

Darstellung und Molekülstruktur eines Metallclusters mit Cubanstruktur, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{HgMo}]_4$

Josef Deutscher, Suheil Fadel und Manfred L. Ziegler*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

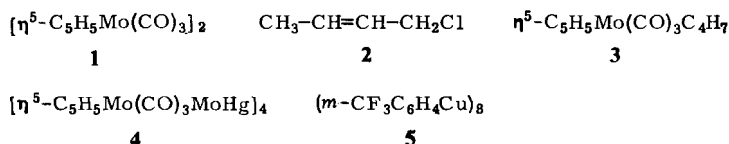
Eingegangen am 9. Oktober 1978

Die Verbindung $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{HgMo}]_4$ (**4**) wurde als weiteres Produkt der Reaktion zwischen $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, 2-Butenylchlorid und Natriumamalgam isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse dieser neuartigen Spezies zeigt eine leicht verzerrte Cubanstruktur, bei der das Cubangerüst erstmals aus zwei verschiedenen Metallatomen (Mo und Hg) aufgebaut ist. Der *R*-Wert beträgt 0.050.

Synthesis and Molecular Structure of a Metal Cluster with Cubane Structure, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{HgMo}]_4$

The compound $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{HgMo}]_4$ (**4**) has been isolated as an additional product of the reaction between $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, 2-butenyl chloride, and sodium amalgam. The X-ray structure (*R* = 0.050) analysis of this novel species revealed that the compound has a slightly distorted cubane structure, for the first time the cubane unit being built up by two different metal atoms (Mo and Hg).

Bei der Reaktion des Dimeren $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (**1**) mit Natriumamalgam und 2-Butenylchlorid (**2**) entsteht neben dem in der Literatur beschriebenen Hauptprodukt $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_7$ (**3**) ein bisher nicht bekanntes Nebenprodukt (Ausb. 10%), das Tetrakis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdänquecksilber] (**4**)²⁾. Die Charakterisierung von **4** erfolgte durch Elementaranalyse bzw. ¹H-NMR- und IR-Spektren; zur Bestimmung der Molekülstruktur mußte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.



Obwohl eine aus **2** sich ableitende Gruppe in **4** nicht mehr auftaucht, ist **4** nur erhältlich in Gegenwart von **2**. Eine Erklärung der Rolle von **2** bei der Bildung dieses neuartigen Clusters kann – wie meistens bei diesen Spezies³⁾ – nicht gegeben werden. Versuche, die Cadmium- bzw. Zinkanaloga von **4** nach ähnlichen bzw. verwandten Syntheswegen herzustellen, blieben ohne Erfolg. Das gleiche gilt für die Absicht, Molybdän durch Chrom bzw. Wolfram zu ersetzen. Diese Arbeit beschreibt die Darstellung und

Charakterisierung von **4** und diskutiert die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse; diese sind auch interessant im Hinblick auf Nitrogenasemodelle, bei denen gerade in jüngster Zeit Cubancluster mit Mo, Fe und Schwefel im Kubus diskutiert werden⁴⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **4**

Die zur Messung verwendeten Kristalle, die nur 1–2 Tage an der Luft stabil sind, wurden aus CH_3Cl umkristallisiert; ein Kristall mit den Dimensionen $0.5 \times 0.5 \times 0.3$ mm wurde in ein Markröhrchen aus Lindemann-Glas eingeschmolzen.

Die Equi-Inclination-Weissenbergaufnahmen zeigten monokline Symmetrie. Aus diesen wurden die Gitterkonstanten grob bestimmt; die genaue Bestimmung erfolgte durch Messung der Θ -Werte von 37 ausgewählten Reflexen mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens (Mo-K_α -Strahlung). Die am AED gemessenen Intensitäten von 3324 Reflexen wurden in der üblichen Weise korrigiert; auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet. Die Gitterkonstanten für die monokline Aufstellung sind in Tab. 1 aufgeführt. Der auffallend große Winkel β sowie die Tatsache, daß weder die Deutung der Patterson-Synthese noch eine direkte Vorzeichenbestimmung zu einer Lösung führte, legte die Vermutung nahe, daß eine orthorhombische Raumgruppe bei Drehung um die Flächendiagonale ($10\bar{1}$) vorliegen könnte. Eine entsprechende Umindizierung führte zu der zentrischen Raumgruppe $D_{2h}^{20}Cccm$, bei der sich lediglich c (und β) änderte (Tab. 1).

Tab. 1. Kristalldaten von **4**

Raumgruppe	C_{2h}^6-C2/c	$D_{2h}^{20}Cccm$	$D_{2d}^4P\bar{4}2_1c$
a (pm)	1705.2 ± 15.0	1705.2 ± 15.0	1209.52 ± 0.28
b (pm)	1710.5 ± 0.4	1710.5 ± 0.4	1209.52 ± 0.28
c (pm)	2305.5 ± 20.4	1575.8 ± 14.0	1565.89 ± 0.75
β (Grad)	137.35 ± 0.17		
V ($10^6 \cdot \text{pm}^3$)	4556.4		2290.82
Z	16	16	8
$d_{\text{röntg.}}$ (g/cm^3)	3.17		3.153
Systematische Auslöschungen	hkl für $h + k = 2n + 1$ $h0l$ für $l = 2n + 1$	hkl für $h + k = 2n + 1$ $0kl$ für $l = 2n + 1$ $h0l$ für $l = 2n + 1$	hkl für $l = 2n + 1$ $h00$ für $h = 2n + 1$
$F(000)$	3856		1928
Unabhängige Reflexe	3324	2051	1172
Vermessener Bereich	$54.99^\circ \geq 2\Theta \geq 4.72^\circ$; $\lambda_{\text{Mo-K}_\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$		
Fünfwertmessung	Θ - 2Θ -Abtastung („scan-Methode“)		

Aber auch diese Aufstellung ergab keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse. Zentrisch/azentrisch-Tests⁵⁾ zeigten eine azentrische Raumgruppe an, jedoch auch Rechnungen mit der entsprechenden azentrischen Raumgruppe $C_{2v}^{13}Ccc2$ führten nicht weiter. Aus der Patterson-Synthese ergaben sich jedoch Hinweise auf eine tetragonale Aufstellung.

Für eine tetragonale Aufstellung gibt es keine Auslöschungsbedingungen für hkl . Um diese zu vermeiden, mußte im realen Gitter a und b so gewählt werden, daß sie jeweils halbe Diagonalen der aus a und b gebildeten Fläche in der orthorhombischen Aufstellung wurden, c blieb unverändert, Z reduzierte sich auf 8. Nach der entsprechenden Umindizierung verblieben noch 1172 von Null verschiedene, unabhängige Reflexe. Es stellte sich heraus, daß nicht um die Flächendiagonale ($10\bar{1}$), sondern um die Raumdiagonale ($11\bar{1}$) der tetragonalen Zelle gedreht worden war. Die Kristalldaten für die azentrische, tetragonale Raumgruppe $D_{2d}^4P\bar{4}2_1c$ sind in Tab. 1 zusammengefaßt; sie wurden nach einem Ausgleichsprogramm⁶⁾ aus den Θ -Werten der umindizierten ursprünglichen 37 ausgewählten Reflexe berechnet.

Die Struktur wurde bestimmt aus 3d-Patterson- und Fourier-Synthesen, wobei die Punktlagen der Molybdänatome und des Quecksilbers sowie der acht Kohlenstoffatome und der drei Sauerstoffe erhalten wurden. Dabei fiel auf, daß die Temperaturfaktoren der Ringkohlenstoffatome bei der isotropen ($R = 0.094$) wie anisotropen ($R = 0.064$) Verfeinerung relativ hoch waren. Da eine Überprüfung einer Differenz-Fourier-Synthese noch zusätzliche Hinweise auf eine statistische Verteilung der Cyclopentadienylringe ergab, wurden alle Ringkohlenstoffe mit der Multiplizität 0.5 versehen und ein zweiter Cyclopentadienylring (um 36° verdreht) mit gleichem Gewicht eingesetzt. In 6 Zyklen wurden die Lageparameter dieser Ringkohlenstoffatome isotrop, die der restlichen Atome anisotrop verfeinert. Der R -Wert sank auf 0.050, die Temperaturfaktoren nahmen physikalisch sinnvolle Werte an. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß noch andere statistische Ringlagen vorliegen.

Die Rechnungen wurden ausgeführt auf einer IBM 370/168 des Rechenzentrums der Universität Heidelberg mit dem X-Ray-System 1970⁵⁾. Die Streufaktoren wurden der Literatur

Tab. 2. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkanten) und thermische Parameter von 4. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)^a.

Hg	13933(10)	10340(9)	10462(8)	831(10)	620(8)	491(5)	-208(7)	-66(7)	-81(6)
Mo(1)	22795(18)	29979(18)	14783(17)	613(16)	595(16)	452(9)	-85(13)	-56(12)	-37(12)
Mo(2)	10720(24)	12187(25)	90282(19)	799(20)	991(24)	593(12)	31(19)	19(16)	126(17)
C(1)	0785(31)	3342(28)	0794(28)	99(33)	77(29)	94(28)	-55(26)	11(24)	-2(22)
C(2)	1682(26)	4146(36)	2210(23)	55(24)	145(42)	62(19)	-5(26)	-2(16)	-12(24)
C(3)	2029(25)	2206(25)	2510(20)	86(25)	86(26)	39(11)	3(21)	-30(17)	-33(16)
O(1)	0107(26)	3592(24)	0460(24)	126(27)	121(26)	194(32)	-11(24)	-133(27)	24(24)
O(2)	1324(21)	4870(26)	2603(19)	102(23)	125(26)	108(17)	19(23)	-24(19)	-52(21)
O(3)	1871(21)	1803(23)	3160(15)	107(23)	157(30)	64(12)	-69(21)	-7(15)	-32(17)
C(4)	3698(37)	4167(33)	0938(30)	2.28(75)					
C(5)	4162(54)	3348(60)	1692(38)	4.03(123)					
C(6)	3308(71)	3605(84)	0261(59)	5.23(168)					
C(7)	3522(52)	2554(55)	0344(41)	3.50(120)					
C(8)	4001(44)	2262(40)	1146(40)	3.00(86)					
C(9)	3942(50)	3775(48)	1456(36)	3.68(98)					
C(10)	3409(94)	3844(100)	0638(69)	8.09(276)					
C(11)	3543(99)	3172(106)	0312(83)	7.59(288)					
C(12)	3767(73)	2337(70)	0738(61)	5.94(172)					
C(13)	4091(50)	2604(54)	1607(41)	4.10(109)					

Kohlenstoffatome der beiden statistisch verteilten Cyclopentadienylringe.

^aDie Lageparameter sowie die thermischen Parameter für die Hg- und Mo-Atome sind mit dem Faktor 10^5 , die der restlichen Atome mit 10^3 multipliziert.

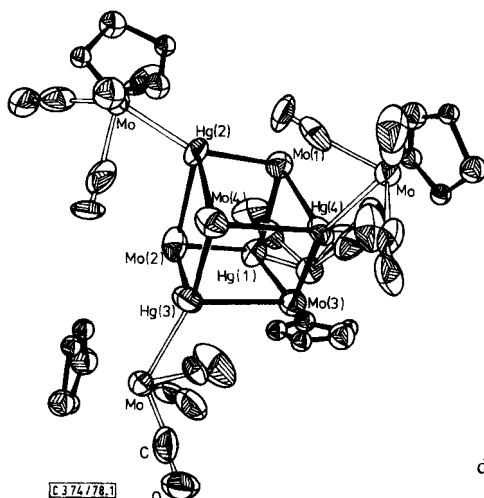


Abb. 1. ORTEP-Plot von 4; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

entnommen⁷⁾. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. 2 und 3 festgehalten; sie enthalten die Atomkoordinaten und thermischen Parameter bzw. Bindungsabstände und -winkel. Eine Liste mit F_{obs}/F_c -Werten ist vom Korrespondenzautor zu erhalten. Ein ORTEP-Plot des Moleküls zeigt Abb. 1. Die Bezeichnung der Atome entspricht der in der Abbildung.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von **4**. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n)

Hg(1) - Mo(1)	319.2(3)	Mo(1) - Mo(4)	392.6(4)	Mo - C(1)	213.8(39)
- Mo(2)	316.2(3)	Mo(3) - Mo(4)	412.0(4)	- C(2)	194.0(39)
- Mo(3)	255.9(3)	Hg(1) - Mo	269.2(3)	- C(3)	190.3(31)
- Hg(3)	419.7(2)	Hg(1) - Mo(4)	512.8(3)	- δ_{Ring}	231.2(77)
- Hg(2)	442.1(3)	C(2) - O(2)	115.6(50)	C(3) - O(3)	114.3(40)
C(1) - O(1)	102.2(51)	Mo(1) - Hg(1) - Mo(2)	80.8(8)	Mo(1) - Hg(1) - Mo	103.62(9)
Mo(1) - Hg(1) - Mo(3)	90.83(9)	Hg(2) - Mo(1) - Hg(4)	93.8(1)	Hg(2) - Mo(1) - Hg(1)	99.9(1)
Mo(2) - Hg(1) - Mo(3)	86.00(9)	Mo - C(1) - O(1)	173.6(33)	Mo - C(2) - O(2)	175.9(34)
Hg(1) - Mo(1) - Hg(4)	88.18(8)	C(1) - Mo - C(2)	80.8(14)	C(2) - Mo - C(3)	78.4(15)
Mo - C(3) - O(3)	175.0(28)				
C(1) - Mo - C(3)	112.7(14)				

Diskussion der Ergebnisse

Das IR-Spektrum von **4** zeigt drei Banden im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen (2020(vs), 1943(sh), 1930 cm^{-1} (vs), in CH_2Cl_2), im ^1H -NMR-Spektrum tritt nur ein Signal bei $\delta = 5.5$ auf, das eindeutig einem η^5 -gebundenen Cyclopentadienylring zugeordnet werden muß, weitere Signale werden nicht beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum schloß damit schon das Vorliegen einer C_4H_7 - oder einer davon ableitbaren Gruppierung aus. Weitere Aussagen über die Konstitution von **4** waren aus den spektroskopischen Daten nicht möglich.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab dann die in Abb. 1 wiedergegebene überraschende Struktur für **4**. Jeweils vier Molybdän- und Quecksilberatome bauen einen verzerrten Würfel auf; der Kubus ist abwechselnd mit Mo und Hg besetzt. Die ebenfalls verzerrt koordinierten Quecksilberatome sind zusätzlich noch an eine $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden. **4** ist das erste Cuban, dessen Gerüst aus zwei verschiedenen Metallatomen aufgebaut wird. Aufgrund von Molmassenbestimmungen an *m*-(Trifluormethyl)-phenylkupfer, die einen Aggregationsgrad von 7.7–10.6^{8a)} bzw. 3^{8b)} ergaben und aufgrund eines ^{19}F -NMR-Spektrums wird eine (*m*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}$)₈-Spezies (**5**) mit Cubanstruktur diskutiert.

Auffallend sind die unterschiedlichen Mo–Hg-Abstände; sie liegen zwischen 255.9 und 319.2 pm, obwohl der Bereich für Mo–Hg-Bindungen in der Literatur 297 pm nicht überschreitet⁹⁾. Die kürzesten Abstände im Cubangerüst zwischen „nichtbindenden“ Quecksilberatomen [$\text{Hg}(1) - \text{Hg}(3) = 419.7(2)$ pm, $\text{Hg}(1) - \text{Hg}(2) = 442.1(2)$ pm] weisen darauf hin, daß keine Wechselwirkungen zwischen diesen bestehen. Dies wird deutlich, wenn man die Hg–Hg-Abstände im metallischen Quecksilber für die 6 nächsten (299 pm) und die 6 übernächsten (347 pm) Nachbarn betrachtet¹⁰⁾. Das gleiche gilt für die nichtbindenden Mo–Mo-Abstände im Cubangerüst, für die 392.6(4) bzw. 412.0(4) pm gefunden werden. Diese Werte sind deutlich größer als die Abstände im Molybdänmetall, für die 272.5 pm angegeben werden¹¹⁾.

Interessant ist auch das den Cluster aufbauende Molybdän, das nur drei Bindungen zu Quecksilberatomen aufweist, ansonsten aber keinen Liganden trägt. Auch ein Hy-

Jridwasserstoff, der möglicherweise durch die Röntgenstrukturanalyse nicht hätte lokalisiert werden können, ist aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums auszuschließen, da neben dem für die C_3H_5 -Protonen kein Signal auftaucht. Das IR-Spektrum bestätigt diese Annahme, im Bereich der $\nu_{\text{Mo}-\text{H}}$ -Schwingungen tritt keine Bande auf. Leider gibt das Massenspektrum zu diesem Punkt keine Auskunft; bei einer Molmasse von 2290.8 war ein „breites Band von peaks“ bei 800 m/e nicht interpretierbar.

Die Bindungsbeschreibung des zweiten Molybdäns macht dagegen keine Schwierigkeiten. Es ist mit drei CO-Gruppen und einem Cyclopentadienylring koordiniert. Unter Berücksichtigung der Bindung zum Hg ist die 18-Elektronenregel erfüllt.

Die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome haben innerhalb 2σ alle den gleichen Abstand zum Molybdän. Der mittlere Abstand beträgt 231.1(77) pm, er liegt somit in bekannten Bereichen.

Der Cyclopentadienylring selbst unterliegt von der Struktur und den Symmetriebedingungen her keinen Beschränkungen. Er liegt weder auf einer Spiegelebene oder senkrecht dazu, so daß nur bestimmte Einstellungen möglich wären, noch ist er durch Nachbaratome in seiner Lage fixiert; freie Drehbarkeit des Ringes wäre plausibel. Zwei statistische Lagen des Ringes wurden ermittelt, weitere können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Ringkohlenstoffatome liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene.

Definiert man beste Ebenen mit den jeweils zwei Molybdän- bzw. Quecksilberatomen der Würfflächen (z. B. Mo(1), Hg(1), Hg(2), Mo(2)), so betragen die Winkel zwischen diesen besten Ebenen nahezu 90° (88.59 bzw. 89.97°); der Winkel zwischen im Würfel gegenüberliegenden Flächen hat einen Wert von 2.82° , die beiden Flächen, auf denen die vierzählige Drehspiegelachse senkrecht steht, sind symmetriebedingt parallel.

Eine Beschreibung des Clusters ist auch unter der Annahme möglich, daß zwei nahezu gleichmäßige Mo_4 - bzw. Hg_4 -Tetraeder mit identischem Schwerpunkt um 90° gegeneinander verdreht sind. Die Kantenlängen dieser Tetraeder würden im Falle der Mo_4 -Einheit 412.0(4) pm ($4\times$) bzw. 392.6(4) pm ($2\times$) und bei der Hg_4 -Spezies 442.1(3) pm ($4\times$) bzw. 419.7(3) pm ($2\times$) betragen.

Die Koordination der Quecksilberatome selbst ist eher als trigonal pyramidal als tetraedisch zu bezeichnen. So sind die Hg mit drei Molybdänatomen (z. B. Hg(2) mit Mo(1), Mo(2), Mo(4)) des Kubus und dem Molybdänatom (Mo) der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3$ -Einheit koordiniert. Hg(2), Mo(1), Mo(4) und Mo liegen nahezu in einer Ebene; so weichen die Mo des Organometallrestes von den besten Ebenen, die durch Hg(2), Mo(1), Mo(4) und Hg(4) bzw. Mo(2), Hg(3), Mo(3) und Hg(1) aufgespannt werden, nur um 73.5 pm ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bewilligung von Sachmitteln.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 457. — ^1H -NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und Bruker HFX 90. — Massenspektren: Gerät Varian MAT/CH/7. — Käufliche Präparate waren 2-Butenylchlorid (2) (EGA-Chemie) sowie Mo(CO)_6 (Strem Chemicals). Nach Literaturvorschrift hergestellt wurde $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3]_2$ (1)¹⁾.

Darstellung von Tetrakis[tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdänquecksilber] (4): Die Lösung von 5 g (≈ 10 mmol) **1** in 150 ml THF wird in einen Dreihalskolben mit Abfluß zu Natriumamalgam [15 ml (≈ 1 mol) Hg und 0.6 g (25 mmol) Na] gegeben und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das nicht umgesetzte Natriumamalgam wird abgelassen, zu der Lösung werden 17 g (0.2 mol) 2-Butenylchlorid (**2**) getropft, und anschließend wird noch 24 h gerührt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von gelbgrün nach rotbraun um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die braune Schmiere in 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf 50 ml im Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel 0.05 – 0.2, 5×100 cm, CH_2Cl_2). Es werden eine gelbe, eine orangefarbene ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_7$, 5.1 g (85%) Ausb., bezogen auf $\text{Na}[\text{Mo}(\text{Co})_3\text{C}_5\text{H}_5]$) und eine rote Zone ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, 310 mg (5%), bez. auf Na-Salz) eluiert. Aus der Lösung der ersten gelben Zone läßt sich **4** als gelber kristalliner Festkörper isolieren, der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{Cl}$ (1 : 3) umkristallisiert wird, 600 mg (9.9%) bezogen auf Na-Salz. Alle Operationen wurden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Schmp. 200°C (Zers.).

$[\text{C}_8\text{H}_5\text{HgMo}_2\text{O}_3]_4$ Ber. C 17.73 H 0.97 Hg 36.87 Mo 35.62
Gef. C 18.02 H 1.01 Hg 35.00 (AAS) Mo 33.9 (AAS)

Literatur

- ¹⁾ J. J. Eisch und R. B. King, *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963).
- ²⁾ J. Deutscher, S. Fadel und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **89**, 746 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 704 (1977).
- ³⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- ⁴⁾ S. P. Cramer, K. O. Hodgson, W. O. Gillum und L. E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3398 (1978).
- ⁵⁾ J. M. Stuart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, X-Ray System Version 1970, Computer Science Center, University of Maryland, USA; Version Heidelberg 1973 und 1977.
- ⁶⁾ W. Berdesinski und B. Nuber, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **104**, 113 (1966).
- ⁷⁾ H. Hanson, F. Hermann, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.* **B 17**, 1040 (1964).
- ⁸⁾ ^{8a)} A. Cairncross und W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 247 (1971); – ^{8b)} ebenda **90**, 2186 (1968).
- ⁹⁾ J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 (1964).
- ¹⁰⁾ M. Atoji, J. E. Schirber und C. A. Swenson, *J. Chem. Phys.* **31**, 1628 (1959).
- ¹¹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 281, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

[374/78]