

Darstellung von $(\eta^6\text{-Aren})_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ -Komplexen mit einer formalen $\text{Cr} \equiv \text{Cr}$ -Dreifachbindung aus $\eta^6\text{-ArenCr}(\text{CO})_2\text{NCCH}_3$

Peter Klüfers*), Lothar Knoll*, Christiane Reiners und Karl Reiß

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 27. April 1984

Bei der photochemischen Umsetzung von $\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_3$ (Ar = Benzol, Toluol, *m*-Xylol, Mesitylen, Benzoesäure-methylester und Fluorbenzol) mit Acetonitril in Hexan bzw. *p*-Tolunitril in THF entstehen Komplexe $\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_2\text{NCR}$ (1 – 10). Lösungen der roten Acetonitrilkomplexe bilden in der Wärme oder bei UV-Bestrahlung unter Abspaltung des Nitril- und eines CO-Liganden in Gegenwart von Benzol die neuen schwarzen Komplexe $(\eta^6\text{-Ar})_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ (11 – 16). Die Spektren und die Röntgenstrukturanalyse des Benzolderivats 11 belegen eine von drei CO-Liganden verbrückte, formal eine Dreifachbindung aufweisende Cr_2 -Einheit. Die asymmetrische Einheit von 11 enthält zwei Molekühlhälfte mit $\text{Cr} - \text{Cr}$ -Abständen von 222.6 bzw. 221.6 pm.

Synthesis of $(\eta^6\text{-arene})_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ Complexes Containing a Formal $\text{Cr} \equiv \text{Cr}$ Triple Bond Starting from $\eta^6\text{-areneCr}(\text{CO})_2\text{NCCH}_3$

The photochemical reaction of $\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_3$ (Ar = benzene, toluene, *m*-xylene, mesitylene, methyl benzoate, and fluorobenzene) with acetonitrile in hexane or *p*-tolunitrile in THF, resp., yields complexes $\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_2\text{NCR}$ (1 – 10). Solutions of the red acetonitrile complexes yield on warming or UV photolysis by dissoziation of the nitrile and one CO ligand in the presence of benzene the new black coordination compounds $(\eta^6\text{-Ar})_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ (11 – 16). The spectra and an X-ray structure determination of the benzene derivative 11 verify a Cr_2 -unit with a formal triple bond bridged by three CO ligands. The asymmetric unit of 11 contains two halves of molecules with $\text{Cr} - \text{Cr}$ distances of 222.6 and 221.6 pm.

Waren bis vor wenigen Jahren nur Mchrkernkomplexe mit Metall-Metall-Einfachbindungen bekannt, konnte inzwischen das Konzept der Mehrfachbindung zwischen Übergangsmetallen¹⁾ anhand einer zunehmenden Zahl von Beispielen realisiert werden. Neben Verbindungen von Re²⁾, V³⁾, Os⁴⁾ und Tc⁵⁾ sind vor allem viele Koordinationsverbindungen des Typs M_2X_6 und $\text{M}_2\text{X}_4\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo und W; X} = \text{RCO}_2^-; \text{L} = \text{PR}_3, \text{NR}_3$) dargestellt worden⁶⁾. Dieser großen Zahl von Zweikernkomplexen mit Metallen in formal höheren positiven Oxidationsstufen stehen jedoch nur wenige Vertreter gegenüber, in denen die Metalle in niederen Oxidationsstufen vorliegen. So werden für $(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3$ ⁷⁾, $[\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3]_2\text{Fe}_2\text{H}_3$ ⁸⁾, $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo und W; R} = \text{H, CH}_3$)⁹⁾ und $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{V}_2(\text{CO})_4$ ¹⁰⁾ Metall-Metall-Dreifachbindungen formuliert. Den meisten Darstellungsmethoden für diese Komplexe ist die Eliminierung von CO-Liganden aus gesättigten Metallcarbonylen auf photochemischem oder thermi-

*) Strukturuntersuchung.

schem Wege und die anschließende Stabilisierung des Komplexfragmentes unter Ausbildung einer formalen $M \equiv M$ -Dreifachbindung gemeinsam.

Um analoge Komplexe des Chroms mit koordinierten Aromaten darzustellen, sollte daher von η^6 -ArenCr(CO)₃ ausgegangen werden. Solche Komplexe sind jedoch thermisch sehr stabil und zersetzen sich bei der UV-Bestrahlung u. a. in Cr(CO)₆¹¹⁾, so daß die Synthese von Mehrkernkomplexen auf diesem Wege nicht möglich ist. Daher wurde nach Monosubstitutionsprodukten gesucht, die leicht abzuspaltende Liganden enthalten. Die Untersuchung an η^6 -ArenCr(CO)₂L ergab, daß hierfür neben THF vor allem Acetonitril ein geeigneter Ligand ist.

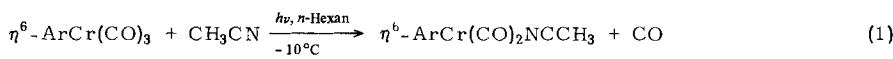
1. (η^6 -Aren)dicarbonyl(nitril)chrom(0)

Nitrilliganden finden in der Chemie der Übergangsmetalle ausgedehnte Anwendung. Ihre komplexchemischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Zentralmetall und vom Substitutionsgrad sind intensiv untersucht¹²⁾.

Untersuchungen am System η^6 -ArCr(CO)₂NCR sind bisher nur in geringem Umfang durchgeführt worden und beschränken sich im wesentlichen auf IR-spektroskopische Untersuchungen der Aceto- und Benzonitrilkomplexe. Offenbar verhinderte ihre geringe Stabilität ausführliche Arbeiten. Im Hinblick auf die erwartete leichte Abspaltbarkeit der Nitrilliganden war es daher wünschenswert, die Darstellung dieser Koordinationsverbindungen zu verbessern.

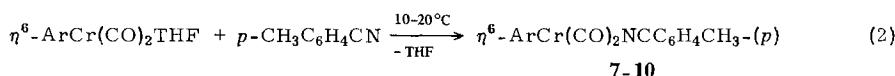
Für eine Substitution an η^6 -ArCr(CO)₃-Komplexen bieten sich in Analogie zu der Darstellung von η^5 -C₅H₅Mn(CO)₂L-Komplexen¹³⁾ zwei Wege an: die direkte UV-Bestrahlung des Tricarbonyls in Gegenwart des Liganden sowie die Dunkelreaktion des Liganden mit dem zuvor photochemisch produzierten η^6 -ArCr(CO)₂THF-Komplex.

Für die Synthese von Acetonitrilkomplexen erweist sich die direkte Umsetzung in *n*-Hexan bei -10°C (Gl. 1), bei der die Komplexe direkt kristallin anfallen, für die Darstellung von Koordinationsverbindungen mit *p*-Tolunitril dagegen die indirekte Substitution über die THF-Komplexe überlegen (Gl. 2).



1-6

Ar	1	2	3	4	5	6
	C ₆ H ₆	CH ₃ C ₆ H ₅	1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ F



7-10

Ar	7	8	9	10
	C ₆ H ₆	CH ₃ C ₆ H ₅	1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃

1-10 sind in festem Zustand luftstabil, zerfallen aber in Lösung bei Luftzutritt. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) weisen im Vergleich zu denen anderer Nitrilkomplexe

komplexe¹²⁾ keine außergewöhnlichen Eigenschaften auf. Bemerkenswert hinsichtlich ihrer Reaktion zu den Zweikernkomplexen **11 – 16** sind jedoch die CN-Valenzschwingsabsorptionen: Die gegenüber den Banden der freien Nitrile zu kleineren Wellenzahlen verschobenen ν_{CN} -Schwingungen von **7 – 10** (Δ -Werte; Tab. 1) belegen für den aromatischen Nitrilliganden ein ausgeprägteres Akzeptorvermögen als für Acetonitril. Das Bindungsmodell sagt somit vor allem für die Acetonitrilkomplexe eine schwache Metall-Nitril-Bindung voraus und prädestiniert sie als Ausgangsverbindungen zur Erzeugung der gewünschten $\eta^6\text{-ArenCr}(\text{CO})_2$ -Fragmente.

Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten der Komplexe **1 – 10** und
 $\Delta = \nu_{\text{CN}(\text{Komplex})} - \nu_{\text{CN}(\text{freies Nitril})}$

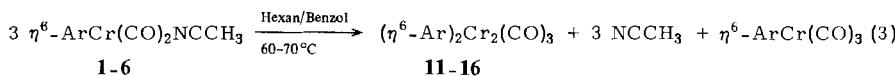
$\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_2\text{NCCH}_3$ $\text{Ar} =$		IR-Spektrum [cm ⁻¹] $\nu_{\text{CO}}^{\text{a})}$	$\nu_{\text{CN}}^{\text{b})}$	$\Delta^{\text{c})}$	¹ H-NMR-Spektrum ^{d)} δ [ppm]
C_6H_6	(1)	1913 1862	2257	+ 7	0.25 (s, CH_3CN); 4.15 (s, C_6H_5)
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	(2)	1912 1860	2255	+ 5	1.31 (s, CH_3CN); 1.61 (s, CH_3C_6); 4.20 (m, C_6H_5)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	(3)	1908 1855	2251	+ 1	0.37 (s, CH_3CN); 1.68 (s, CH_3C_6); 4.21 (m, C_6H_4)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	(4)	1901 1851	2250	0	0.40 (s, CH_3CN); 1.75 (s, CH_3C_6); 3.81 (s, C_6H_3)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$	(5)	1931 1830	2265	+ 15	0.35 (s, CH_3CN); 3.30 (s, CH_3O); 5.53 (m), 4.29 (m), 3.88 (m) (C_6H_5)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	(6)	1922 1872	2261	+ 11	0.31 (s, CH_3CN); 4.39 (m, C_6H_5)
$\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4)					
C_6H_6	(7)	1917 1870	2198	- 27	1.60 (s, CH_3); 4.30 (s, C_6H_6); 6.34 (m, C_6H_4)
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	(8)	1912 1864	2198	- 27	1.61 (m, CH_3C_6); 4.30 (m, C_6H_5); 6.40 (m, C_6H_4)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	(9)	1909 1862	2196	- 29	1.61 (s, $\text{CH}_3\text{-Tol}$); 1.72 (s, $\text{CH}_3\text{-Xyl}$); ca. 4.6 (m, C_6H_4)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	(10)	1902 1857	2192	- 33	1.62 (s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 1.79 (s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$); 3.89 (s, C_6H_3); 6.88 (m, C_6H_4)

^{a)} In *n*-Hexan. – ^{b)} In Benzol. – ^{c)} ν_{CN} der freien Nitrile: CH_3CN (2250), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ (2225). – ^{d)} In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, rel. ext. TMS.

2. Bis($\eta^6\text{-aren}$)tricarbonyldichrom(0)

Werden die Lösungen der Acetonitrilkomplexe **1 – 6** in *n*-Hexan/Benzol (40: 1) mehrere Stunden erwärmt bzw. unter Rückfluß bestrahlt, so entstehen unter Abspaltung des Acetonitril- und eines CO-Liganden die schwarzen Zweikernkomplexe **11 – 16**.

Das freiwerdende CO wird unter Bildung von Tricarbonylkomplexen abgefangen. Bei der ökonomischen photochemischen Reaktionsführung (Gl. 4) wird das anfallende $\eta^6\text{-ArCr}(\text{CO})_3$ gemäß Gl. (1) und (3) zu weiterem **11 – 16** umgesetzt, so daß größere Ausbeuten an Zweikernkomplexen erzielt werden. Die analoge Reaktion mit den



	11	12	13	14	15	16
Ar	C ₆ H ₆	CH ₃ C ₆ H ₅	1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ F

p-Tolunitrilkomplexen **7 – 10** findet aufgrund der oben diskutierten stärkeren Metall-Nitril-Bindung nicht bzw. nur untergeordnet statt. In bisher nicht geklärter Weise spielt für die Reaktion (3) bzw. (4) die Anwesenheit von Benzol eine wesentliche Rolle, da ohne Benzol die Zweikernkomplexe neben großen Mengen von Zersetzungprodukten lediglich in Ausbeuten unter 5% entstehen. Ausbeutesteigernd wirkt ein Zusatz von Benzoesäure-methylester, während in Gegenwart von Alkylaromaten (statt Benzol) die Ausbeuten an Zweikernkomplexen weit geringer sind. Bisher konnten keine Zwischenprodukte der Reaktion nachgewiesen werden. Die Annahme, daß Benzol als Ligand unter Bildung von η^6 -Ar(CO)Cr η^4 -C₆H₆ in die Reaktion eingreift, ist durch die Beobachtung auszuschließen, daß bei Zugabe anderer Aromaten stets die η^6 -koordinierten Aromaten in **1 – 6** und **11 – 16** gleich sind, ein in der formulierten Zwischenstufe anzunehmender Austausch demnach nicht erfolgt.

Die Komplexe **11 – 16** sind in gesättigten Kohlenwasserstoffen schwer, in Ether mäßig, in Benzol und polaren Lösungsmitteln dagegen gut löslich und gegenüber Luft nur in Lösung unbeständig.

Zur Charakterisierung der Komplexe **11 – 16** dienten ihre IR- und ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2). Die IR-Spektren zeigen im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen brückenbindender CO-Liganden eine sehr intensive Absorption, deren Wellenzahl mit zunehmender Anzahl der CH₃-Substituenten am koordinierten Aromaten stark abnimmt. Die ¹H-NMR-Spektren weisen in den erwarteten Bereichen die Signale der aromatischen Protonen sowie die der CH₃-Gruppen auf. Die spektroskopischen Daten belegen, daß **11 – 16** Mehrkernkomplexe sind, lassen aber keine eindeutige Bestimmung der Konstitution zu, so daß eine Röntgenstrukturuntersuchung notwendig wurde (s. unten).

Tab. 2. Charakteristische spektroskopische Daten der Komplexe 11–16

$(\eta^6\text{-Ar})_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ Ar =		IR-Spektrum $\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]^{\text{a)}$	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ $\delta [\text{ppm}]^{\text{b)}$
C ₆ H ₆	11	1770	4.28 (s, C ₆ H ₆)
CH ₃ C ₆ H ₅	12	1756	1.64 (s, CH ₃); 4.30 (m, C ₆ H ₅)
1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	13	1740	1.70 (s, CH ₃); 4.30 (m, C ₆ H ₄)
1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	14	1739	1.75 (s, CH ₃); 4.08 (s, C ₆ H ₃)
C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	15	1797, 1820 (Sch) ^{c)}	2.87 (s, CH ₃); 5.20 (2) und 4.26 (3) (m, C ₆ H ₅)
C ₆ H ₅ F	16	1783	4.15 (m, C ₆ H ₅)

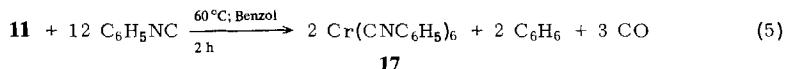
a) In Benzol. - b) In $[D_6]$ Benzol, rel. TMS extern. - c) Sch = Schulter.

Chem. Ber. 118 (1985)

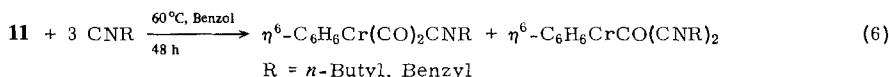
3. Reaktionen von 11

Stellvertretend für die Zweikernkomplexe **11** – **16** wurde **11** sowohl thermisch als auch photochemisch mit einer Vielzahl von Reaktanden umgesetzt.

Die thermische Reaktion in Benzol mit einem Überschuß an Phenylisocyanid führt bei 60°C quantitativ zu **17** (Gl. 5).



Hier liegt ein weiteres Beispiel für die leichte Zugänglichkeit von $\text{M}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) durch Spaltung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen vor¹⁴⁾. Die analoge Reaktion mit einem Überschuß an *n*-Butyl- oder Benzylisonitril führt dagegen unter Spaltung der Cr – Cr-Bindung zu einem 1:1-Gemisch der mono- und disubstituierten Benzol-chrom-Komplexe (Gl. 6).



Das von Gl. (5) abweichende Reaktionsverhalten der Alkylisocyanide ergibt sich offenbar aus der geringeren Bildungstendenz der neutralen homoleptischen Alkylisocyanidkomplexe des Chroms¹⁴⁾. Während eine thermisch induzierte Reaktion mit CO (1 atm) ausbleibt, entstehen bei der UV-Bestrahlung von **11** in Hexan (6 h) in Gegenwart von CO als einziges identifiziertes Produkt geringe Mengen $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die erwartete Reaktion zu $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde in keinem Fall beobachtet.

Während $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ selbst nach mehreren Tagen unter den Bedingungen von Gl. (6) nicht reagieren, verhält sich das sterisch anspruchslosere $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ gemäß Gl. (6). Demgegenüber konnten neben $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und Zersetzungsprodukten bei den thermisch durchgeführten Reaktionen in Benzol oder Ether mit $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CN}$, Diazoessigester, S_8 , Diphos und $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$ keine definierten Koordinationsverbindungen isoliert werden.

Der kurze Überblick über die von uns durchgeführten Reaktionen von **11** zeigt, daß sich **11** gegenüber starken, sterisch anspruchslosen Nucleophilen als „ungesättigte“ Koordinationsverbindung verhält. Inert verhält sich **11** gegenüber sterisch anspruchsvollen Reaktanden, da hier die Abschirmung der Zentralmetalle durch die CO- und Benzolliganden zur Geltung kommt.

4. Strukturbestimmung von 11

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt in der asymmetrischen Einheit zwei Molekülhälften, aus welchen durch eine zweizählige Achse bzw. eine Spiegelebene zwei Moleküle (**A** und **B**) mit angenähert D_{3h} -Symmetrie entstehen. In diesen Molekülen ist eine Cr_2 -Einheit durch CO-Gruppen symmetrisch überbrückt. Senkrecht zur Cr – Cr-Achse befinden sich planare $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Gruppen in gestaffelter Konformation zu den $\mu_2\text{-CO}$ -Gruppen.

Die Molekülsymmetrie D_{3h} liegt nur näherungsweise vor, da in **A** die Benzolringe aufgrund der Raumgruppensymmetrie zwar parallel zueinander liegen, gegen die Cr(1)–Cr(1)'-Achse jedoch um 1.64° geneigt sind und die Benzolringe merklich von einer ekliptischen Stellung zueinander abweichen (Drehwinkel um die Cr–Cr-Achse: 11.4° aus der ekliptischen Lage heraus). Bei **B** ist die ekliptische Stellung der Benzol-liganden durch die Raumgruppensymmetrie gegeben, nicht jedoch die parallele Lage zueinander. Die Abweichung von der D_{3h} -Symmetrie besteht hier in einer Kippung der aromatischen Ringe aus der senkrechten Stellung zur Cr(2)–Cr(3)-Achse derart, daß die besten Ebenen durch die beiden Benzolringe einen Winkel von 1.99° miteinander bilden.

Der mittlere Cr–Cr-Abstand in **11** von 222.1 pm steht in Einklang mit der Vorstellung von einer Dreifachbindung zwischen den Cr-Atomen. Diese Vorstellung erwächst allein aus der Anwendung der 18-Elektronenregel¹⁵⁾, nach der infolge des Diamagnetismus für **11**–**16** für die Metall-Metall-Bindung eine Bindungsordnung 3.0 folgt.

Tab. 3. Cr–Cr-Bindungsabstände von Komplexen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen

Komplex	$d_{\text{Cr}-\text{Cr}} [\text{pm}]$	Lit.
$(\eta^5\text{-}(\text{CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ C	228.0	9)
$\text{Li}_4[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8] \cdot 4\text{THF}$ D	198.0	16)
$\text{Cr}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ E	198.0	17)
$\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ F	236.2	18)

Tab. 4. Atomabstände in **11** in pm, in Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle

A		B	
Cr(1) – Cr(1)	222,7(1)	Cr(2) – Cr(3)	221,5(2)
– C(1)	197,2(9)	– C(3)	201,9(7)
– C(2)	200,0(6)	– C(4)	198,7(5)
– C(5)	217,3(6)	– C(11)	216,0(6)
– C(6)	219,1(8)	– C(12)	219,9(6)
– C(7)	218,5(8)	– C(13)	221,4(7)
– C(8)	217,3(6)	Cr(3) – C(3)	199,0(8)
– C(9)	217,2(8)	– C(4)	201,1(5)
– C(10)	215,3(8)	– C(14)	215,2(8)
		– C(15)	216,7(8)
		– C(16)	216,6(5)
C(1) – O(1)	118,3(12)	C(3) – O(3)	117,2(9)
C(2) – O(2)	117,0(7)	C(4) – O(4)	119,0(6)
C(5) – C(6)	138,4(14)	C(11) – C(11) [†]	139,3(7)
C(6) – C(7)	142,7(12)	C(11) – C(12)	139,6(11)
C(7) – C(8)	139,1(13)	C(12) – C(13)	136,4(11)
C(8) – C(9)	135,9(13)	C(13) – C(13) [†]	137,9(9)
C(9) – C(10)	135,3(11)	C(14) – C(14) [†]	142,6(12)
C(10) – C(5)	136,9(12)	C(14) – C(15)	136,5(12)
		C(15) – C(16)	135,6(12)
		C(16) – C(16) [†]	135,2(9)

Potenza et al.⁹⁾ beschreiben mit Tetracarbonylbis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-dichrom(0) (**C**) eine verwandte Verbindung mit einem $\text{Cr} - \text{Cr}$ -Abstand von 228.0 pm. Der kleinere Abstand in **11** entspricht der Erwartung, da **11** ein CO-überbrückter Komplex ist, während die $\text{Cr} - \text{Cr}$ -Bindung in **C** nicht nur unverbrückt, sondern durch sterische Effekte belastet ist. Der Abstand ist jedoch größer als in **D** und **E** (Tab. 3), dagegen kürzer als in **F**, für das eine $\text{Cr} - \text{Cr}$ -Vierfachbindung angenommen wird. Allen Beispielen gemeinsam ist der gegenüber einer $\text{Cr} - \text{Cr}$ -Einfachbindung in $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (ca. 330 pm)¹⁹⁾ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2]$ (262 pm)²⁰⁾ stark verkürzte Abstand. Sie zeigen jedoch, daß der $\text{Cr} - \text{Cr}$ -Abstand nicht nur mit der Bindungsordnung korreliert ist, sondern vielmehr auch von der Oxidationsstufe und der Art der Liganden abhängt.

Die mittleren $\text{Cr} - \text{CO}$ - und $\text{C} - \text{O}$ -Abstände (200 bzw. 118 pm) sind in **11** länger als in **C** (183 bzw. 117 pm) und $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (184 bzw. 115 pm)²¹⁾, wie es für $\mu\text{-CO}$ -Gruppen auch zu erwarten ist. Der mittlere $\text{Cr} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_6)$ -Abstand liegt zwischen den entsprechenden Werten für $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (222 pm) und $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ (214 pm)²²⁾. Der mittlere Abstand zwischen besten Ebenen durch die Benzolringe und Cr beträgt dabei 168.5 pm.

Abb. 1 zeigt in einer Projektion entlang [100] eine Anordnung von Molekülen in der Kristallstruktur, welche sich von einer hexagonalen Anordnung dadurch ableitet, daß die $\Psi\text{-C}_3$ -Achsen der Moleküle nicht parallel zu [100] verlaufen, sondern um 21.3° (**A**) und 25.8° (**B**) gegen [100] gekippt sind. In [100]-Richtung sind die Moleküle derart gestapelt, daß sich Wechselwirkungen zwischen den Benzolringen ergeben ($\text{C}(8) - \text{C}(8)'$: 333.9 pm; $\text{C}(11) - \text{C}(16)'$: 341.3 pm; vgl. ca. 340 pm für die Berührungsdicke von aromatischen Ringen¹⁾ oder 335 pm für den Schichtabstand in Graphit²³⁾.

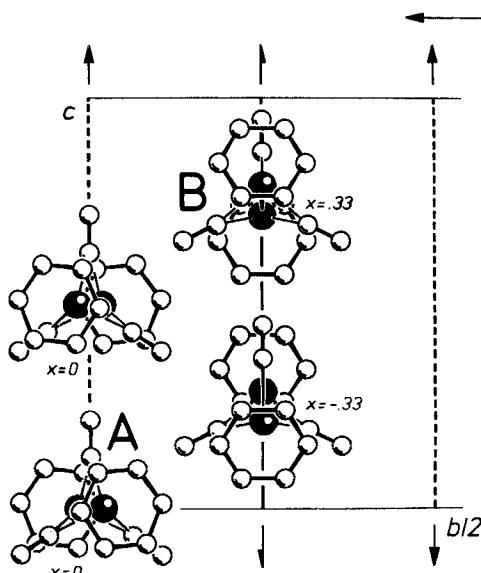


Abb. 1. Kristallstruktur von **11**, Projektion auf (100)

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck und Herrn Prof. Dr. H.-U. Schuster danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. U. Füssel und Herrn M. Strathmann.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 und in getrockneten (Na/K und $LiAlH_4$) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Modell 397 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: Gerät WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG. – Massenspektren: Gerät Varian CH 5, Elektronenstoßquelle und Re-Kathode mit Datensystem SS 200.

Die η^6 -ArenCr(CO)₃-Komplexe wurden nach Literaturangaben dargestellt: Aren: C_6H_6 , $CH_3C_6H_5$, $(CH_3)_2C_6H_4$ ²⁴; $(CH_3)_3C_6H_3$ ²⁵; C_6H_5F , $C_6H_5CO_2CH_3$ ²⁶.

(Acetonitril)(η^6 -aren)dicarbonylchrom(0)-Komplexe 1 – 6: 9.35 mmol η^6 -ArenCr(CO)₃, suspendiert in 400 ml *n*-Hexan und 10 ml Acetonitril, werden ca. 3 – 4 h bei – 10°C bestrahlt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird zur Vervollständigung der Fällung der Nitrilkomplexe auf – 30°C abgekühlt und der rote Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und in THF/Ether bei 0°C gelöst. Durch Überschichten mit Pentan werden 1 – 6 gefällt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten, Zers.-P. und Analysen sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5. Analysen, Ausbeuten und Zers.-P. der Komplexe 1 – 10

-chrom(0)	Summen-formel	Mol-masse	C	H	N	Analyse Cr	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C]
(Acetonitril)(benzol)-dicarbonyl- (1)	$C_{10}H_9CrNO_2$	Ber. 227.18 Gef. 227 ^{a)}	52.83 52.4	4.00 3.9	6.17 6.2	22.89 23.0	91	90 – 95
(Acetonitril)dicarbonyl- (toluol)- (2)	$C_{11}H_{11}CrNO_2$	Ber. 241.20 Gef. 241 ^{a)}	54.77 54.6	4.60 4.5	5.80 5.5	21.56 21.7	74	56 – 60
(Acetonitril)dicarbonyl- (<i>m</i> -xylol)- (3)	$C_{12}H_{13}CrNO_2$	Ber. 255.22 Gef. 255 ^{a)}	56.47 56.6	5.13 5.1	5.48 5.3	20.37 20.5	84	72 – 73
(Acetonitril)dicarbonyl- (mesitylen)- (4)	$C_{13}H_{15}CrNO_2$	Ber. 269.25 Gef. 269 ^{a)}	57.99 57.8	5.62 5.6	5.20 5.3	19.31 19.5	91	127 – 130
(Acetonitril)(benzoë-säure-methylester)-dicarbonyl- (5)	$C_{12}H_{11}CrNO_4$	Ber. 285.22 Gef. 285 ^{a)}	50.53 50.2	3.89 3.8	4.91 5.0	18.23 18.4	79	87 – 88 (Schmp.)
(Acetonitril)dicarbonyl- (<i>fluorbenzol</i>)- (6)	$C_{10}H_8CrFNO_2$	Ber. 245.16 Gef. 245 ^{a)}	48.99 48.7	3.29 3.2	5.71 5.8	21.12 21.3	65	68 – 70
(Benzol)dicarbonyl- (<i>p</i> -tolunitril)- (7)	$C_{16}H_{13}CrNO_2$	Ber. 303.26 Gef. 303 ^{a)}	63.36 63.0	4.32 4.2	4.62 4.6	17.15 17.3	40	80 – 85
Dicarbonyl(<i>p</i> -tolunitril)(toluol)- (8)	$C_{17}H_{15}CrNO_2$	Ber. 317.29 Gef. 317 ^{a)}	64.35 64.2	4.76 4.7	4.41 4.3	16.39 16.3	52	89 – 91
Dicarbonyl(<i>p</i> -tolunitril)(<i>m</i> -xylol)- (9)	$C_{18}H_{17}CrNO_2$	Ber. 331.32 Gef. 331 ^{a)}	65.25 65.1	5.17 5.1	4.22 4.1	15.69 15.8	53	96 – 98
Dicarbonyl(mesitylen)- (<i>p</i> -tolunitril)- (10)	$C_{19}H_{19}CrNO_2$	Ber. 345.34 Gef. 345 ^{a)}	66.08 66.2	5.55 5.6	4.05 3.9	15.06 15.1	85	63 – 64 (Schmp.)

^{a)} Massenspektroskopisch.

*(η^6 -Aren)dicarbonyl(*p*-tolunitril)chrom(0)-Komplexe 7 – 10:* 9.35 mmol η^6 -ArenCr(CO)₃, gelöst in 400 ml THF, werden 1 – 2 h bei – 20°C bestrahlt, bis sich kein CO mehr entwickelt. Nach der Zugabe von 0.90 g (7.70 mmol) *p*-Tolunitril wird die Lösung auf ca. 10°C erwärmt. Nach

Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Zu der filtrierten Lösung wird Pentan gegeben. Die roten Rohprodukte können durch Diffusionskristallisation aus Benzol/Ether und Zugabe von Pentan gereinigt werden. Die Ausbeuten, Zers.-P. und Analysen sind in Tab. 5 aufgeführt.

Bis(η^6 -aren)tricarbonyldichrom(0)-Komplexe 11–16: Ca. 5.0 mmol der Acetonitrilkomplexe 1–6 werden in 400 ml *n*-Hexan und 10 ml Benzol aufgeschlämmt und unter Rückfluß bestrahlt, bis die Lösung keine Absorptionen für η^6 -Aren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ aufweist. Nach Abkühlen auf ca. –10°C wird der schwarze Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und aus Benzol/Ether unter Zugabe von *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeuten, Zers.-P. und Analysen sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6. Analysen, Ausbeuten und Zers.-P. der Komplexe 11–16

-dichrom(0)	Summenformel	Molmasse	C	Analysen H	Cr	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C]
Bis(benzol)tricarbonyl- (11)	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ber. 344,34 Gef. 344 ^{a)}	52.33 52,0	3,51 3,4	30,21 30,0	45	138–139
Tricarbonylbis(toluol)- (12)	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ber. 372,30 Gef. 370,0 ^{b)}	54,84 54,9	4,33 4,2	27,93 27,9	20	117–120
Tricarbonylbis- (<i>m</i> -xylo)- (13)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ber. 400,35 Gef. 395 ^{b)}	57,00 56,9	5,04 5,1	25,93 25,8	25	79–86
Tricarbonylbis(mesityl- en)- (14)	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ber. 428,40 Gef. 425 ^{b)}	58,87 58,7	5,65 5,6	24,28 24,3	10	56–58
Bis(benzoësäure-methyl- ester)tricarbonyl- (15)	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_7$	Ber. 460,32 Gef. 458 ^{b)}	49,57 49,7	3,50 3,6	22,59 22,5	41	144–147
Tricarbonylbis(fluor- benzol)- (16)	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{F}_2\text{O}_3$	Ber. 380,23 Gef. 379 ^{b)}	47,38 47,3	2,65 2,6	27,35 27,4	35	110–114

^{a)} Massenspektroskopisch. – ^{b)} Kryoskopisch in Benzol.

Reaktionen von 11 mit den Isonitrilen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}$ und dem Phosphan $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$: Ca. 0,5 g (1,5 mmol) 11 werden mit einem Überschuß des Reaktanden (3,0–4,5 mmol) in 30 ml Benzol bei 60°C mehrere Stunden erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion (keine CO-Absorptionen von 11 mehr und Aufhellung der Lösung) wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ether eluiert. Während *Hexakis(phenylisonitril)chrom* (17) aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Benzol/Ether gewonnen werden kann (IR: ν_{CN} 2005, 1952 cm^{-1} , in Benzol; Schmp. 178°C¹⁴⁾), werden die Gemische aus mono- und disubstituierten Phosphan- bzw. Isocyanidkomplexen durch Fällen mit Pentan aus der etherischen Lösung bei –20°C isoliert. Die Identifizierung der nicht aufgetrennten Gemische erfolgte IR-spektroskopisch (ν_{CO} bzw. $\nu_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$ in Hexan): $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_{3-x}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_x$; x = 1: 1902, 1852; x = 2: 1818. – $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_{3-x}(\text{CNCH}_4\text{H}_9)_x$; x = 1: 2080, 1925, 1881; x = 2: 2080, 1870. – $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_{3-x}(\text{CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_x$; x = 1: 2070, 1927, 1885; x = 2: 2070, 1880.

Röntgenstrukturanalyse von 11¹⁵⁾: Schwarzglänzende, rhombische Kristalle von 11 wurden aus Benzol/Ether-Lösung nach Überschichten mit Hexan erhalten. Ein angenähert quaderförmiger Kristall mit den Abmessungen 0,40 × 0,17 × 0,12 mm³ wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 vermessen (ω -2θ-scan, Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, $1^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$, scan-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51083, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Weite = $(1 + 0.35 \tan\theta)^\circ$. Die Gitterkonstanten wurden aus 19 Reflexen mit $5^\circ < \theta < 14^\circ$ bestimmt: $a = 943.9(3)$, $b = 2187.0(4)$, $c = 1296.7(4)$ pm, $V = 2676.8 \times 10^6$ pm³, $d_{\text{exp}} = 1.68$ g/cm³ (Schwebemethode, KI/H₂O), $d_{\text{cal}} = 1.709$ g/cm³, $Z = 8$. Gemessen wurden Reflexe $h \pm k \pm l$, die Intensität zweier Kontrollreflexe betrug am Ende der Messung 95% des Anfangswertes. Nach Mitteln über symmetriegleiche Reflexe ($R = 0.032$) ergaben sich 1729 Reflexe, davon 1394 Reflexe mit $|F| \geq 4\sigma(F)$.

Die Strukturbestimmung gelang in der azentrischen Raumgruppe *Abm2*, die Lageparameter von Cr(1) ergaben sich aus einer Patterson-Synthese, die übrigen Atome wurden in Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Der Ursprung der Elementarzelle wird definiert durch $z_{\text{Cr}(1)} = 0$. Bei der Verfeinerung der Strukturparameter wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome eingesetzt²⁷. H-Atome wurden mit berechneten Lagen ($d_{\text{C}-\text{H}} = 108$ pm) berücksichtigt. Die sekundäre Extinktion wurde korrigiert²⁸, dies gelang jedoch nur unvollkommen bei den beiden stärksten Reflexen (220) und (040), die daraufhin bei der weiteren Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden. Für Cr, C und O wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, den H-Atomen wurde ein Temperaturfaktor $U = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ desjenigen C-Atoms zugeordnet, an welchem sie gebunden sind.

Mit 188 Variablen ergaben sich $R = 0.045$ und $R_1 = 0.027$ für Reflexe mit $|F| \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.066$ und $R_1 = 0.028$ für alle Reflexe außer (220) und (040), $R = 0.067$ und $R_1 = 0.029$ für alle Reflexe; es ist $R = \sum \Delta / \sum |F_o|$ und $R_1 = (\sum w \Delta^2 / \sum w |F_o|^2)^{1/2}$ mit $\Delta = |F_o| - |F_c|$ und $w = \sigma^{-2}(F_o)$.

Tab. 7. Lage- ($\times 10^4$) und Temperaturparameter (in 10 pm^2) von **11**. Die Temperaturparameter sind definiert als $T = \exp\{-2\pi^2(\sum_{i,j} h_i h_j a_i^* a_j^*)\}$. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cr (1)	1099,1 (9)	185,0 (3)	0	41,0 (4)	33,4 (4)	34,6 (4)	-5,3 (4)	-1,3 (5)	1,5 (6)
C (1)	0	0	1256 (7)	59 (6)	84 (7)	42 (6)	-7 (5)	0	0
C (2)	-528 (6)	614 (3)	-673 (5)	74 (5)	40 (3)	44 (4)	4 (3)	10 (3)	-1 (3)
C (5)	2279 (7)	1035 (3)	125 (9)	60 (4)	44 (4)	143 (8)	-18 (3)	16 (6)	7 (5)
C (6)	2493 (7)	805 (4)	-857 (7)	58 (5)	91 (6)	97 (6)	-18 (4)	12 (4)	50 (5)
C (7)	2998 (7)	193 (4)	-963 (6)	58 (4)	112 (6)	52 (5)	-12 (5)	20 (4)	-2 (5)
C (8)	3265 (6)	-148 (3)	-79 (9)	45 (3)	71 (4)	83 (6)	0 (3)	8 (5)	-5 (6)
C (9)	3056 (7)	101 (4)	869 (6)	60 (5)	77 (5)	70 (5)	-10 (4)	-23 (4)	9 (4)
C (10)	2559 (8)	678 (4)	968 (6)	76 (5)	54 (4)	88 (6)	-17 (4)	-13 (4)	-21 (4)
O (1)	0	0	2168 (5)	128 (6)	264 (9)	30 (4)	-53 (7)	0	0
O (2)	-946 (4)	1033 (2)	-1144 (4)	74 (3)	58 (3)	92 (3)	13 (2)	0 (3)	36 (3)
Cr (2)	2242,1 (11)	2500	7136,8 (12)	24,5 (6)	34,7 (7)	32,9 (7)	0	-2,2 (6)	0
Cr (3)	4355,0 (11)	2500	7879,8 (13)	26,6 (6)	36,1 (7)	36,3 (8)	0	-4,5 (6)	0
C (3)	2554 (8)	2500	8677 (6)	61 (5)	35 (4)	42 (5)	0	-4 (4)	0
C (4)	3661 (5)	1841 (2)	6924 (4)	50 (3)	43 (3)	36 (3)	-4 (2)	11 (3)	8 (3)
C (11)	108 (6)	2181 (2)	7408 (6)	30 (3)	82 (4)	89 (5)	-14 (3)	-2 (3)	31 (4)
C (12)	626 (6)	1864 (6)	6553 (7)	51 (4)	49 (4)	138 (7)	-11 (3)	-35 (5)	-18 (5)
C (13)	1131 (6)	2185 (3)	5730 (5)	49 (4)	125 (6)	63 (4)	8 (4)	-21 (4)	-44 (4)
C (14)	5409 (7)	2174 (4)	9245 (6)	74 (6)	217 (13)	71 (5)	-18 (5)	-39 (4)	65 (6)
C (15)	5975 (8)	1874 (3)	8418 (8)	70 (6)	71 (5)	166 (9)	-3 (4)	-59 (6)	56 (6)
C (16)	6503 (5)	2191 (3)	7606 (7)	28 (3)	111 (6)	106 (6)	27 (3)	-13 (4)	-33 (5)
O (3)	1976 (5)	2500	9478 (4)	77 (4)	64 (3)	39 (3)	0	22 (3)	0
O (4)	3937 (4)	1364 (1)	6531 (3)	77 (3)	44 (2)	71 (3)	5 (2)	-1 (3)	-20 (2)

Im letzten Verfeinerungszyklus betrug der Quotient aus Verschiebung und geschätzter Standardabweichung maximal 0.011 und im Mittel 0.003. Tab. 7 enthält Lage- und Temperaturparameter.

- 1) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960.
- 2) F. A. Cotton, G. G. Stanley und R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **17**, 2099 (1978); M. J. Bennett, F. A. Cotton und R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3866 (1966); K. Waltersson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32**, 1485 (1976); J. R. Ebner und R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **14**, 1984 (1975); F. A. Cotton, B. A. Franz, J. R. Ebner und R. A. Walton, ebenda **15**, 16 (1976); R. Bau, W. E. Carroll, R. G. Teller und Th. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3872 (1977); J. Chatt und R. S. Coffey, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1963.
- 3) F. A. Cotton und M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7886 (1977).
- 4) F. A. Cotton und J. L. Thompson, *Inorg. Chim. Acta* **44**, L 247 (1980).
- 5) F. A. Cotton, P. E. Fanwick, L. D. Gage, B. Kalbacher und D. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5642 (1977).
- 6) M. H. Chisholm und F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* **11**, 356 (1978); F. A. Cotton, ebenda **11**, 225 (1978); *Chem. Soc. Rev.* **4**, 27 (1975); B. E. Burston, F. A. Cotton, J. C. Green, E. A. Seddon und G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4579 (1980).
- 7) S.-I. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosokawa und I. Moritani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 536; I. Fischler, K. Hildenbrand und E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* **87**, 35 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 54 (1975).
- 8) P. Dappoort, G. Fallani, S. Midollini und L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2021 (1973).
- 9) D. S. Gingley, C. R. Bock und M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* **23**, 95 (1977); R. B. King, M. Z. Iqbal und A. D. King, *J. Organomet. Chem.* **171**, 53 (1979); M. D. Curtis und W. M. Butler, ebenda **155**, 131 (1978); J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaoletti und A. Efraty, *Inorg. Chem.* **13**, 2540 (1974).
- 10) J. Atwood, Th. S. Janik, J. L. Atwood und R. D. Rogers, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **10**, 397 (1980); E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, *Chem. Ber.* **103**, 3684 (1970).
- 11) V. N. Trembovler, N. K. Baranetskaya, N. V. Fok, G. B. Zaslavskaya, B. M. Yavorskii und V. N. Setkina, *J. Organomet. Chem.* **117**, 339 (1976).
- 12) F. Hohmann und H. Tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **85**, 47 (1975); M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.* **103**, 3909 (1970); W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und F. J. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 1091 (1967); J. F. Guttenberger und W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **100**, 1807 (1967).
- 13) M. Herberhold und C. R. Jablonski, *Chem. Ber.* **102**, 767 (1969).
- 14) K. R. Mann, M. Cimolino, G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, A. A. Orio, G. Albertin und H. B. Gray, *Inorg. Chim. Acta* **16**, 97 (1979); P. L. Timms und T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 2021; P. Brant, F. A. Cotton, J. C. Sekutowski, T. E. Wood und R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6588 (1979); W. S. Mialki, Th. E. Wood und R. A. Walton, ebenda **102**, 7105 (1980).
- 15) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. II, 3. Ausgabe, Methuen, London 1964.
- 16) J. Krause, G. Marx und G. Schodl, *J. Organomet. Chem.* **21**, 159 (1970).
- 17) T. Aoki, A. Furusaki, Y. Tomiie, K. Ono und K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 545 (1969).
- 18) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal und D. A. Ucko, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2926 (1970).
- 19) R. D. Adams, D. E. Collins und F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 749 (1974).
- 20) J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer und V. W. Day, *J. Organomet. Chem.* **64**, C10 (1974).
- 21) M. F. Bailey und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4**, 1314 (1965); B. Rees und P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 2516 (1973).
- 22) E. Keulen und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **5**, 490 (1961).
- 23) R. E. Franklin, *Acta Crystallogr.* **4**, 253 (1951); G. E. Bacon, ebenda **4**, 558 (1951).
- 24) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **39**, 1787 (1974).
- 25) B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551.
- 26) D. A. Brown und J. R. Raju, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 40; G. Klopmann und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **6**, 977 (1967).
- 27) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- 28) A. C. Larson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **23**, 664 (1967).