

- R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 989–1066.
- [4] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97–99; b) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331–336.
- [5] U. Herber, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**.
- [6] a) H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 97–107; b) B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 119–128.
- [7] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **7**: Kristalle aus Aceton, $C_{34}H_{36}ClO_2PRh_2$ ($M_r = 748.90$); Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.30$ mm³; monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 33.925(7)$, $b = 10.279(2)$, $c = 18.109(4)$ Å, $\beta = 98.15(3)^\circ$, $Z = 8$, $V = 6251(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.591$ g cm⁻³; $T = 173(2)$ K; $2\theta = 50.00^\circ$; 12 940 gemessene Reflexe, davon 5450 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0663$), 3183 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); IPDS (Stoe), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren; $R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0575$ (für 3183 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0814$, $wR_2 = 0.0632$ (für alle 5450 Datenreflexe); Reflex/Parameter-Verhältnis 14.93; max./min. Restelektronendichte $+0.537/-1.091$ e Å⁻³. – **10**: Kristalle aus Aceton, $C_{39}H_{43}O_4PRh_2$ ($M_r = 812.52$); Kristallabmessungen $0.40 \times 0.40 \times 0.40$ mm³; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.436(2)$, $b = 21.5125(10)$, $c = 16.678(4)$ Å, $\beta = 107.843(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3564.2(11)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.514$ g cm⁻³; $T = 193(2)$ K; $2\theta = 53.92^\circ$; 9426 gemessene Reflexe, davon 7753 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0216$), 6642 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); CAD4 (Enraf-Nonius), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Zr-Filter (Faktor 15.20); Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren; $R_1 = 0.0292$, $wR_2 = 0.0662$ (für 6642 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0713$ (für alle 7753 Datenreflexe); Reflex/Parameter-Verhältnis 18.37; max./min. Restelektronendichte $+0.355/-0.856$ e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-146302 (**7**) und -146303 (**10**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Zur Definition von „semiverbrückend“ siehe: C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 225.
- [9] In der Zweikernverbindung [(acac)Rh(μ -CO){ μ -C(*p*-Tol)₂}]₂Rh(acac)(PMe₃) beträgt der Winkel Rh–Rh–P 132.89(4)°.^[5]
- [10] U. Herber, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1707–1710, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1609–1613.
- [11] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusauroy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923–925.
- [12] P. H. M. Budzelaar, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *Organometallics* **1992**, *11*, 23–25.
- [13] A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3937–3942.
- [14] a) T. Kruck, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 27–43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 53–69; b) J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 363–469.
- [15] Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Phenylgruppen wurden der Einfachheit halber weggelassen.

Das Cl₄⁺-Ion**

Stefan Seidel und Konrad Seppelt*

Das erste Oxidationsprodukt des Chlormoleküls, Cl₂⁺, widersetzt sich hartnäckig seiner Herstellung im chemischen System. Im verdünnten Gaszustand kann es UV-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[1] Der verkürzte Cl–Cl-Abstand von 189 pm und die erhöhte Valenzfrequenz von 645.3 cm⁻¹ von Cl₂⁺ gegenüber molekularem Cl₂ (199 pm bzw. 558 cm⁻¹) entsprechen einer Eineinhalbfachbindung. Dagegen sind das kirschrote Br₂^{+[2–7]} und das hellblaue I₂⁺ seit langer Zeit bekannt und genau untersucht.^[8, 9] I₂⁺ wurde aufgrund seiner Farbe bereits 1882 beim Auflösen von I₂ in Oleum beobachtet,^[10–12] aber erst 1966 als solches erkannt.^[8]

Wir haben kürzlich gezeigt, dass die Oxidation von Cl₂ mit O₂⁺SbF₆⁻ das bemerkenswerte, trapezförmige Cl₂O₂⁺-Ion liefert, das als *side-on-π*-Komplex von (Singulett-) O₂ an Cl₂⁺ beschrieben werden kann.^[13] Da die Bindung des O₂-Moleküls an Cl₂⁺ reversibel ist, wie wir mit Isotopenmarkierung gezeigt haben, könnte Cl₂⁺ herstellbar sein, wenn sauerstofffrei gearbeitet wird. Als Oxidationsmittel wählen wir demgemäß Iridiumhexafluorid mit einer Elektronenaffinität (EA) von ca. 6.5 eV,^[14, 15] welches die Oxidation von Cl₂ mit einem 1. Ionisierungspotential (IP) von 11.5 eV gerade bewerkstelligen sollte, wenn man diese Werte mit denen von PtF₆ (EA 7.0 eV) und Xenon (1. IP 12.12 eV) vergleicht.^[14, 15] Deren Reaktion führte bekanntlich zur ersten Xenonverbindung „XePtF₆“ mit immer noch nicht genau etablierter Zusammensetzung.^[16] Dieser Überschlagerrechnung liegt die Vereinfachung zugrunde, dass die Gitterenergien von Cl₂⁺IrF₆⁻ und Xe⁺PtF₆⁻ sehr ähnlich sein sollten.

Die Reaktion nach Gleichung (1) läuft jedoch unter Bildung des Cl₄⁺-Ion ab. Erhalten wird Cl₄⁺IrF₆⁻ als blauer



Feststoff, der sich oberhalb –78 °C zu Salzen des Cl₃⁺-Ions zersetzt, die mit anderen Anionen mittlerweile genau bekannt sind.^[13] Elementares Chlor kann auch durch chlorhaltige Substanzen ersetzt werden, z. B. CF₂Cl₂. Trotz seiner Instabilität konnte Cl₄⁺IrF₆⁻ durch die Kristallstrukturanalyse, das Raman- und das ESR-Spektrum charakterisiert sowie durch Berechnungen simuliert werden.

Laut Kristallstrukturanalyse weist die Verbindung ein rechteckiges Cl₄⁺-Ion auf, welches keine auffälligen Kontakte zu den Fluoratomen des oktaedrischen IrF₆⁻-Ions hat (Abbildung 1). Der kurze Cl–Cl-Abstand ist gegenüber dem in Cl₂ deutlich verkürzt, aber etwas länger als im gasförmigen Cl₂⁺. Das entspricht dem Oxidationszustand Cl₂^{+1/2}. Die Assoziation der beiden Teile kommt wie in Cl₂O₂⁺ durch π*-π*-Wechselwirkungen zustande, wie durch Ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen gezeigt werden

[*] Prof. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Seidel
Institut für Chemie der Freien Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8384289
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

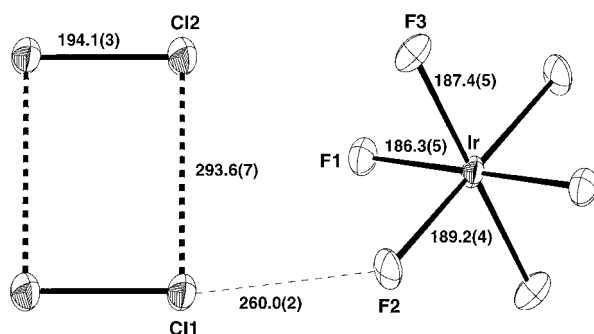


Abbildung 1. Struktur von $\text{Cl}_4^+\text{IrF}_6^-$ im Kristall, ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Gezeigt ist eine Moleküleinheit mit dem kürzesten interionischen Abstand. Atome ohne Bezeichnung werden durch das Symmetriezentrum erzeugt. Werte in pm.

konnte (Tabelle 1). Eine verlässliche Vorhersage für diese schwache Wechselwirkung gelingt nur mit sehr großem Basissatz. Die Bindungsenergie zwischen den Molekülteilen, bezogen auf $\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^+$, wird zu etwa 100 kJ mol^{-1} berechnet (siehe Tabelle 1). Diese Bindungsenergie repräsentiert einen sehr einfachen Fall einer Resonanzenergie (Mesomerie) eines Systems, das ausschließlich π -gebunden ist.

Das Raman-Spektrum (siehe Abbildung 2 und *Experimentelles*) zeigt die Banden des oktaedrischen IrF_6^- -Ions sowie die Cl-Cl-Valenzschwingungen. Auffallend ist die hohe Inten-

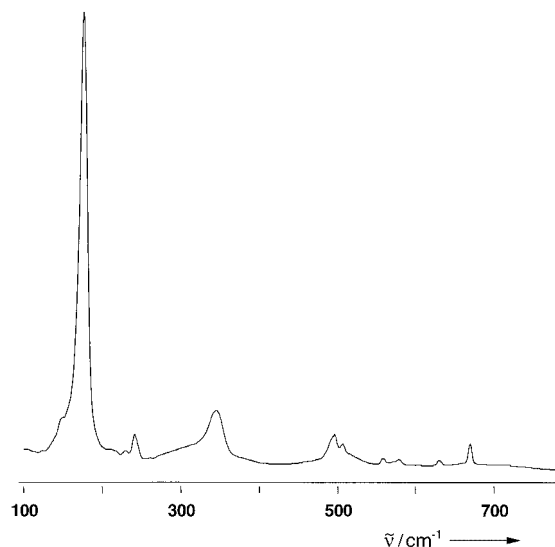


Abbildung 2. Raman-Spektrum von $\text{Cl}_4^+\text{IrF}_6^-$ bei -80°C . Zahlenwerte siehe *Experimentelles*.

sität der Bande bei 175 cm^{-1} , die möglicherweise von einer Raman-Resonanz herrührt, da der erste und eventuell der zweite Oberton beobachtbar sind, obwohl mit einer Erregerfrequenz von 1064 nm fernab der Absorption im Sichtbaren gearbeitet wurde. Diese Schwingung wird der symmetrischen Valenzschwingung des Cl_4^+ -Ions entlang der langen Bindungen zugeordnet, was rechnerisch bestätigt wurde. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes wurden die Frequenzberechnungen nur mit verkleinertem Basissatz und der DFT-Methode durchgeführt. Dadurch ergibt sich ein längerer $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstand und demzufolge systematisch erniedrigte Frequenzen der Schwingungen außer der beiden Cl-Cl-Valenzschwingungen.

Das ESR-Spektrum zeigt nur eine uncharakteristische breite Resonanz. Wir konnten an $\text{H}_2\text{F}^+\text{IrF}_6^-$, hergestellt durch Reduktion von IrF_6 mit SO_2 im HF, zeigen, dass IrF_6^- kein ESR-Signal gibt. Im Einklang damit weisen K^+IrF_6^- und $\text{Cs}^+\text{IrF}_6^-$ einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf.^[17]

Es ist wahrscheinlich, dass das blaue, sehr instabile, unbekannte Produkt der Reaktion zwischen Chlor und dem Dioxygenylikation (Cl_2 im Überschuss) ebenfalls des Cl_4^+ -Ion enthält.^[13] Ein Festkörper-ESR-Spektrum bei 4.2 K eines Produktes von Cl_2 und SbF_5 wurde ebenfalls dem Cl_4^+ -Ion zugeschrieben, zeigt aber eine Feinstruktur.^[18]

Das Cl_4^+ -Ion ist verwandt mit dem I_4^{2+} -Ion, dem Dimerisierungsprodukt des I_2^+ -Ions in festem Zustand.^[19, 20] Auch dieses hat eine rechteckige Struktur mit kurzen ($258.6(3) \text{ pm}$) und langen Bindungen ($324.7(3) \text{ pm}$).

Andere Parallelen können im Dimer von O_2 bei hohen Drucken oder dem diamagnetischen Dimer von ClO_2 unterhalb -108°C gesehen werden.^[21, 22] Der Unterschied zwischen den letztgenannten Dimeren einerseits und Cl_4^+ und Cl_2O_2^+ andererseits ist jedoch, dass in ersteren zwei Elektronen für zwei (lange) Bindungen zur Verfügung stehen, in letzteren jedoch nur eines.

Cl_4^+ reagiert mit Sauerstoff, welcher langsam in die Perfluorethylenpropylen (FEP)-Gefäße diffundiert, zu schwarzen Kristallen, die ebenfalls sehr empfindlich sind und aus $\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{Hf}_2\text{F}_{12}^-$ bestehen (Abbildung 3). Das hierin vorliegende Cl_2O_2^+ -Ion ist identisch mit dem kürzlich von uns beschriebenen Kation in $\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Von Interesse ist auch das Anion, welches eine sehr kurze F-H-F-Brücke aufweist und demzufolge entweder als protoniertes IrF_6^- ($\text{F}_5\text{Ir}-\text{F}\cdots\text{H}^+\cdots\text{F}-\text{IrF}_5^-$) oder als durch IrF_5 solvatisiertes HF_2^- ($\text{F}_5\text{Ir}\cdots\text{F}-\text{H}-\text{F}^-\cdots\text{IrF}_5^-$) betrachtet werden kann.

Tabelle 1. Experimentell und durch Ab-initio- sowie DFT-Rechnungen bestimmte Parameter für das Cl_4^+ -Ion.

	Exp.	MP2/6-311 ++ G(3df,3pd) ^[a]	Becke3LYP/6-311 ++ G(3df,3pd) ^[a]
Cl-Cl [pm]	194.1(3)	194.0	195.6
Cl \cdots Cl [pm]	293.7(3)	297.5	334.3
$\Delta H(\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl}_4^+)$ [kJ mol^{-1}]		-101.5	-104.5
$\nu(\text{Cl}-\text{Cl}), A_g$ [cm^{-1}]	578		588.8(46)
$\nu(\text{Cl}-\text{Cl}), B_{1u}$ [cm^{-1}]			562.9(0)
$\delta(\text{Cl}\cdots\text{Cl}), B_{3g}$ [cm^{-1}]	241		115.5(19)
$\nu(\text{Cl}\cdots\text{Cl}), A_g$ [cm^{-1}]	175		103.5(100)
$\nu(\text{Cl}\cdots\text{Cl}), B_{2u}$ [cm^{-1}]			77.7(0)
τ, A_u [cm^{-1}]			57.0(0)

[a] Siehe Lit. [22].

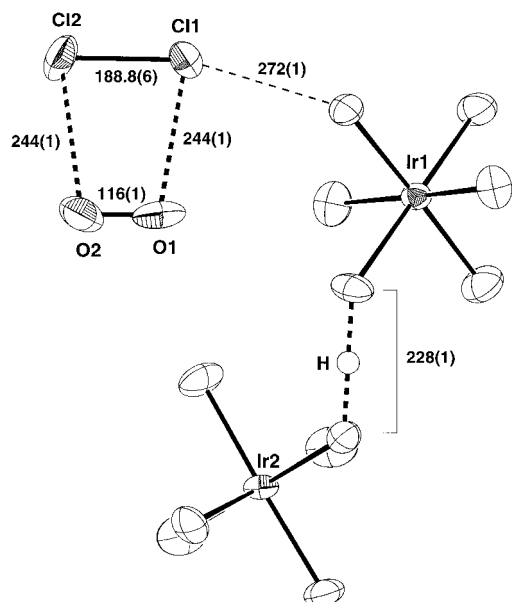


Abbildung 3. Struktur von $\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot \text{HIr}_2\text{F}_{12}^-$ im Kristall, ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Gezeigt ist eine Moleküleinheit mit dem kürzesten interionischen Abstand. Werte in pm.

Experimentelles

1. In ein auf -196°C gekühltes Perfluorethylenpropylen (FEP)-Reaktionsgefäß von 6 mm Innendurchmesser werden an einer Stahl-Hochvakuum-Apparatur 240 mg (0.8 mmol) IrF_6 und 50 mg (0.7 mmol) Cl_2 einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird sofort blau. 500 mg wasserfreie HF werden in das Gefäß kondensiert, und das Rohr wird abgeschmolzen. Beim Erwärmen auf -80°C entsteht ein schwarzer, in wasserfreier HF kaum löslicher Feststoff. Die FEP-Ampulle wird kurzfristig erwärmt, geschüttelt, und auf -90°C abgekühlt. Oberhalb der gefrorenen Lösung scheiden sich an der Rohrwandung schwarze, nadelförmige Kristalle ab. Oberhalb -78°C zersetzt sich $\text{Cl}_4^+\text{IrF}_6^-$.

2. Gleichermaßen werden 170 mg (0.6 mmol) IrF_6 und 800 mg (6.7 mmol) CF_2Cl_2 zusammenkondensiert. Beim Auftauen der Reaktionsmischung auf -90°C entsteht eine rote Lösung. Nach einigen Minuten ist kurz oberhalb der Flüssigkeit eine Blaufärbung zu beobachten. Die Lösung wird nun 12 h auf -78°C gekühlt. In dieser Zeit scheiden sich oberhalb der Lösung an der Rohrwandung schwarze, nadelförmige Kristalle ab.

Die Ab-initio- und DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 durchgeführt.^[23]

Raman-Spektrum (1064 nm, -80°C , fest, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 669$ (8, $\nu_{\text{As}}(\text{IrF}_6)$), 630 (1, $\nu_{\text{Eg}}(\text{IrF}_6)$), 578 (1, $\nu_{\text{As}}(\text{Cl}-\text{Cl})$), 558 (1, $\nu_{\text{Bg}}(\text{Cl}-\text{Cl})$), 525 (Schulter, $3 \times \nu_{\text{As}}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$), 506 (7), 496 (11), 345 (15, $2 \times \nu_{\text{As}}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$), 241 (10, $\delta_{\text{F}_2}(\text{IrF}_6)$), 229 (1), 175 (100, $\nu_{\text{As}}(\text{Cl} \cdots \text{Cl})$), 155 (Schulter); ESR-Spektrum (-83°C , X-Band): $\delta = 2.00823$, Halbwertbreite 300 Gauss.

Kristallstrukturanalyse: Mit einer Spezialapparatur^[24] wird ein geeigneter Kristall auf einen Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer montiert und vermessen. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 512.2(1)$, $b = 1038.7(2)$, $c = 739.4(1)$ pm, $\beta = 93.668(3)^\circ$, $V = 392.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $T = -120^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Scanbreite $0-3\omega$, Belichtungszeit 10 s pro Aufnahme, 3345 gemessene, 770 unabhängige Reflexe, 53 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.038$, $wR_2 = 0.102$. Nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriegleicher Reflexe (SADABS) wurden Strukturlösung und Verfeinerung mit den SHELX-Programmen durchgeführt.^[25, 26]

$\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot \text{HIr}_2\text{F}_{12}^-$: Eine wie unter 1. hergestellte Probe wird 7 d in auf -90°C gekühltes Ethanol getaucht. Oberhalb der gefrorenen Lösung scheiden sich an der Rohrwandung schwarze, nadelförmige Kristalle ab. Kristallstrukturanalyse: Messung wie oben beschrieben. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 540.24(4)$, $b = 1818.6(1)$, $c = 1191.4(1)$ pm, $\beta = 100.705(5)^\circ$, $V =$

$1150.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $T = -120^\circ\text{C}$, $Z = 4$, 9218 gemessene, 2031 unabhängige Reflexe, 164 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.037$, $wR_2 = 0.081$. Die Position des Wasserstoffatoms wurde wegen des kurzen Abstandes mittig zwischen F16 und F21 angenommen. Weitere Bindungslängen [pm]: Ir1-F11 182.0(9), Ir1-F12 184.5(9), Ir1-F13 185.4(8), Ir1-F14 184.0(8), Ir1-F15 184.9(8), Ir1-F16 196.6(8), Ir2-F21 197.1(9), Ir2-F22 185.9(8), Ir2-F23 185.0(7), Ir2-F24 184.5(8), Ir2-F25 181.8(9), Ir2-F26 184.9(8).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411351 ($\text{Cl}_4^+\text{IrF}_6^-$) und -411358 ($\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot \text{HIr}_2\text{F}_{12}^-$) angefordert werden.

Eingegangen am 29. Juni 2000 [Z15359]

- [1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 1, Van Nostrand, Princeton, NJ (USA), 1960, S. 520.
- [2] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Chem. Commun.* **1968**, 24, 1565–1567.
- [3] A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. C. Sills, *Chem. Commun.* **1968**, 1527–1528.
- [4] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2318–2320.
- [5] R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Inorg. Chem.* **1972**, 3(11), 586–593.
- [6] W. W. Wilson, R. C. Thompson, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1489–1493.
- [7] D. K. Padma, R. D. Peacock, *J. Fluorine Chem.* **1981**, 17, 539–541.
- [8] R. J. Gillespie, J. B. Milne, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1577–1582.
- [9] R. D. W. Kemmitt, M. Murray, V. M. McRae, R. D. Peacock, M. C. R. Symons, T. A. O'Donnell, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 862–866.
- [10] R. Weber, *J. Prakt. Chem.* **1882**, 25, 224–231.
- [11] G. Oddo, A. Sconzo, *Gazz. Chim. Ital.* **1927**, 57, 83–103.
- [12] O. Ruff, H. Graf, W. Heller, Knoch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 4310–4327.
- [13] T. Drews, W. Koch, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4379–4384.
- [14] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Aufl., CRC, Boca Raton, FL, **1995–1996**, Kap. 10, S. 187–188.
- [15] N. Bartlett, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 453–460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 433–439.
- [16] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218; L. Graham, O. Graudejus, N. K. Jha, N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 321–324.
- [17] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3132–3138.
- [18] R. S. Eachus, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 431–434.
- [19] R. J. Gillespie, R. Kapoor, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Murchie, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 8–9.
- [20] R. Faggiani, R. J. Gillespie, R. Kapoor, C. J. L. Lock, J. E. Vekris, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4350–4355.
- [21] F. A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4093–4096.
- [22] A. Rehr, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1506–1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1510–1512; A. Rehr, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4240–4242.
- [23] Gaussian 94, Revision E.2: M. J. Risch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, N. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Brinkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (USA), **1995**.
- [24] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.-B. Hossein, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 28, 2561–2567.
- [25] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**.
- [26] G. Sheldrick, SHELXS-93, Göttingen, **1993**.