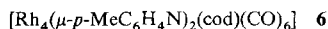


Feststoff und wurde in 70% Ausbeute isoliert. Er hat eine floßartige Struktur, ähnlich der von Komplex 4, und wurde durch Vergleich spektroskopischer Daten charakterisiert. Bei Raumtemperatur spaltet Komplex 3 bei Stehenlassen in Toluol langsam CO ab, und es entstehen schwarze Kristalle von 6.



Komplex 6 ist ein 60-Elektronen-Cluster mit einer ähnlichen Struktur wie 1, gemäß $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -NMR- und IR-Spektren. Komplex 6 ist das noch fehlende Glied der schrittweisen Carbonylierung von 1 nach 5, da eine Reaktion mit CO zu 3 oder 5 stattfindet (je nach Reaktionsbedingungen). Die Auswirkungen der reversiblen Reaktion $3 \rightleftharpoons 6$ (Schema 1) sind bemerkenswert. Unter Addition von CO an Komplex 6 wandert ein $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{CO})]$ -Fragment von der η^5 -Aren-Koordinationsstelle zum dreikernigen Metallgerüst. Diese Beweglichkeit des Metalls ist mit der Bildung von drei Metall-Metall-Bindungen verbunden, trotz der Erhöhung der Elektronenzahl des Clusters um zwei. Umgekehrt bilden sich bei der Abspaltung von CO, normalerweise mit einer Erhöhung der Zahl der Metall-Metall-Wechselwirkungen verbunden, das dreikernige Metallgerüst und die η^5 -Aren-Koordinationsstelle wieder zurück. Dabei werden drei Metall-Metall-Bindungen gebrochen. Dieses Verhalten kann als „Erkennen“ der zwei Donorstellen im Cluster durch das Komplexfragment erklärt werden, das durch die Addition eines Zwei-Elektronen-Donorliganden gesteuert wird. Das 12-Elektronen-Komplexfragment $[\text{Rh}(\text{cod})]^+$ koordiniert bevorzugt am Arenring, um eine elektronische Sättigung zu erreichen. Nach Addition eines CO-Liganden wird jedoch das resultierende T-förmige 14-Elektronen-Komplexfragment $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{CO})]^+$ bevorzugt an zwei Rhodiumatomen des dreikernigen Metallgerüsts koordinieren. Daraus ergibt sich das ungewöhnliche Donorverhalten zweier Metallatome eines dreikernigen Metallgerüsts. Tatsächlich kann das dreikernige Imido-Metallgerüst als „Ligand“ mit zwei möglichen Donorstellen angesehen werden, welcher ein einkerniges Komplexfragment bindet. Ein ähnlicher Vorschlag zur Bindung einer Pt_3 -Einheit als Donor an ein $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment im Cluster $[\text{Pt}_3\{\mu\text{-Re}(\text{CO})_3\}(\mu\text{-dppm})_3]^+$ (dppm = Bis(diphenylphosphano)methan) wurde kürzlich geäußert^[6]. Momentan untersuchen wir die Reaktivität dieser Organoimido-Cluster und gehen der Frage nach, ob sich aus diesen auch höherkernige Cluster herstellen lassen.

Eingegangen am 23. Februar 1996 [Z 8850]

Stichworte: Cluster · Imidokomplexe · Komplexe mit Stickstoffliganden · Rhodiumverbindungen

- [1] R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, 1990.
- [2] D. Coughlin, J. Lewis, J. R. Moss, A. J. Edwards, M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.* **1944**, 444, C53.
- [3] C. Tejel, Y.-M. Shi, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 633.
- [4] Kristallstrukturdaten von 4: $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_7\text{Rh}_4$, $M = 1044.15$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 17.959(6)$, $b = 19.069(6)$, $c = 21.004(7)$ Å, $\beta = 113.41(5)^\circ$, $V = 6601(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver}} = 2.101$ g cm⁻³, $F(000) = 4032$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 173.0(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.2039$ mm⁻¹. Die Daten wurden mit einem Stoe-AED-Diffraktometer von einem direkt aus der Lösung stammenden, in einem Öltröpfchen schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen $0.44 \times 0.31 \times 0.19$ mm gesammelt (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615). Von 9646 mit der $2\theta/\omega$ -Methode gemessenen Reflexen ($3.5 \leq 2\theta \leq 45.0$) waren 8641 beobachtet. Absorptionskorrekturen mit den kleinsten und größten Transmissionsfaktoren (0.287 bzw. 0.236, Ψ -Scan, XEMP, G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1990). Strukturlösung mit Direkten Methoden

(SHELXTL PLUS); die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit wurden mit dem Vollmatrix/Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert (gegen F^2 bis $R_1 = 0.0726$ [$F > 4\sigma(F)$] für 3382 Reflexe und $wR_2 = 0.1392$ (alle Daten, SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993)). Metall-, Stickstoff- und Fluoratome wurden anisotrop verfeinert, verbleibende Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden isotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugeordnet, die thermischen Parameter betragen das 1.2fache der entsprechenden Kohlenstoffatome. Maximum und Minimum der Restelektronendichteverteilung: 0.857 bzw. -0.984 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-58“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

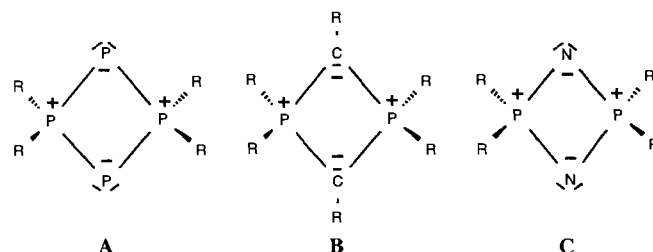
[5] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311.

[6] J. Xiao, R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 457.

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse eines gemischtvalenten Tetraphosphats**

Walter Frank*, Volker Petry, Elmar Gerwalin und Guido J. Reiß

Untersuchungen zu Verbindungen der allgemeinen Formel P_4R_4 beschäftigten sich bislang ausschließlich mit dem Cyclotetraphosphan $(\text{PH})_4$ und dessen Derivaten^[1]. Weder experimentelle noch theoretische Arbeiten liegen zum valenzisomeren $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphat $(\text{H}_2\text{PP})_2$ und dessen Derivaten vor, obwohl ein solches gemischtvalentes 4π -Elektronen-Vierringssystem A mit anderen Phosphorverbindungen in Beziehung steht: Zum einen kann es in eine Reihe mit den Diphospheten B^[2] und den isovalenzelektronischen Cyclodiphosphazenen C^[3] gestellt werden; außerdem ist der Bezug zu den Phos-

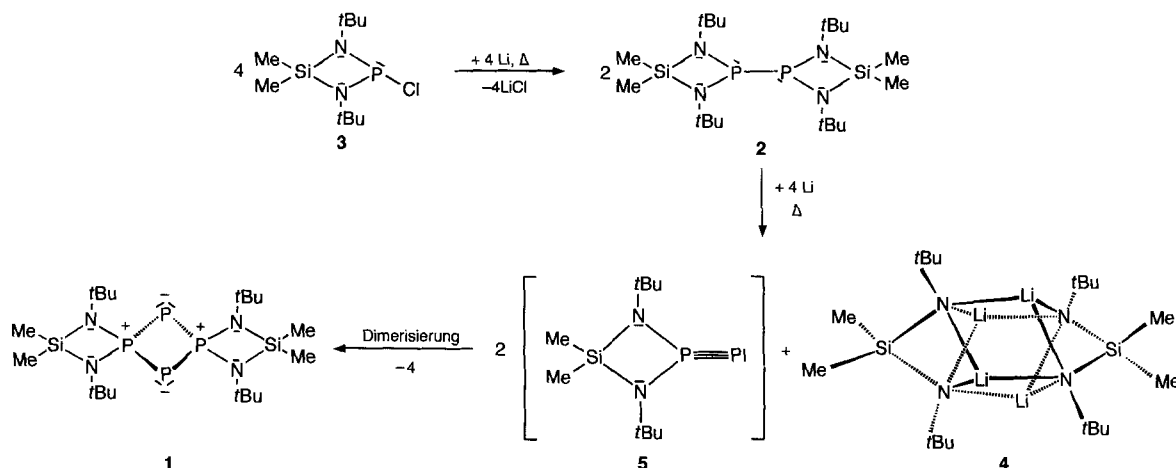


phoryliden- σ^4 -phosphoranen^[4] und speziell den Verbindungen mit acyclischen „einfach ungesättigten“ $\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}$ -Baueinheiten^[5] naheliegend. Vor kurzem haben wir auf einfachem Weg Verbindung 1 synthetisiert, die einen $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphat-Vierling als zentrale Baueinheit eines dispirocyclischen Systems enthält.

1 entsteht neben dem Tetrakis(amino)diphosphan 2 bei der Reduktion des Bis(amino)chlorphosphans 3^[6] mit Lithium, wo-

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. V. Petry, Dipl.-Chem. E. Gerwalin, Dr. G. J. Reiß
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-2187
E-mail: walter@chemie.uni-kl.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Rheinland-Pfalz (Graduiertenstipendium für V. P. im Rahmen des Graduiertenkollegs „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) gefördert. Dem Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern danken wir für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Schema 1. Postulierter Bildungsmechanismus von **1**.

bei die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle darauf hindeutet, daß **1** als Folgeprodukt von **2** gebildet wird (Schema 1). Da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auch komplexere Mechanismen denkbar sind und direkte Belege für das intermediär auftretende Phosphidophosphoran **5** noch ausstehen, müssen weitere Untersuchungen zeigen, ob **1** tatsächlich im Zuge einer „Kopf-Schwanz“-Dimerisierung entsteht (Schema 1). Das Lithiumamid **4**^[7] kann als einzige weitere lithiumhaltige Verbindung neben gelöstem Lithiumchlorid ⁷Li-NMR-spektroskopisch sowie über das ¹H-NMR-Spektrum und das Molekülion *M*⁺ im EI-Massenspektrum identifiziert werden.

Das intensiv gelbe, an der Luft längere Zeit ohne Zersetzung handhabbare **1** wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch, ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch sowie kristallstrukturanalytisch^[8] charakterisiert. Es ist in unpolaren und polaren Lösungsmitteln gleichermaßen schlecht löslich. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren konnten deshalb nur in Dioxan bei erhöhter Temperatur aufgenommen werden. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen Spektren stehen im Einklang mit einer *D*_{2h}-Symmetrie des Moleküls. Während die ³¹P-NMR-chemische Verschiebung der P-Atome, die vier σ-Bindungen bilden, mit bekannten Werten gut übereinstimmt, weist sie für die P-Atome der Koordinationszahl 2 einen ungewöhnlichen Wert auf, der zwischen denen liegt, die für Phosphinyliden-σ⁴-phosphorane und Diphosphene üblich sind.

Bei der Kristallisation wird die Punktsymmetrie der Moleküle von **1** erwartungsgemäß erniedrigt (zu *C*_i), wobei die *D*_{2h}-Symmetrie für das spirocyclische Gerüst aus Si-, N- und P-Atomen annähernd erhalten bleibt (Abb. 1). Bemerkenswert ist das Maß der rautenförmigen Verzerrung des zentralen P₄-Ringes mit dem ungewöhnlich spitzen P1-P2-P1a-Winkel von 79.4°. Alle P-P-Bindungen im Ring sind annähernd gleich lang (Tabelle 1). Die Atomabstände sind typisch für einfach ungesättigte λ⁵P-λ³P-λ⁵P-Baueinheiten^[5].

Im EI-Massenspektrum von **1** ist *M*⁺ das Signal, das die höchste beobachtete Masse anzeigt. Neben dem cyclischen Me₂Si(N*t*Bu)₂P⁺-Ion und dessen charakteristischen Fragmenten werden bei höherer Quellentemperatur auch das Radikalkation des monomeren Phosphidophosphorans **5** und dessen Zerfallsprodukte beobachtet.

Bei ab-initio-Rechnungen^[9] zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung der Strukturparameter der Modellverbindung [{PP(NMe)₂SiH₂}]₂ **6**, in der alle Methylgruppen durch H-Atome ersetzt wurden (die konformative Einstellung der Methylgruppen entspricht der der *tert*-Butylgruppen in Abb. 1)^[10] mit

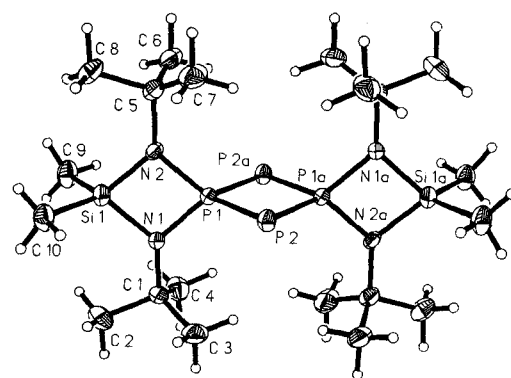


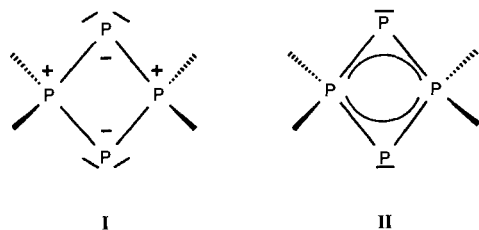
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (weitere siehe Tabelle 1): Si1-C9 1.846(4), Si1-C10 1.860(4), N1-C1 1.483(3), N2-C5 1.483(3), C-C 1.516(5)–1.527(5), C-H 0.91(3)–1.01(4); P2a-P1-N1 118.2(1), P2a-P1-N2 118.2(1), N1-Si1-C9 116.0(2), N1-Si1-C10 115.8(2), N2-Si1-C9 115.4(1), N2-Si1-C10 116.4(1), C9-Si1-C10 108.6(2), Si1-N1-C1 132.5(2), P1-N1-C(1) 131.1(2), Si1-N2-C5 132.0(2), P1-N2-C5 131.3(2).

Tabelle 1. Wichtige Abstände [Å], Winkel [°] und Bindungsordnungen *s* [11] von **1** und den Modellverbindungen [{PP(NMe)₂SiH₂}]₂ **6** und (PPH₂)₂ **7** [a].

	1	6	7
Symmetrie	<i>C</i> _i	<i>D</i> _{2h}	<i>D</i> _{2h}
P1-P2/P2a	2.139(1)/2.142(1)	2.141	2.170
P1...P1a	2.736(1)	2.733	2.770
P2...P2a	3.293(1)	3.297	3.340
P1-N1/N2	1.711(2)/1.711(2)	1.689	–
P1-H	–	–	1.391
Si1-N1/N2	1.735(2)/1.734(2)	1.735	–
N1/N2-C1/C5	1.483(3)/1.483(3)	1.446	–
P1-P2-P1a	79.4(1)	79.3	79.3
P2-P1-P2a	100.6(1)	100.7	100.7
P2-P1-N1/N2	118.3(1)/118.2(1)	117.9	–
N1-P1-N2	84.5(1)	85.7	–
H-P1-H	–	–	100.3
Si1-N1/N2-P1	96.2(1)/96.2(1)	95.7	–
N1-Si1-N2	83.1(1)	82.9	–
<i>s</i> (P1-P2/P2a)	1.29/1.28	1.07	1.04
<i>s</i> (P1-N1/N2)	0.98/0.98	0.71	–
<i>s</i> (P1-H)	–	–	0.91
<i>s</i> (Si1-N1/N2)	0.97/0.97	0.60	–

[a] Die Struktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse, die von **6** und **7** durch ab-initio-Rechnungen (RHF6-31G*) bestimmt.

den kristallstrukturanalytisch ermittelten Werten von **1** (Tabelle 1). Die wesentlichen Strukturmerkmale von **1** (Äquidistanz der P1-P2- und der P1-P2a-Bindung, rautenförmige Verzerrung) können durch Formulierungen als Bis(ylid) **I** oder als System mit delokalisierten Doppelbindungen **II** beschrieben werden,



wobei anhand der beiden in Abbildung 2 schematisch dargestellten kanonischen π -Molekülorbitale unmittelbar ersichtlich ist, daß man bei **1** von π - π -Bindungsbeiträgen ausgehen muß,

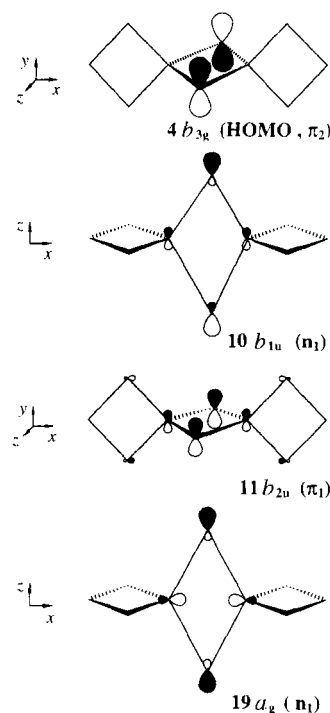


Abb. 2. Für die Diskussion der Bindungsverhältnisse im P_4 -Ring von **1** relevante π - und n -Orbitale; berechnete Orbitalenergien der 9 höchsten besetzten Orbitale [eV]: π_2 (HOMO) – 6.81, n_2 – 8.38, π_1 – 8.78, $7b_{2g}$ – 9.51, $2a_g$ – 10.33, $3b_{3g}$ – 10.40, $9b_{1u}$ – 11.73, $16b_{3u}$ – 11.82, n_1 – 12.40.

Experimentelles

1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladisp[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien 1 und 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-di-1,3,2,4-diazaphosphasiletidiny 2: Eine Lösung von 10.7 g (40.0 mmol) **3** [6] in 150 mL THF, in der 0.37 g (53.3 mmol) Lithium suspendiert ist, wird am Rückfluß erhitzt. Nach zwei Tagen läßt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch eine vollständige Umsetzung von **3** zum Diphosphan **2** und zum Tetraphosphat **1** feststellen. Aus dem orangefarbenen Filtrat des Reaktionsgemisches kristallisieren im Verlauf von zwei Wochen bei – 35 °C gelbe Plättchen von **1** aus (1.89 g, 18% bezogen auf **3**). Aus der Mutterlauge wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und aus dem verbleibenden zähflüssigen roten Rückstand ein gelbes Öl abdestilliert (54 °C/10 $^{-2}$ mbar), das oft erst nach einigen Tagen unter Kristallisation farbloser Plättchen von **2** (5.65 g, 61%, Schmp. 30 °C) fast vollständ-

dig erstarrt. **1**: Elementaranalyse (ber.) (M_r = 524.69): C 45.3 (45.8), H 8.9 (9.2), N 10.6 (10.7) %; MS (EI, 70 eV, 1.0 mA, QT = 240 °C): m/z (%): 524 (29) [M^+], 262 (19) [($M/2$) $^+$], 247 (61) [($M/2$ – CH_3) $^+$], 231 (100) [($M/2$ – P) $^+$], 191 (11) [($\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})(\text{NC}_4\text{H}_9)_2\text{P}$) $^+$], 175 (11) [(CH_3) $^+$], 135 (18) [($\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_2\text{P}_2$) $^+$], 119 (64) [(CH_3) $^+$], 119 (64) [($\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_2\text{P}$) $^+$], ^{31}P -NMR (161.98 MHz, 350 K, Dioxan, [D_6]Toluol, H_3PO_4 , 85% ext.): $\delta_{\text{A}}(\text{P}(2))$ = 62.6, $\delta_{\text{B}}(\text{P}(1))$ 102.4, $^1J(\text{A,B})$ = 372 Hz; ^1H -NMR (400 MHz, 350 K, Dioxan, TMS ext.): δ = 0.45 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (s, 36H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

2: Elementaranalyse (ber.) (M_r = 462.74): C 52.2 (51.9), H 10.4 (10.5), N 12.4 (12.1) %; MS ($\text{CI}(\text{C}_4\text{H}_{10})$, 200 eV, 0.2 mA, QT = 200 °C): m/z (%): 463 (2) [(MH^+)], 462 (4) [M^+], 231 (100) [($M/2$) $^+$], ^{31}P -NMR (161.98 MHz, THF, H_3PO_4 , 85% ext.): δ = 190.0 (s); ^1H -NMR (400 MHz, THF, TMS, ext.): δ = 0.43 (s, 6H, SiCH_3), 0.59 (s, 6H, SiCH_3), 1.42 (s, 36H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

Eingegangen am 9. Februar 1996 [Z 8800]

Stichworte: Gemischtvalente Verbindungen · Niedervalente Verbindungen · Phosphete · Phosphorverbindungen · Siliciumverbindungen

- a) H. Schiffer, R. Ahlrichs, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 1; b) W. W. Schoeller, T. Busch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1369; c) G. J. Palenik, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 564; d) J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 762; weitere Kristallstrukturarbeiten siehe Lit. in [1 b].
- R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402; J. Weiß, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 101; J. Svára, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1258; H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1903; H. H. Karsch, T. Rupprecht, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 959; vor kurzem wurde auch ein $1\lambda^5,2\lambda^5$ -Diphosphet beschrieben: R. Armbrust, M. Sanchez, R. Reau, U. Bergsträßer, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785.
- a) A. Baccareddo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088; b) G. Trinquier, *ibid.* **1986**, 108, 568; R. Ahlrichs, H. Schiffer, *ibid.* **1985**, 107, 6494.
- A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2388.
- a) A. Schmidpeter in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 338; b) H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 557.
- J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 527; O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *ibid.* **1982**, 115, 2078; M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73.
- D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 119.
- $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$, M_r = 524.69; Kristallabmessungen: $0.30 \times 0.30 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 6.3876(12), b = 12.189(2), c = 18.599(3) Å, β = 97.072(10)°, Z = 2, V = 1437.0(4) Å 3 , $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.213 g cm^{-3} , T = – 90 ± 1 °C, $2\theta_{\text{max}}$ = 45.0°, Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ = 0.71073 Å), ω -Scan, 2701 gemessene, 1759 unabhängige und 1671 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, LP-Korrektur (μ = 0.362 mm^{-1}), Direkte Methoden und ΔF -Synthese, Minimierung von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit $w = \sigma^{-2}$, 169 verfeinerte Parameter, R_1 = 0.035, wR_2 = 0.048; maximale/minimale Restelektroendichte + 0.20/– 0.24 e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-60“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- Die MO-Rechnungen wurden auf einem SGI-PowerChallenge-Computer am Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern mit dem Programmpaket Gaussian 94, Revision B. 3 durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chem, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- Die Geometrien von **6** und allen weiteren berechneten Verbindungen wurden durch Frequenzanalysen als Minima der entsprechenden Energiehyperflächen bestätigt.
- 1**: empirische Brownsche Bindungsordnungen, I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 441; für $r_0(\lambda^3\text{P}-\lambda^3\text{P})$ wurde der Wert 2.232 angenommen (vgl. z.B. [12]); **6** und **7**: Wiberg-Indices [13] auf NAO-Basis („natural atomic orbitals“ [14]).
- M. Scheer, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 57.
- K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083.
- A. E. Reed, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066; *ibid.* **1985**, 83, 1736.