

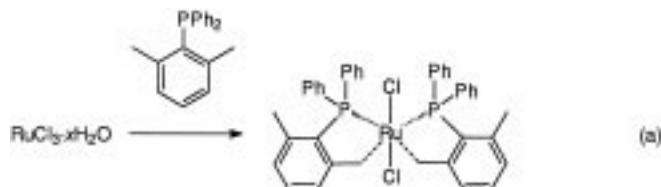
[RuCl₂{PPh₂(2,6-Me₂C₆H₃)₂}]: ein neutraler 14-Elektronen-Ruthenium(II)-Komplex mit zwei agostischen Bindungen**

Walter Baratta,* Eberhardt Herdtweck und Pierluigi Rigo

Koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexe, die in vielen katalytischen Prozessen eine Schlüsselrolle spielen, enthalten oft sperrige tertiäre Phosphane (PR₃) als Liganden, die die freie Koordinationsstelle am Metallzentrum sterisch abschirmen. Infolge der sterischen Verhältnisse kommen die R-Reste der Liganden so nah an das Zentralatom, daß agostische Wechselwirkungen^[1] zwischen einer C-H-Bindung eines R-Restes und dem Zentralatom auftreten und somit eine Dimerisierung oder Lösungsmittelkoordination verhindert wird. Ruthenium(II)-Komplexe mit kleinen Phosphanliganden sind im allgemeinen sechsfach koordinierte 18-Elektronen-Komplexe vom Typ [RuX₂(PR₃)₄] (X = Halogenid), während sperrige Triarylphosphanliganden fünfachfach koordinierte 16-Elektronen-Komplexe wie [RuCl₂(PPh₃)₃] bilden.^[2] La Placa und Ibers haben festgestellt, daß bei Annäherung eines *ortho*-Phenylwasserstoffatoms an das Metallzentrum eine Koordinationsstelle am Ru-Atom blockiert wird.^[3] Wenn nun die *ortho*-Wasserstoffatome der Phenylringe in PPh₃ durch Methylgruppen ersetzt werden, wird wegen des zu erwartenden kleineren Abstands zwischen der CH₃-Gruppe und dem Metallzentrum eine agostische Wechselwirkung begünstigt. Wir haben deshalb Ruthenium(II)-Komplexe mit *ortho*-methylsubstituierten Arylphosphanliganden untersucht.

Wir berichten hier über die Isolierung und die Charakterisierung des formal vierfach koordinierten Komplexes [RuCl₂{PPh₂(2,6-Me₂C₆H₃)₂}] **1** in Lösung und als Feststoff. In **1** sind die beiden freien Koordinationsstellen am Zentralatom mit jeweils einer Methylgruppe der beiden Xylylsubstituenten besetzt. Bisher sind keine neutralen monomeren 14-Elektronen-Bispophosphankomplexe bekannt: Die Komplexe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung [RuCl₂(PR₃)₂] (R = Ph, 3-C₆H₄SO₃H)^[4, 5] sind zweikernige Verbindungen mit Ru(μ-Cl)Ru-Brücken. Kürzlich wurden die Diwasserstoffkomplexe [RuXX'(H₂)L₂] (X, X' = Halogen, H; L = P*i*Pr₃, PtBu₂Me) als geeignete Edukte für 14-Elektronen-Komplexe [RuXX'L₂] bei der Herstellung von Carben- und Vinylidenruthenium(II)-Komplexen eingesetzt.^[6] **1** ist der erste neutrale Rutheniumkomplex mit zwei agostischen Bindungen und ähnelt dem Kationenkomplex [Ru(Ph)(CO)(PtBu₂Me)₂]⁺[BAR'₄]⁻ (Ar' = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃).^[7]

Erhitzen von Rutheniumtrichlorid-Hydrat mit der dreifachen molaren Menge an (2,6-Dimethylphenyl)diphenylphosphan in Methanol unter Rückfluß lieferte den purpurfarbenen diamagnetischen Komplex **1** in guten Ausbeuten [Gl. (a)]. **1** ist in Lösung bei Raumtemperatur unter Luftabschluß über viele Stunden hinweg thermisch stabil. Die



³¹P{¹H}-NMR-Spektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen zeigen nur ein scharfes Signal. Eine Koordination des Lösungsmittels an das Ru^{II}-Zentrum oder die Bildung eines dimeren Komplexes vom Typ [Ru₂Cl₂(μ-Cl)₂(PR₃)₄] (R = Ph, 3-C₆H₄SO₃H)^[4, 5] mit zwei nichtäquivalenten Phosphanliganden kann somit ausgeschlossen werden. Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums deutet auf ein fluktuierendes Verhalten von **1** in Lösung hin. Oberhalb von 50 °C geben die Protonen der Methylgruppen ein breites Signal ($\delta = 1.92$ in C₂Cl₄D₂ bei 80 °C), das beim Abkühlen in zwei breite Signale gleicher Intensität aufspaltet ($\delta = 2.37$ und 1.37 in C₂Cl₄D₂ bei 20 °C). Dies zeigt, daß die Xylyl-Rotation auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsam abläuft. Unterhalb von -40 °C wird das Signal bei $\delta = 1.37$ scharf, und das bei $\delta = 2.37$ geht in ein Dublett mit $J(H,P) = 5.1$ Hz über. Das Tieffeldsignal kann somit den Protonen der am Ru-Atom koordinierten Methylgruppe, die mit einem Phosphan-P-Atom koppeln, zugeordnet werden. Dieses Signal verändert sich auch bei -90 °C nicht mehr, was bedeutet, daß die Rotation der wechselwirkenden Methylgruppe nicht eingefroren werden kann. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **1** in CDCl₃ bei 20 °C zeigt zwei nichtbinomische Quintette für die *ipso*-C-Atome der Xylyl- und Phenylgruppen bei $\delta = 134.5$ bzw. $\delta = 132.0$, was auf eine *cis*-Stellung der beiden Phosphanliganden hinweist.^[8] Bei Raumtemperatur geben die Methyl-C-Atome zwei breite Signale bei $\delta = 23.7$ und 11.7. Während das Tieffeldsignal unterhalb von -20 °C scharf wird und deshalb den C-Atomen der freien Methylgruppen zugeordnet wird (CH₃ des freien Phosphans: $\delta = 23.8$), spaltet das Hochfeldsignal, das den C-Atomen der wechselwirkenden Methylgruppen zugewiesen wird, in ein Triplett auf, das infolge der geminalen P,P-Kopplung einen $|J_{trans}(C,P) + J_{cis}(C,P)|$ -Wert von 23.6 Hz aufweist (CD₂Cl₂ bei -40 °C).^[9] Diese Werte entsprechen denen eines Azin-Phosphan-Ruthenium(II)-Komplexes mit δ-agostisch gebundener Methylgruppe, der eine C,P-Kopplungskonstante von 13.6 Hz aufweist.^[10] Das ¹³C-NMR-INEPT-Spektrum von **1** zeigt ein breites Quartett bei $\delta = 10.5$ mit $^1J(C,H) \approx 117$ Hz; dies ist verglichen mit $^1J_{C,H} = 127$ Hz des anderen, scharfen Quartetts bei $\delta = 23.8$ (CDCl₃ bei -40 °C) ein signifikant niedriger Wert.^[1a] Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß in dem stereochemisch starren Komplex **1** zwei ausgeprägte agostische Ru...H-C-Wechselwirkungen vorliegen.

[*] Dr. W. Baratta, Prof. P. Rigo

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche
Università di Udine
Via Cotonificio 108, I-33100 Udine (Italien)
Fax: (+390) 432-558803
E-mail: inorg@dsc.t.uniud.it

Dr. E. Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), vom Ministero della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und von der Bayerischen Forschungsstiftung (FORKAT; Röntgenstrukturanalyse) unterstützt. Wir danken Dr. P. Martinuzzi für die NMR-Messungen.

Um diese Beschreibung mit zwei Methylgruppen in der Nähe des Metallzentrums zu beweisen,^[11] wurde eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse des Solvats **1**·Toluol durchgeführt.^[12] Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel sind in Abbildung 1a aufgeführt. In den monomeren Einheiten

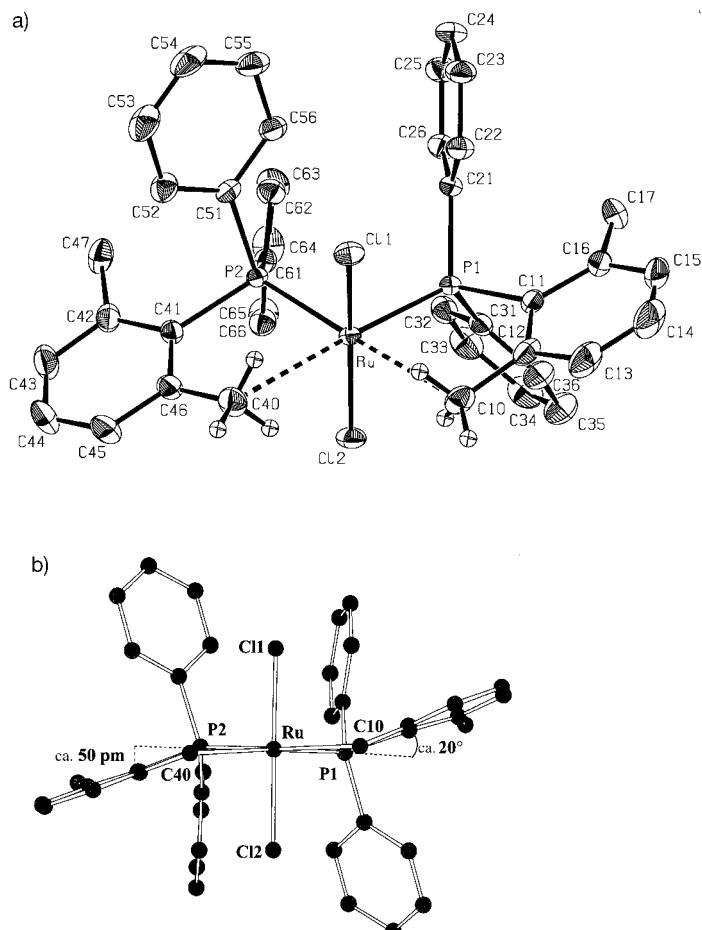


Abbildung 1. a) ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ru-Cl1 239.94(4), Ru-Cl2 239.76(4), Ru-P1 225.82(4), Ru-P2 225.25(3), Ru-C10 265.3(2), Ru-C40 264.9(2); Cl1-Ru-Cl2 168.00(2), Cl1-Ru-P1 94.69(2), Cl1-Ru-P2 92.93(2), Cl2-Ru-P1 92.42(2), Cl2-Ru-P2 95.05(2), P1-Ru-P2 101.91(1), C10-Ru-C40 102.18(5), P1-Ru-C10 78.17(4), P2-Ru-C40 77.94(4); b) Seitenansicht von **1** (Blickrichtung ungefähr parallel zur äquatorialen Koordinationsebene).

von **1** ist das Ru-Atom annähernd oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden Chlorliganden *trans*- und die beiden Phosphanliganden *cis*-ständig angeordnet sind. Zwei Methylgruppen der beiden Xylylreste vervollständigen die oktaedrische Koordinationssphäre. Das Molekül ist nahezu C_2 -symmetrisch, wobei die zweizählige Drehachse den P1-Ru-P2-Winkel halbiert. Die Ru-Cl- und Ru-P-Abstände entsprechen denen in bekannten Chlorphosphoranruthenium(II)-Komplexen.^[13] Die Chlorliganden sind – vermutlich infolge sterischer Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen – deutlich von den Phosphoratomen weggebogen. Daraus resultiert ein Cl1-Ru-Cl2-Bindungswinkel von 168.00(2)°. Die Ru-P- C_{ipso} -Winkel betragen bei den Xylylgruppen im Durchschnitt 109.37(5)° und sind damit ungefähr 7.44° kleiner als die Ru-P-

C_{ipso} -Winkel der Phenylgruppen (Mittelwert: 116.81(4)°). Die fünf Atome Ru, P1, P2, C10 und C40 liegen fast in einer Ebene (die Abstände zur mittleren Ebene betragen weniger als ± 8 pm), und die Atompaare C11/C12 und C41/C46 sind C_2 -symmetrisch zu dieser Ebene angeordnet (+44/+53 bzw. -50/-50 pm). Aus sterischen Gründen sind die Xylylgruppen nach außen gebogen und um die Achsen P1-C10 und P2-C40 um 20.3° bzw. 20.6° gedreht. Von den beiden Phenylgruppen jedes Phosphanliganden ist eine unterhalb, die andere oberhalb der äquatorialen Koordinationsebene positioniert (Abbildung 1b).

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt eindeutig, daß in **1** zwei agostische Ru…H-C-Bindungen vorliegen, indem jeweils eine Methylgruppe der Xylylsubstituenten der Phosphanliganden an das Ru-Atom koordiniert. Der kürzeste Ru-C(10/40)-Abstand beträgt im Durchschnitt 265.1(2) pm, ein Wert der im Bereich sehr starker agostischer Wechselwirkungen liegt. Die entsprechenden Abstände zweier agostisch gebundener Methylgruppen im Kationenkomplex $[\text{Ru}(\text{Ph})-(\text{CO})(\text{P}t\text{Bu}_2\text{Me})_2]^+[\text{BAR}_4^-]$ betragen 287 und 288 pm,^[7] wogegen die Werte für Ru-C-Bindungslängen in Ruthenium(II)-Alkyl- und -Arylderivaten im Bereich 204–222 pm liegen.^[14]

Das Phosphan $\text{PPh}_2(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ verhält sich in **1** wie ein „zweizähniger“ Ligand, indem unter Bildung eines Fünfrings und eines formal fünffach koordinierten Methyl-C-Atoms eine Methylgruppe als ein Zweielektronendonator fungiert.^[15] Aber letztendlich kann nur ein Neutronenbeugungsexperiment Aufschluß über die Koordinationsart der verbrückenden Methylgruppen in **1** geben. Mit den mono-*ortho*-methylierten Phosphanen $\text{PPh}_n(2-\text{MeC}_6\text{H}_4)_{3-n}$ ($n=0-2$) konnten keine Komplexe des Typs $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ erhalten werden. **1** ähnelt sehr stark den Dihalogenruthenium(II)-Komplexen mit unsymmetrischen zweizähnigen Liganden, die Phosphor und ein schwächeres Donoratom, z.B. Sauerstoff, enthalten. Besonders die sechsfach koordinierten Komplexe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Ar})_2]$ ^[16] ($\text{Ar}=2-\text{MeOC}_6\text{H}_4$, 2,6-(MeO) C_6H_3) weisen geometrische Eigenschaften wie **1** auf.

Das im Gramm-Maßstab erhältliche **1** sollte für viele katalytische Anwendungen sehr interessant sein, weil im Molekül zwei freie Koordinationsstellen zur Substratbindung zur Verfügung stehen. **1** reagiert mit Kohlenmonoxid rasch unter Normalbedingungen zu Carbonylruthenium-Derivaten. Zur Zeit untersuchen wir die Komplexierungsfähigkeit des „chelatbildenden“ Phosphans $\text{PPh}_2(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ mit weiteren Übergangsmetallen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AC200-Spektrometer aufgenommen.

1: $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) (0.300 g, 1.2 mmol) wurde unter Erhitzen in 10 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von $\text{PPh}_2(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (1.00 g, 3.44 mmol) wurde die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene purpurfarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und unter verminderter Druck getrocknet. Ausbeute 0.550 g (60%). $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CD_2Cl_2 , -50 °C, TMS): $\delta = 7.45-6.75$ (m, 26 H; Aryl-H), 2.37 (d, $J_{\text{H},\text{P}} = 5.1$ Hz, 6 H; CH_3), 1.30 (s, 6 H; CH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50.3 MHz, CD_2Cl_2 , -50 °C, TMS): $\delta = 142.6$ (s; CMe), 142.1

(pseudo-t, $J_{C,P} = 8.8$ Hz; CMe), 133.7 (nichtbinomisches quint.; *ipso*-C₆H₅), 132.8 (pseudo-t, $J_{C,P} = 4.3$ Hz; *o*-C₆H₅), 131.4 (nichtbinomisches quint.; *ipso*-C₆H₅), 131.0 (*s*; *p*-C₆H₅), 130.2 (*br. s*; *m*-C₆H₅), 129.7 (*s*; *p*-C₆H₅), 128.6 (pseudo-t, $J_{C,P} = 5.3$ Hz; *m*-C₆H₅), 127.9 (pseudo-t, $J_{C,P} = 5.1$ Hz; *m*-C₆H₅), 23.7 (*s*; CH₃), 10.1 (pseudo-t, $J_{C,P} = 11.8$ Hz; CH₃); ³¹P{H}-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂, -50 °C, H₃PO₄): δ = 56.2; Elementaranalyse (%): ber. für C₄₀H₃₈Cl₂P₂Ru: C 63.8, H 5.1; gef.: C 63.1, H 5.0.

Eingegangen am 23. November 1998 [Z 12695]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1629–1631

Stichwörter: Agostische Wechselwirkungen • Phosphankomplexe • Ruthenium

- [1] a) M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1; b) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299; c) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789; d) W. Yao, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 105; e) G. Ujaque, A. C. Cooper, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 361; f) A. C. Cooper, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9069; g) M. Ogasawara, M. Saburi, *Organometallics* **1994**, *13*, 1911.
- [2] a) M. Schröder, T. A. Stephenson in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 377, zit. Lit.; b) E. A. Seddon, K. R. Seddon in *The Chemistry of Ruthenium* (Hrsg.: R. J. H. Clark), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 487; c) F. H. Jardine, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *31*, 265.
- [3] a) T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945; b) S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.
- [4] a) P. R. Hoffmann, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4221; b) P. W. Armit, A. S. F. Boyd, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1663.
- [5] a) Z. Tóth, F. Joó, M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 153; b) F. Joó, J. Kovács, A. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D. J. Daresbourg, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 1.
- [6] a) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124; b) M. Oliván, E. Clot, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3091.
- [7] D. Huang, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2004.
- [8] a) A. Del Zotto, B. Della Ricca, E. Zangrandi, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 147; b) A. Del Zotto, A. Mezzetti, P. Rigo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2257.
- [9] a) D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 50; b) R. D. W. Kemmitt, P. McKenna, D. R. Russell, L. J. S. Sherry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 259.
- [10] S. D. Perera, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3861.
- [11] Obwohl im IR-Spektrum (KBr) von **1** schwache Absorptionsbanden bei 2736, 2676, 2615 und 2574 cm⁻¹ auftreten, die im Bereich der Banden agostischer C-H-Streckschwingungen liegen,^[1a] sind diese wohl eher als Kombinationsschwingungsbanden zu sehen.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **1**·Toluol: C₄₀H₃₈Cl₂P₂Ru·C₇H₈: $M_r = 844.80$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 1060.63(7)$, $b = 1279.63(10)$, $c = 1498.12(10)$ pm, $\alpha = 90.202(8)$, $\beta = 89.943(8)$, $\gamma = 96.509(9)$ °, $V = 2020.2(2) \times 10^6$ pm³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$ g cm⁻³, $F_{000} = 872$, $\mu = 6.3$ cm⁻¹. Geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **1** in Toluol erhalten. Voruntersuchung und Datensammlung wurden auf einem STOE-Diffraktometer mit rotierender Anode (NONIUS FR591) und Graphitmonochromator (Mo_{Kα}-Strahlung) durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte bei 193 K im Θ -Bereich $2.65^\circ < \Theta < 27.75^\circ$. Von 33597 gemessenen Reflexen waren 8706 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0263$) und dienten der Verfeinerung von 653 Parametern. Lorentz- und Polarisationskorrektur. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen positioniert und individuell isotrop verfeinert. Die Verfeinerungen erfolgten nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Minimierung von $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$ (*SHELXL-93*) und konvergierten (alle Daten) mit $R1 = 0.0235$, $wR2 = 0.0569$, $GOF = 1.063$ und Verschiebung/Fehler < 0.002. Atomstreu faktoren für alle Atome und anomale Dispersionskorrekturen für die Nichtwasserstoffatome sind aus *International Tables for X-Ray Crystallography*.^[17] Die Berechnungen wurden auf einem DEC-3000-AXP-Computer mit dem System *STRUXT-V*^[18] unter Verwendung der Programme *PLATON-92*–*PLUTON-92*,^[19] *SIR-92*^[20] und *SHELXL-93*^[21] durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111368“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] a) P. Braunstein, Y. Chauvin, J. Nähring, Y. Dusausoy, D. Bayeul, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 851; b) E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621.
- [14] a) S. D. Chappell, L. M. Engelhardt, A. H. White, C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 295; b) M. M. de V. Steyn, R. B. English, *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 3155; c) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 203; d) M. I. Bruce, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, E. Poczman, M. R. Snow, E. R. T. Tiekkink, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 237.
- [15] a) W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1268; b) J. Schottek, D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5264.
- [16] a) J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658; b) Y. Yamamoto, R. Sato, F. Matsuo, C. Sudoh, T. Igoshi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2329.
- [17] *International Tables for Crystallography*, Vol. C (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1992**, Tabellen 6.1.1.4 (S. 500–502), 4.2.6.8 (S. 219–222), 4.2.4.2 (S. 193–199).
- [18] G. Artus, W. Scherer, T. Priermeier, E. Herdtweck, *STRUXT-V*, Programmsystem zur Bearbeitung von Röntgenstrukturdaten, Technische Universität München, **1997**.
- [19] „*PLATON-92*–*PLUTON-92*, An Integrated Tool for the Analysis of the Results of a Single Crystal Structure Determination“: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [20] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR-92*, Universität Bari, Italien, **1992**.
- [21] „*SHELXL-93*“: G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University, **1993**, S. 175–189.