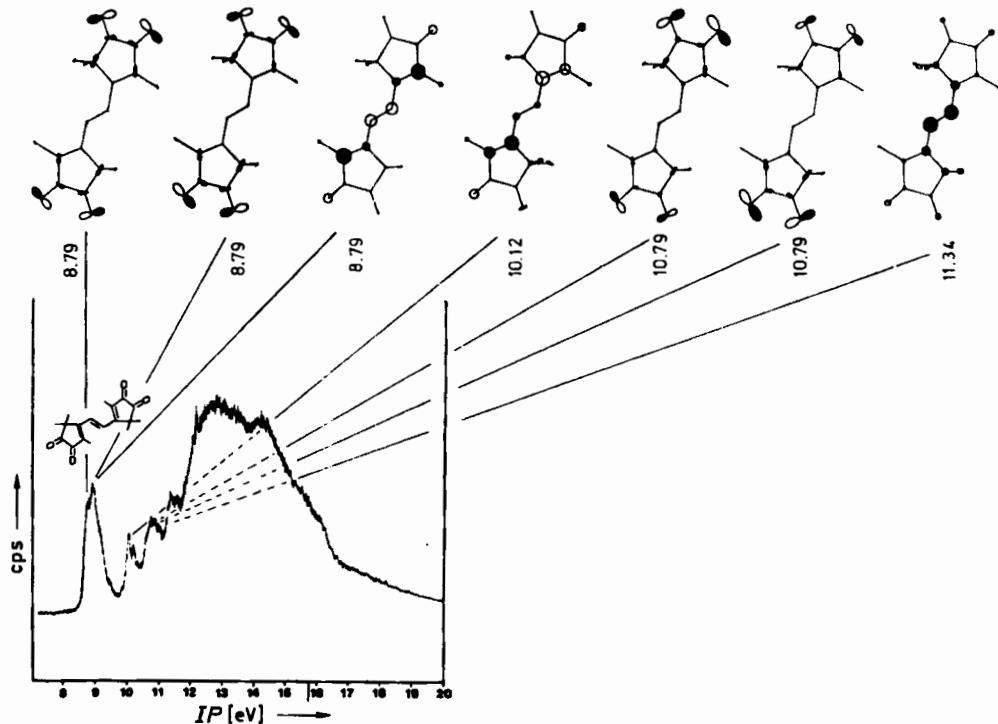


Abb. 3. He(I)-Photoelektrospektrum und MO-Darstellung von Mini-Violyerythin 11 (Zahlenwerte entsprechen den Maxima der Banden).

Informationen über die $n_+ \pi^*$ -Übergänge (Frage 3) lassen sich aus Abbildung 1 entnehmen. Während bei 4, 7 und 11 die $n\pi^*$ -Übergänge noch gut separiert von den $\pi\pi^*$ -Übergängen in Erscheinung treten, sind die beiden $n_+ \pi^*$ -Übergänge von 14 fast vollständig von den immer intensiver und langwelliger werdenden $\pi\pi^*$ -Übergängen verdeckt, so daß bereits bei 14 die durch Kettenverlängerung schneller wandernden $\pi\pi^*$ -Übergänge die weit weniger variierenden $n\pi^*$ -Übergänge eingeholt haben. Daraus kann ein Wert von 580–600 nm für die beiden $n_+ \pi^*$ -Übergänge in Violerythin 2 extrapoliert werden. Den Berechnungen zu 11 und 14 wurden planare Moleküle mit einer s-trans-Verknüpfung der Endgruppen an der Ethen- bzw. Hexatrienbrücke zugrunde gelegt. Die Röntgen-Struktur-

analyse von 11 bestätigt diese Geometrie^[15]. Die Torsionswinkel an den Einfachbindungen zwischen den Doppelbindungen betragen jeweils 179.4°; somit sind die Endgruppen mit der Ethenbrücke s-trans-verknüpft.

Eingegangen am 9. Juni 1986 [Z 1808]

- [1] J. C. Bauernfeind in J. C. Bauernfeind (Hrsg.): *Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors*, Academic Press, New York 1981, S. 1.
- [2] I. M. Heilbronn, H. Jackson, R. N. Jones, *Biochem. J.* 29 (1935) 1384.
- [3] S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, C. R. Enzell, G. W. Francis, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 3290.
- [4] F. Kienzle, R. M. Minder, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 439.
- [5] S. Liaaen-Jensen, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 421.
- [6] H.-D. Martin, B. Albert, H. J. Schiwek, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2347.

- [7] H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 283.
[8] H. J. E. Loewenthal, *Isr. J. Chem.* 4 (1966) 31.
[9] 4 wurde bereits auf anderem Weg synthetisiert: L. de Buyck, R. Verhe, N. de Kimpe, D. Courthyn, N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 837.
[10] G. A. Lapitzki, S. M. Makin, E. K. Lyapina, A. S. Chebotarev, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* 11 (1969) 266; *Chem. Abstr.* 71 (1969) 30750.
[11] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.
[12] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
[13] L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 69.
[14] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.
[15] D. Mootz, B. Middelhauve, H.-D. Martin, M. Kummer, unveröffentlicht.

$[\text{Ag}(\text{NCS})_2\text{AsF}_6]_n$ – ein Metallkomplex mit Dithiocyan als Ligand**

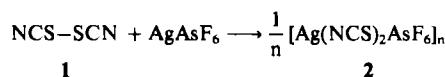
Von *Herbert W. Roesky*, Jürgen Schimkowiak, Karen Meyer-Bäse und Peter G. Jones*

Professor Oskar Glemser zum 75. Geburtstag gewidmet

1919 berichtete Söderbäck^[1] erstmalig über die Darstellung von Dithiocyan (Dithiodicarbonitril) 1. Die Verbindung lässt sich einfach aus Silber- oder Bleithiocyanat und Brom herstellen. Im freien Zustand polymerisiert sie schnell und irreversibel zu einem ziegelroten Polythiocyan. Lösungen von 1 in Chlorkohlenwasserstoffen sind stabil und dienen zur Einführung von NCS-Gruppen in Arene oder zur Addition an Olefine^[2].

Das Thiocyanat-Ion, NCS^\ominus , ist ein guter Ligand, und es sind zahlreiche Komplexe bekannt, in denen NCS^\ominus über Schwefel oder Stickstoff an das Metall gebunden ist^[3]. Kürzlich berichteten wir über die Cycloaddition von Hexafluoracetone an 1 ohne Spaltung der S-S-Bindung^[4]. Es ist uns jetzt erstmals gelungen, 1 als Ligand an ein Übergangsmetall zu fixieren. Dazu haben wir AgAsF_6 mit 1 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur umgesetzt.

Abb. 1. Polymere Stränge von $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_n^{\oplus}$ in 2 im Kristall. Blickrichtung entlang y ; die Stränge durchlaufen die Elementarzelle bei $y=0$ (hier abgebildet) und $y=\frac{1}{2}$ (der Klarheit wegen weggelassen). Kristalldaten: orthorhombisch, $Pbcn$, $a=594.2(1)$, $b=1608.0(4)$, $c=1016.6(2)$ pm, $V=0.9714 \text{ nm}^3$, $Z=4$ (Monomere), $\rho_{\text{her}}=2.82 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu=6.0 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, $R=0.037$, $R_w=0.039$ für 626 absorptions- und extinktionskorrigierte Reflexe mit $F>4\sigma(F)$. Ag liegt auf dem Symmetriezentrum $\frac{1}{2}, 0, 0$ und As auf der zweizähligen Achse $0, y, \frac{1}{2}$. Die Anionen (nicht abgebildet) sind ungeordnet. – Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ag-N 211.7(6), N-C 111.6(9), C-S 170.8(7), S-S' 206.3(3); N-Ag-N' 180.0, Ag-N-C 154.4(6), N-C-S 174.6(6), C-S-S' 98.9(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51908, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.



Die Titelverbindung 2 ist ein weißer, kristalliner Festkörper, der sich erst ab 155°C unter Dunkelfärbung zersetzt. Auf eine Koordination von 1 an Silber weist bereits das IR- und Ramanspektrum hin; man findet die CN-Valenzschwingung bei 2196 cm^{-1} . In unkoordiniertem 1 wird $\nu(\text{CN})$ bei 2175 cm^{-1} beobachtet^[5].

Geeignete Kristalle von 2 für eine Röntgen-Strukturanalyse erhält man durch Umkristallisieren aus flüssigem SO_2 . Das Kation von 2 ist ein fadenförmiges Polymer (Abb. 1) mit exakt linear koordiniertem Silber; es bildet Zackenketten (Torsionswinkel um S-S = 99.5°) mit senkrechten Verschiebungen an den S-S-Einheiten.

Der S-S-Abstand (206.3(3) pm) fällt in den üblichen Bereich^[6]. Die Verschiebung der CN-Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen ist mit dem kurzen N-C-Abstand (111.6(9) pm) im Einklang. Der Ag-N-Abstand (211.7(6) pm) ist entsprechend der niedrigeren Koordinationszahl am Metall (2 gegenüber 4) wesentlich kürzer als in polymerem $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2^{\oplus}$ (239.9(6) pm)^[7] und polymerem $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CN})_2]_2^{\oplus}$ (227.4(11) für $n=3$, 228.8(7) pm für $n=4$)^[6].

Arbeitsvorschrift

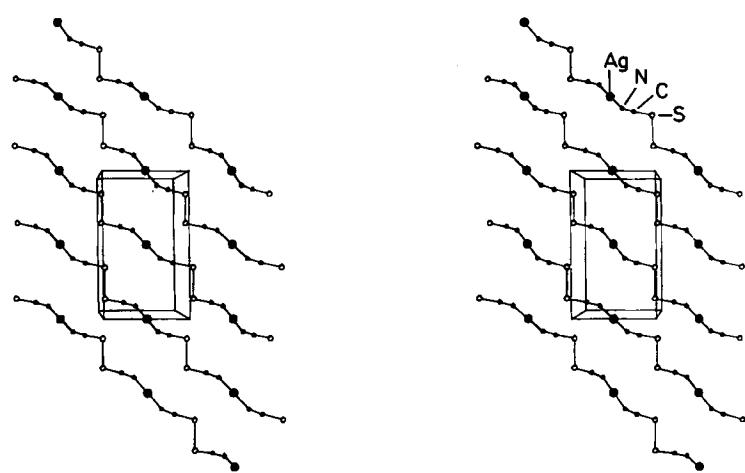
Zu 1.51 g (13 mmol) 1 werden unter Kühlung (-25°C) 1.93 g (6.5 mmol) AgAsF_6 gegeben. Man evakuiert das Druckgefäß und kondensiert bei -80°C 30 mL SO_2 ein. Unter Lichtausschluß erwärmt man auf Raumtemperatur, röhrt weitere 36 h und filtriert die klare, hellgelbe Lösung. Nach Abziehen von SO_2 im Vakuum verbleibt 2, das nochmals aus SO_2 umkristallisiert wird; Ausbeute 2.3 g (86%).

Eingegangen am 10. März 1986 [Z 1699]

[1] E. Söderbäck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 419 (1919) 217.

[2] R. G. R. Bacon, *Org. Sulfur Compds.* 7 (1961) 316.

[3] A. M. Golub, H. Köhler: *Chemie der Pseudothalogenide*, Hüthig, Heidelberg 1979.



[4] H. W. Roesky, N. Hornsy, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 1000.

[5] C. E. Vanderzee, A. S. Quist, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1238.

[6] H. W. Roesky, T. Gries, J. Schimkowiak, P. G. Jones, *Angew. Chem.* 98 (1986) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 84.

[7] H. W. Roesky, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 417.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, J. Schimkowiak, K. Meyer-Bäse,
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.