

Schema 1 faßt die Ergebnisse qualitativ zusammen. Bei den Aziden hemmen *E*-ständige Methylgruppen die [4+2]-Cycloadditionen, während *Z*-ständige Methylgruppen beschleunigend wirken. Der Vergleich der Diazide mit den analogen Kohlenwasserstoffen zeigt, daß die zusätzlichen Azidgruppen schnellere Diels-Alder-Reaktionen ermöglichen. Dieser Effekt fällt aber kleiner aus als beim Ersatz von Wasserstoff durch Methylgruppen: **1** reagiert rascher als 1,3-Butadien, aber deutlich langsamer als 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Eine unerwartete Stellung in Schema 1 nimmt **13** ein. Mit zwei aktivierenden Methylgruppen zeigt **13** zum einen eine langsamere Cycloaddition als **9** mit nur einer solchen Gruppe; zum anderen setzt sich **13** langsamer um als der analoge Kohlenwasserstoff (*E,E*)-2,4-Hexadien.

Das Synthesepotential der 2,3-Diazido-1,3-butadiene vom Typ **1** ist mit den beschriebenen Reaktionen noch nicht ausgeschöpft. Erste Versuche belegen, daß auch [2+2]-Cycloadditionen und 1,3-dipolare Cycloadditionen möglich sind.

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 26. Mai 1987 [Z 2186]

- [1] G. Smolinsky, C. A. Pryde in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 555; G. L'abbé, *Angew. Chem.* 87 (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 775; A. Hassner in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1984, S. 35.
- [2] H. Priebe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 736.
- [3] K. Banert, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5261.
- [4] K. Banert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] Reaktionen mit PTAD wurden in Chloroform, Reaktionen mit TCNE in Aceton oder THF bei Raumtemperatur (eventuell unter Kühlung) durchgeführt. Diese Lösungsmittel wurden auch bei Thermolysen (20–60°C) und Photolysen (–10 bis –40°C, Quecksilberhochdruckbrenner, Duran-Gefäße) benutzt.
- [6] G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2411.
- [7] J. H. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1147; D. S. Pearce, M.-S. Lee, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1362; A. Yabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 789; 54 (1981) 1176.
- [8] J. H. Hall, E. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5856; M. E. Peek, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1974, 1260.
- [9] J. A. VanAllen, W. J. Priest, A. S. Marshall, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1100; H. W. Moore, M.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3645; D. S. Pearce, M. J. Locke, H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6181.
- [10] Einfache vicinale Vinylidiazide (d.h. ohne direkt benachbarte elektronenziehende Substituenten oder ohne aromatische Struktur) waren bis-

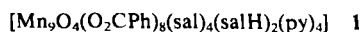
her nicht isoliert, sondern nur als Zwischenstufen vorgeschlagen worden: A. Hassner, R. J. Isbister, A. Friederang, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2939.

- [11] A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed, S. Khattab, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 145; W. I. Awad, S. M. A. R. Omran, F. Nagieb, *Tetrahedron* 19 (1963) 1591; W. L. Mosby, M. L. Silva, *J. Chem. Soc.* 1964, 3990; E. Winkelmann, *Tetrahedron* 25 (1969) 2427; H. W. Moore, D. L. Maurer, D. S. Pearce, M. S. Lee, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1984; P. Gangneux, E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 1466; W. H. Gilligan, M. J. Kamlet, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1675; U. Chandra Singh, M. S. Ramachandran, N. R. Subbaratnam, V. K. Kelkar, *Spectrochim. Acta Part A* 35 (1979) 663.
- [12] W. L. Mosby, M. L. Silva, *J. Chem. Soc.* 1965, 1003; R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 1288.
- [13] T. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4920.
- [14] C. J. Ireland, J. S. Pizey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 4; C. J. Ireland, K. Jones, J. S. Pizey, S. Johnson, *Synth. Commun.* 6 (1976) 185.
- [15] C. L. Dickinson, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6132.
- [16] Wird ein Gemisch aus **13**–**15** mit TCNE umgesetzt, so bildet sich aufgrund der großen Reaktivitätsunterschiede zunächst **17**, das sich leicht von **14** und **15** trennen läßt; auch **18** ist leicht von **15** zu trennen. NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Ausbeuten an **17**–**20** ähnlich hoch sind wie die bei der Reaktion **1**→**4**–**5**.
- [17] Aus **16** und TCNE bildet sich kein **21**. Diese Verbindung wurde bereits synthetisiert: W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2783.
- [18] Ausführliche kinetische Untersuchungen über Cycloadditionen der Kohlenwasserstoffe mit TCNE: C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1663. (*E,E*)-2,4-Hexadien wird hierbei erwartungsgemäß erheblich schneller umgesetzt als (*E*)-1,3-Pentadien.

Salicylat-vermittelte Bildung des diskreten, gemischtvalenten, neunkernigen Mangankomplexes $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{sal})_4(\text{salH})_2(\text{py})_4]$ ($\text{salH}_2 = \text{Salicylsäure}$, $\text{py} = \text{Pyridin}$)**

Von Cheryl Christmas, John B. Vincent, John C. Huffman, George Christou*, Hsiu-Rong Chang und David N. Hendrickson

Neue Entwicklungen in der Fe^{III} -Chemie haben bestätigt, daß Mehrkernkomplexe ($n > 4$) mit verknüpfenden Carboxylat- oder Carboxylat- und Amingruppen selbst dann synthetisiert werden können, wenn nicht damit zu rechnen ist, daß die Aggregation der Metallatome durch Metall-Metall-Bindungen unterstützt wird. Eisenkomplexe dieser Art wurden durch hydrolytische Reaktionen aus kleineren Komplexen hergestellt; bisher wurden acht-^[1] und elfkernige Spezies^[2] strukturell charakterisiert. Diese Einheiten werden durch Oxid- und Hydroxidbrücken zusammengehalten. Unsere Arbeiten konzentrieren sich auf das benachbarte 3d-Metall Mangan. Wir haben bereits früher über die nicht-hydrolytische, durch Bipyridin (bpy) vermittelte Umwandlung von Dreikernkomplexen $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{0,+}$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$; $\text{L} = \text{Pyridin (py), H}_2\text{O}$) in die Vierkernspezies mit dem nicht planaren $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ -Gerüst berichtet^[3,4]. Wir fanden nun, daß diese Reaktion bei Verwendung von Salicylsäure (salH_2) anstelle von bpy zu noch höherer Aggregation führt, und berichten über die Darstellung des bemerkenswerten neunkernigen Komplexes **1**.



* Prof. Dr. G. Christou, C. Christmas, J. B. Vincent, Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center,
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)
H.-R. Chang, Prof. Dr. D. N. Hendrickson
School of Chemical Sciences, University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation gefördert (CHE 8507748).

Zur braunen Lösung von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^{15)}$ in MeCN wird unter Rühren und aeroben Bedingungen feste Salicylsäure (3 Äquiv.) addiert. Die Säure löst sich schnell auf, und die homogene Lösung wird ca. 12 h bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es resultieren schwarze Kristalle von 1, die abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden¹⁶⁾ (Ausbeute ca. 40%).

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 1¹⁷⁾ im Kristall. Ladungsbetrachtungen fordern eine Beschreibung des Moleküls mit acht Mn^{III} und einem Mn^{II} ; als zweiwertig wird

das zentrale Atom $\text{Mn}(1)$ angesehen. Durch dieses Atom verläuft eine kristallographische zweizählige Achse. Die durchschnittlichen $\text{Mn}(1)\text{-O}$ -Abstände (2.312 Å) ähneln denen im achtfach koordinierten Mn^{II} -Komplex $[\text{Mn}(\text{NO})_3]_4^{2+}$ (2.306 Å)¹⁸⁾. Die acht Mangan(III)-Atome sind sechsfach koordiniert und in zwei $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]$ -Einheiten mit Schmetterlingsstruktur angeordnet. Abbildung 2a zeigt ein Stereobild von 1; in Abbildung 2b ist eine der $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ -Einheiten „von oben“ wiedergegeben. Die Ähnlichkeit mit den diskreten $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ -Strukturelementen in entsprechenden Komplexen ist zu erkennen⁴⁾. Die beiden $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ -Einheiten und das zentrale Atom $\text{Mn}(1)$ werden in 1 durch vier $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-sal}^{2-}$ -Gruppen (*o*-Oxidobenzoat) zusammengehalten. Das Molekül enthält noch vier endständige *py*-Liganden, acht Brücken- PhCO_2^- (Benzoat) und zwei Brücken- salH^\ominus -Gruppen (Salicylat). Diese befinden sich an den Enden des Moleküls und sind nur über ihre Carboxylatfunktionen gebunden; die OH-Gruppen mit den Sauerstoffatomen $\text{O}(60)$ und $\text{O}(60')$ tragen nicht zur Bindung bei. Diese Folgerung wird dadurch gestützt, daß Phenylring und Carboxylatgruppe fast coplanar sind. Dadurch rückt $\text{O}(60)$ in unmittelbare Nachbarschaft (2.59(2) Å) zu $\text{O}(51)$, was auf eine Wasserstoffbrücke $\text{O}(60)\text{-H}\cdots\text{O}(51)$ schließen läßt. Eine ähnliche Struktur wird auch in Mo^{II} - und Rh^{II} -Komplexen mit $\mu\text{-salH}^\ominus$ -Brücken angetroffen^{9, 10)}. Insgesamt kann die Mn_9 -Einheit als anorganisches Beispiel einer nicht durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehaltenen „Sandwich“-Verbindung angesehen werden, in der das zentrale Mn-Atom und die beiden äußeren $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ -Einheiten die drei Lagen repräsentieren.

Im Bereich von 300.9 bis 5.0 K wurde die magnetische Suszeptibilität von pulverförmigem 1 gemessen. Das effektive magnetische Moment pro Molekül, μ_{eff} , nimmt von $11.82 \mu_B$ (300.9 K) auf $5.83 \mu_B$ (5.0 K) ab. Dieses Verhalten zeigt eine starke Kopplung an; Versuche zur Bestimmung der Natur und der Stärke der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Mn-Atomen von 1 sind im Gange¹¹⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß dreikernige $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]$ -Komplexe nützliche Vorstufen für mehrkernige Spezies sind. Die Reaktion mit dem difunktionellen Liganden Salicylsäure führt in einer einfachen, nicht-hydrolytischen Umwandlung zu einer diskreten neunkernigen Spezies mit ungewöhnlicher Struktur. Im Gegensatz zu den acht- und elfkernigen Fe^{III} -Komplexen handelt es sich bei 1 genau wie bei der kürzlich be-

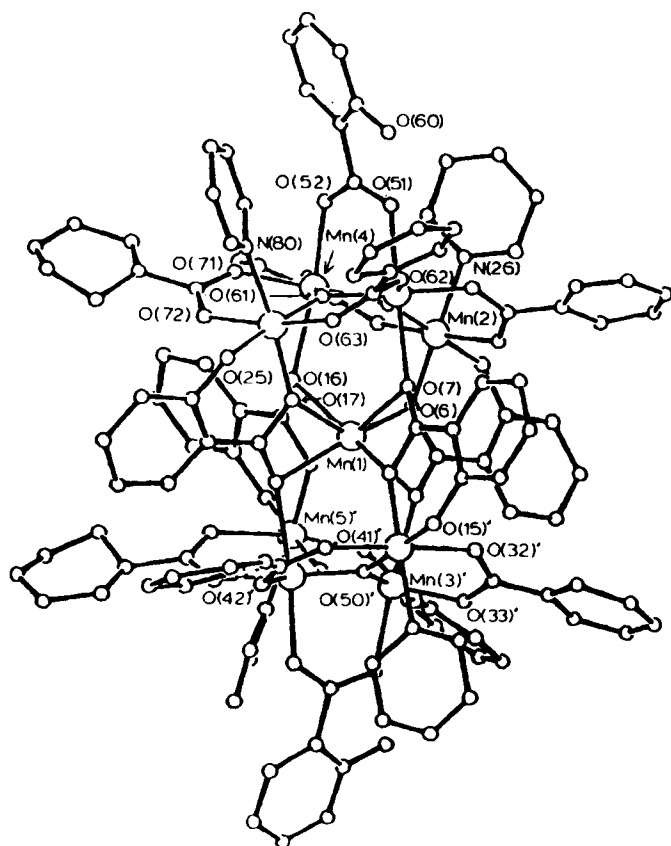


Abb. 1. Struktur des Komplexes 1 im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur jeweils eines der beiden symmetrieverwandten Mn-O-Paare beschriftet. Die mit Strichen markierten und die entsprechenden unmarkierten Atome stehen über die zweizählige Symmetrieachse, die durch $\text{Mn}(1)$ führt, miteinander in Beziehung. Ausgewählte Atomabstände: $\text{Mn}(1)\text{-Mn}(2,3,4,5)$ 3.814(6)–3.983(6), $\text{Mn}(1)\text{-O}(6,7,16,17)$ 2.240(14)–2.385(14) Å.

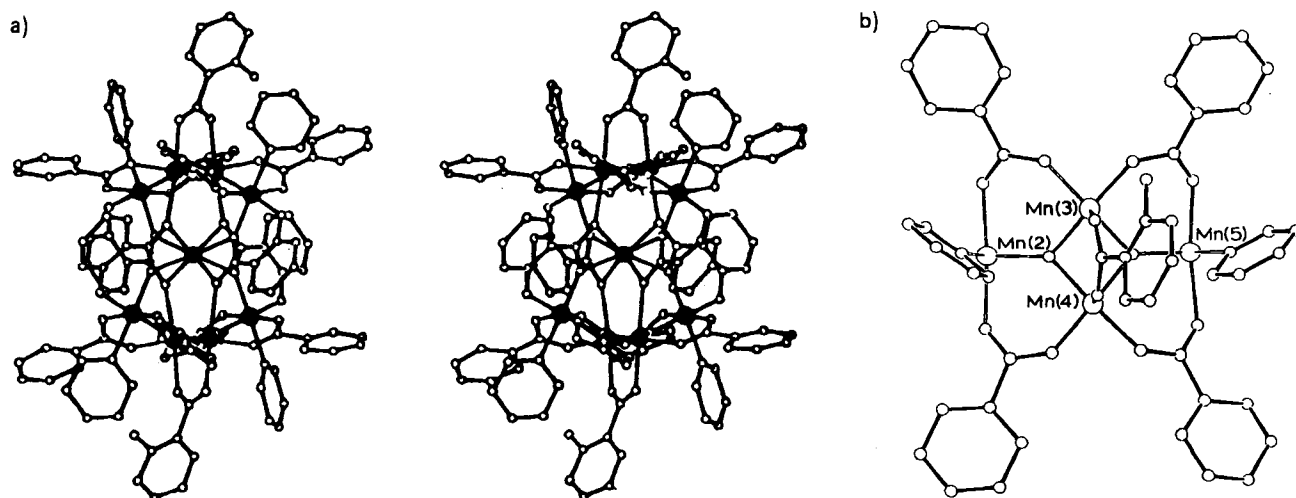


Abb. 2. a) Stereobild der Struktur von 1 im Kristall. b) Blick „von oben“ auf eine $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]$ -Einheit von 1. Ausgewählte Atomabstände: $\text{Mn}(3)\text{-Mn}(4)$ 2.817(6), $\text{Mn}(3)\text{-Mn}(2)$ 3.406(6), $\text{Mn}(3)\text{-Mn}(5)$ 3.408(6), $\text{Mn}(4)\text{-Mn}(2)$ 3.443(6), $\text{Mn}(4)\text{-Mn}(5)$ 3.425(6), $\text{Mn}(2)\text{-Mn}(5)$ 5.914(6) Å.

schriebenen sechskernigen Spezies $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{pivH})_4]$ ($\text{pivH} = \text{Pivalinsäure}$)^[12] um eine gemischtvalente Verbindung mit Mn^{II} und Mn^{III} . Es ist interessant, daß diese benachbarten 3d-Metalle sich gegenüber derartigen Liganden zwar ähnlich, jedoch nicht gleich verhalten; die Reaktion von Salicylsäure mit einem $[\text{Fe}_3\text{O}]$ -haltigen Komplex müssen wir allerdings noch untersuchen. Weitere Arbeiten an mehrkernigen Mn/Carboxylat-Komplexen sind noch im Gange^[13].

Eingegangen am 21. Mai,
veränderte Fassung am 25. Juni 1987 [Z 2253]

- [1] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 77.
- [2] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Nature (London)* 319 (1986) 666.
- [3] C. Christmas, J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [4] J. B. Vincent, C. Christmas, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 236.
- [5] J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Mn).
- [7] Röntgenstrukturdaten: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.625(13)$, $b = 38.314(35)$, $c = 19.886(16)$ Å, $\beta = 99.17(4)^\circ$, $V = 13256.64$ Å³, $Z = 2$, $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 6164 unabhängige Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$, $R = 0.0970$, $R_w = 0.0992$. Wegen der großen Anzahl unabhängiger Atome wurden nur die Mn-Atome anisotrop verfeinert; die H-Atome wurden nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A* 1970, 226.
- [9] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, S. Han, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2408.
- [10] F. A. Cotton, G. N. Mott, *Inorg. Chim. Acta* 70 (1983) 159.
- [11] C. Christmas, J. B. Vincent, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, unveröffentlicht.
- [12] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1587.
- [13] Wir haben mittlerweile auch $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ strukturell charakterisiert. Die Verbindung hat eine ähnliche, aber nicht die gleiche Struktur wie das AcO^- -Analogon, das T. Lis hergestellt hatte (*Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2042).

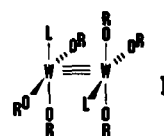
Koordination von Ethylen an einen Komplex mit M-M-Dreifachbindung: Bis(η^2 -ethylen)hexakis(neopentyloxy)diwolfram**

Von Malcolm H. Chisholm* und Mark Hampden-Smith

Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen sind reaktive anorganische funktionelle Gruppen^[1,2]. So reagieren die M-M-Dreifachbindungen in $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$ ^[3] und $[\text{M}_2(\text{OR})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[4] beispielsweise mit CO, Alkinen, Allenen, Carbodiimiden, Diazoalkanen und einer Reihe anderer ungesättigter Substrate. Darüber hinaus gehen sie leicht oxidative Additionen und Clusterbildungsreaktionen ein. In dieser Aufzählung von Substraten fehlen bemerkenswerterweise N_2 und einfache Olefine sowie H_2 . Im folgenden beschreiben wir die Koordination von Ethylen an $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ ($\text{Np} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$).

$[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ kann als gelber, kristalliner Feststoff durch Reaktion von $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Bu})_6]$ mit NpOH (> 6 Äquivalente) in Hexan bei 0°C gewonnen werden. Die Struktur der Verbindung ist analog der von $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$ ^[5]. $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ ist in Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur in bezug auf Clusterbildung tagelang stabil^[6]. Bei Zugabe von C_2H_4 (2

Äquivalente) zu einer Lösung von $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ in $[\text{D}_8]\text{To}$ luol oder $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ verfärbt sich die Lösung augenblicklich von blaßgelb nach tiefgelb bis braun. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält neben den Signalen von unumgesetztem Ethylen und $[\text{W}_2(\text{ONp})_6]$ die eines 1:2-Addukts $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. Den ^1H -NMR-Daten zufolge hat das Molekül eine relativ starre Struktur mit einer C_2 -Achse. Es liegen drei Sorten von ONp-Liganden im Verhältnis 1:1:1 mit diastereotopen Methylenprotonen^[7] sowie ein Ethylen-Ligand pro $\text{W}(\text{ONp})_3$ -Einheit vor. Diese Befunde sind in Einklang mit einem typischen Lewis-Säure-Base-Addukt^[8], schematisch dargestellt als I, wenn die Rotation um die $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung eingefroren ist. Bei Alkoxid-Liganden ist die Barriere der Rotation um die $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung niedrig (z. B. $\Delta G^\ddagger = 9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{HNMe}_2)_2]$), und ein „eingefrorenes Spektrum“ wird normalerweise nur bei sehr tiefen Temperaturen erhalten.



Besonders interessant sind die ^1H -NMR-Signale des Ethylen-Liganden (vier Multipletts, siehe Abb. 1). Auch dies deutet auf eine ziemlich starre Struktur hin, in der die Ethylen-Rotation um die Metall-Ethylen-Achse auf der NMR-Zeitskala eingefroren ist. Die Koordination von C_2H_4 führt daher zu einem – bei Einkernkomplexen relativ seltenen^[9] – ABCD-Spinsystem.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (22°C , 75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) sind die Signale bei $\delta = 60.8$ und 63.8 den Ethylen-C-Atomen zuzuordnen. Beide Signale zeigen eine Kopplung mit ^{183}W ($I = 1/2$, 14.5% natürliche Häufigkeit): $J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 36 \text{ Hz}$ ^[10]. An der ^{13}C -angereicherten Verbindung

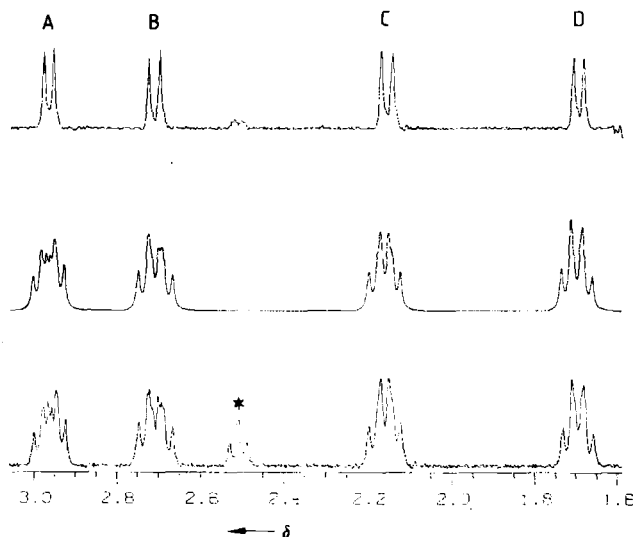


Abb. 1. Unten: Ausschnitt aus einem 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Ethylen-Region) von $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bei 10°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. Die mit einem Sternchen gekennzeichnete Resonanz wird durch ein $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{C}_2\text{H}_4)]$ -Derivat verursacht. Oben: Die Ethylen-Region im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{trans-CHD=CHD})_2]$ zeigt, daß eine statistische Verteilung der drei möglichen Enantiomere dieses Komplexes vorliegt; H/D-Scrambling wurde nicht beobachtet. Die Resonanzen A und D sowie B und C rühren von jeweils *trans*-ständigen Protonen her, A und C sowie B und D von jeweils geminalen, wie Messungen an dem Komplex $[\text{W}_2(\text{ONp})_6(\text{CH}_2=\text{CD}_2)_2]$ ergaben. Zur Bestimmung der restlichen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{AH}} = 12.0$, $^{\text{gem}}J_{\text{AC}} = 6.8$, $^{\text{trans}}J_{\text{AD}} = 8.5$, $^{\text{trans}}J_{\text{BC}} = 9.5$, $^{\text{gem}}J_{\text{BD}} = 7.9$, $^1J_{\text{CD}} = 10.4 \text{ Hz}$) und zur Spektrensimulation (Mitte) wurden Entkopplungsexperimente am unmarkierten Komplex durchgeführt.

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, M. Hampden-Smith
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Indiana University Foundation gefördert.