

Notizen / Notes

[K{V₄O₄(μ-O)₄(μ-O₂CCH₂tBu)₄}] [O₂CCH₂tBu] · 2 tBuCH₂CO₂H, ein Kaliumkomplex eines „anorganischen Kronenethers“

Wolfgang Priebsch, Dieter Rehder* und Maren von Oeynhausen

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

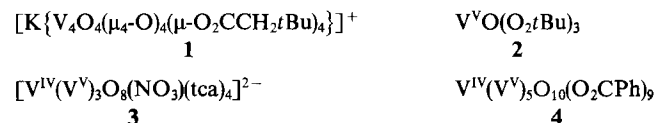
Eingegangen am 8. November 1990

Key Words: Vanadium carboxylate / Oxovanadium cluster / Potassium complex**[K{V₄O₄(μ-O)₄(μ-O₂CCH₂tBu)₄}] [O₂CCH₂tBu] · 2 tBuCH₂CO₂H, a Potassium Complex of an "Inorganic Crown Ether"**

The reaction of VOCl₃ with Ag/KO₂CCH₂tBu yields the title compound (characterized by crystal and molecular structure analyses), which is the first oligonuclear vanadium complex with monofunctional carboxylate containing V^V centres exclusively. The potassium ion is coordinated by two planes

of O²⁻: the four μ-oxo bridges of the puckered V₄(μ-O)₄ ring and the plane spanned by the eight oxygen functions of the bridging carboxylate ligands, from which it protrudes only slightly.

Im Rahmen der Darstellung definierter Carboxylatovanadium(V und IV)-Komplexe¹⁾ untersuchen wir seit einiger Zeit auch die recht komplexen Systeme, die sich bei der Umsetzung von VOCl₃ in inerten Lösungsmitteln mit Salzen der Carbonsäuren einstellen²⁾. U. a. durch ⁵¹V-NMR-Studien an diesen Systemen hat sich gezeigt, daß neben Produkten unterschiedlichen Substitutionsgrades [VOCl₂(O₂CR), VOCl(O₂CR)₂, VO(O₂CR)₃] auch unterschiedliche Koordinationsmodi, Koordinationszahlen und Aggregationsgrade vorliegen³⁾. Als weitere Komplikationen kommen (langsame) Austauschvorgänge insbesondere zwischen VOCl₃ und VOCl_{3-n}-(O₂CR)_n (n = 1, 2) sowie – vor allem in Gegenwart katalytischer Mengen H₂O – (partielle) Reduktion zu gemischt-valenten Spezies hinzu. Die Endstufe dieser Reduktion ist häufig die Bildung hellblauer „basischer Vanadylcarboxylate“ V₃O₂(μ₃-O)(μ-O₂CR)₆(thf), die, wie die strukturelle Absicherung für R = Ph⁴⁾ und Me⁵⁾ zeigt, eine unsymmetrische μ₃-Oxobrücke enthalten. Wir haben nun das vierkernige Kation [K{V₄O₄(μ-O)₄(μ-O₂CCH₂tBu)₄}]⁺ (**1**) als ersten Vertreter eines oligomeren Carboxylatokomplexes erhalten, in dem alle Vanadiumzentren in der Oxidationsstufe +V vorliegen. Zu den wenigen bis heute strukturell charakterisierten Vanadiumkomplexen mit V^V und monofunktionellen Carboxylaten gehören das einkernige V^VO(O₂CtBu)₃¹⁾ (**2**) sowie die gemischt-valenten, vier- bis sechskernigen Aggregate [V^{IV}(V^V)₃O₈(NO₃)(tca)₄]²⁻ (**3**)⁶⁾, [V^{IV}₄V^VO₉Cl(tca)₄]²⁻ (**4**)⁷⁾ (tca = 2-Thiophencarboxylat) und V^{IV}(V^V)₅O₁₀(O₂CPh)₉¹⁾ (**4**).



tca = 2-Thiophencarboxylat

Darstellung und Beschreibung der Struktur des Kations 1

Der dem Kation **1** zugrundeliegende Oxo- und Carboxylato-verbrückte Vanadium-Vierring entsteht bei der Umsetzung von VOCl₃ mit Silber-3,3-dimethylbutanoat in chlorierten Kohlenwasserstoffen

neben mehreren anderen Oxavanadiumcarboxylaten (darunter auch den Komplexen **2** und **4** analoge Verbindungen). Nach dem ⁵¹V-NMR-Spektrum (94.7 MHz) enthält die Reaktionslösung die folgenden Spezies [δ(⁵¹V) bezogen auf δ(VOCl₃ fl.) = 0/rel. Int.]: VOCl₃ [−6.4/1], „VOCl₂(O₂CR)“ [−163.7/2], „VOCl(O₂CR)₂“ [−249.0 und −253.2/1] und „VO(O₂CR)₃“ [−526.5/1 sowie (−576.5 und −581.3)/12]; R = Neopentyl. Die in Anführungsstriche gesetzten Formeln geben das aus den δ-Werten eindeutig hervorgehende V:Cl-Verhältnis in der Verbindung, die tatsächliche Zusammensetzung aber nur bedingt wieder.

Die neutrale Einheit V₄O₈(O₂CCH₂tBu)₄ in **1** kann als gemischtes Anhydrid aus cyclischer (hypothetischer) Tetravanadinsäure H₄V₄O₁₂ und 3,3-Dimethylbutansäure aufgefaßt werden. Der gewellte V₄(μ-O)₄-Ring weist strukturelle Ähnlichkeit zu den Anionen [V₄O₈(H₂O)₂(oxalat)₄]⁴⁻⁷⁾ und **3**⁹⁾ auf, unterscheidet sich allerdings vom cyclischen Tetravanadat V₄O₁₂⁴⁻ selbst dadurch, daß dort die Vanadium-Atome nicht in einer Ebene, sondern alternierend ober- und unterhalb der aus den vier μ-O gebildeten Ebene liegen⁸⁾. Offenbar ist die Tendenz zur Bildung tetramerer Struktureinheiten aber sowohl in organischen Solventien als auch im wäßrigen System besonders ausgeprägt: Wäßrige Vanadatlösungen enthalten bei pH-Werten zwischen ca. 6.5 und 8.5 und c(V) > 0.5 mM als Hauptkomponente cyclisches V₄O₁₂⁴⁻⁹⁾. Auch im Komplex **4** liegt eine (in diesem Falle lineare) V₄-Einheit vor, die über Carboxylatbrücken mit einer V₂-Einheit verknüpft ist¹⁾. Um den auch in unseren Reaktionslösungen vermuteten V₄(μ-O)₄-Ring zu stabilisieren und in eine isolierbare Form zu überführen, haben wir, ausgehend von der Überlegung, daß eine solche Stabilisierung durch Komplexierung an K⁺ möglich sein sollte, Silber- im Gemisch mit Kalium-3,3-dimethylbutanoat eingesetzt.

Das Grundgerüst V₄(μ-O)₄(μ-O₂CR)₄ der Verbindung [**1**] · [O₂CCH₂tBu] bildet ein zwei-etagiges Ringsystem, das ein Kalium-Ion aufzunehmen vermag, wobei das Kation **1** mit einer an Kronenetherkomplexe erinnernden Koordination des Kaliums (fast ebener KO₈-Ring) entsteht.

Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1) ermittelte Molekülstruktur von **1** ist in Abb. 1 in der Auf- und Kantensicht

zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Ebenen sind in Tab. 2, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren in Tab. 3 enthalten.

Tab. 1. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[1][O_2CCH_2tBu] \cdot 2 tBuCH_2CO_2H$

Empirische Formel: $KV_4O_{22}C_{42}H_{79}$; Molmasse: 1178.94 g mol⁻¹; Raumgruppe: $P2_1/n$; $a = 1726(2)$, $b = 1219.2(9)$, $c = 2798(3)$ pm; $\beta = 92.3(1)^\circ$; $Z = 4$; $V = 5882 \cdot 10^{-6}$ pm³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.33$ g cm⁻³; $\mu = 7$ cm⁻¹; Meßbereich: $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; Anzahl der Reflexe: 8746; Reflexe mit $|F_O| > 5\sigma(F_O)$: 6604; Verfeinerte Parameter: 696; $R = 0.073$ (Einheitswichtung); Kristallabmessungen: $3.0 \times 2.0 \times 1$ mm³; Restelektronendichte: -0.474 (min), 0.380 (max) e/Å³.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm], Bindungswinkel [°] und beste Ebenen (Abweichungen in [pm] von $[1][O_2CCH_2tBu] \cdot 2 tBuCH_2CO_2H$)

Abstände		Winkel	
V1...V2	343.1(5)	V-(μ-O)-V	127.0(4)
V2...V3	322.9(5)	O1-V1-O6	102.2(8)
V3...V4	323.9(5)	O1-V1-O11	100.2(8)
V4...V1	323.5(5)	O5-V1-O6	95.3(7)
K...(V1-V4)	282.5(5)	O5-V1-O42	85.0(6)
K-(O5-O8)	306.1(8)	O6-V1-O11	91.2(7)
K-(O11-O42)	315.4(10)	O11-V1-O42	81.4(6)
(V1-V4)-(O1-O4)	156.7(8)	O3-V3-O7	102.7(9)
V1-O5	195.5(7)	O3-V3-O22	79.8(9)
V2-O5	192.9(7)	O7-V3-O8	97.1(7)
V2-O8	177.0(8)	O7-V3-O22	87.8(9)
V3-O7	178.4(8)	O8-V3-O31	86.8(8)
V3-O8	182.7(7)	O22-V3-O31	79.8(7)
V4-O7	178.9(7)	V1-O5-V2	124.1(7)
V4-O6	187.2(8)	V1-O6-V4	126.7(8)
V1-O11	196.2(9)	V2-O8-V3	127.6(9)
V1-O42	200.2(8)	V3-O7-V4	129.4(9)
V2-O32	195.9(8)		
V2-O41	197.4(8)		
V3-O22	196.9(10)		
V3-O31	98.1(10)		
V4-O12	202.0(9)		
V4-O21	199.3(9)		
Ebenen ^{a)}			
(1) K(-21)-O11(-3)-O12(2)-O21(-5)-O22(5)-O31(1)-O32(-6)-O41(3)-O42(2)			
(2) V1(-1)-V2(1)-V3(-1)-V1(1)			
(3) O1(-6)-O2(-1)-O3(-11)-O4(-5)-O5(-1)-O6(6)-O7(7)-O8(8)			

^{a)} Die Abstände zwischen den Ebenen betragen 140 pm [(1)/(2)] und ca. 65 pm [(2)/(3)].

Das Molekül kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$; die asymmetrische Einheit enthält 4 Kationen **1** und zu jedem dieser Kationen ein Carboxylat als Gegenion sowie zwei über H-Brücken miteinander verknüpfte Moleküle „Kristall“-Carbonsäure. Die Atome liegen in drei übereinanderliegenden „Decks“, gebildet durch die Carboxylat-Sauerstoffe O11–O42 und Kalium (Ebene 1), die vier Vanadium-Zentren (Ebene 2) und die ungefähr in einer Ebene an-

Tab. 3. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome^{a)} in $[1][O_2CCH_2tBu] \cdot 2 tBuCH_2CO_2H$

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
V1	0.05768(11)	0.0656(2)	0.15635(7)	0.048(2)
V2	-0.00102(11)	0.0185(2)	0.27028(7)	0.052(2)
V3	-0.17598(11)	-0.0087(2)	0.22672(7)	0.062(2)
V4	-0.12064(11)	0.0320(2)	0.11920(7)	0.058(2)
K	-0.0406(2)	-0.1016(2)	0.18714(11)	0.068(3)
O1	0.1159(4)	0.1579(6)	0.1424(3)	0.062(9)
O2	0.0258(4)	0.0857(7)	0.3154(3)	0.064(9)
O3	-0.2509(5)	0.0419(8)	0.2491(3)	0.089(12)
O4	-0.1628(5)	0.1028(8)	0.0799(3)	0.075(11)
O5	0.0375(4)	0.1134(6)	0.2214(2)	0.048(8)
O6	-0.0301(4)	0.1137(6)	0.1311(2)	0.051(8)
O7	-0.1688(4)	0.0671(7)	0.1725(3)	0.062(9)
O8	-0.0983(4)	0.0618(6)	0.2606(2)	0.051(8)
O11	0.0697(5)	-0.0364(7)	0.1029(3)	0.065(10)
O12	-0.0536(5)	-0.0559(7)	0.0757(3)	0.071(11)
O11	0.0172(8)	-0.0748(11)	0.0742(5)	0.07(2)
O12	0.0452(9)	-0.1471(14)	0.0353(5)	0.11(2)
O13	0.0029(9)	-0.2457(11)	0.0202(5)	0.07(2)
O14	-0.029(2)	-0.3067(14)	0.0582(6)	0.22(5)
O15	0.0476(10)	-0.3150(13)	-0.0141(6)	0.12(3)
O16	-0.0686(12)	-0.202(2)	-0.0091(8)	0.18(4)
O21	-0.1835(5)	-0.1051(7)	0.1145(3)	0.073(11)
O22	-0.2248(5)	-0.1275(8)	0.1885(3)	0.078(12)
O21	-0.2164(7)	-0.1596(11)	0.1463(6)	0.07(2)
O22	-0.2477(7)	-0.2700(10)	0.1334(5)	0.08(2)
O23	-0.3316(7)	-0.2729(10)	0.1151(4)	0.059(15)
O24	-0.3550(9)	-0.3905(11)	0.1060(5)	0.10(2)
O25	-0.3835(8)	-0.2238(13)	0.1520(6)	0.11(2)
O26	-0.3423(10)	-0.2091(13)	0.0700(6)	0.12(3)
O31	-0.1574(6)	-0.1343(8)	0.2706(3)	0.076(12)
O32	-0.0361(5)	-0.1172(7)	0.3000(3)	0.061(10)
O31	-0.0984(10)	-0.1722(12)	0.2943(5)	0.07(2)
O32	-0.1058(9)	-0.2809(10)	0.3174(5)	0.08(2)
O33	-0.1111(7)	-0.2820(11)	0.3705(5)	0.07(2)
O34	-0.1238(8)	-0.3972(11)	0.3875(5)	0.09(2)
O35	-0.1805(13)	-0.2154(14)	0.3833(8)	0.20(4)
O36	-0.0444(13)	-0.235(2)	0.3957(7)	0.20(4)
O41	0.0948(4)	-0.0672(6)	0.2628(3)	0.060(9)
O42	0.1332(4)	-0.0385(6)	0.1881(3)	0.057(9)
O41	0.1397(7)	-0.0835(10)	0.2286(5)	0.053(14)
O42	0.2051(7)	-0.1616(11)	0.2393(5)	0.07(2)
O43	0.1849(7)	-0.2780(10)	0.2363(6)	0.07(2)
O44	0.1241(10)	-0.3143(12)	0.2683(7)	0.16(3)
O45	0.1512(9)	-0.2994(13)	0.1826(7)	0.12(3)
O46	0.2556(9)	-0.3495(12)	0.2414(6)	0.11(2)
O51	0.5357(5)	0.1903(6)	0.7584(3)	0.062(9)
O52	0.4748(6)	0.0423(7)	0.7820(3)	0.091(12)
O51	0.4817(8)	0.1255(10)	0.7530(4)	0.059(15)
O52	0.4202(6)	0.1342(10)	0.7144(4)	0.065(15)
O53	0.4329(7)	0.0574(10)	0.6709(4)	0.066(15)
O54	0.5118(7)	0.0826(11)	0.6502(4)	0.08(2)
O55	0.4285(7)	-0.0622(10)	0.6856(4)	0.07(2)
O56	0.3686(8)	0.0827(12)	0.6327(5)	0.10(2)
O61	0.6307(6)	0.1873(11)	0.8388(4)	0.13(2)
O62	0.5792(9)	0.0277(11)	0.8503(4)	0.14(2)
O61	0.6295(11)	0.097(2)	0.8593(8)	0.13(3)
O62	0.6903(11)	0.082(2)	0.9015(8)	0.23(5)
O63	0.6765(9)	0.027(2)	0.9422(5)	0.10(2)
O64	0.7386(10)	0.025(2)	0.9788(7)	0.21(4)
O65	0.6024(11)	0.028(3)	0.9611(6)	0.28(7)
O66	0.676(2)	-0.090(2)	0.9254(10)	0.28(7)
O71	0.941(3)	0.051(8)	0.532(2)	0.4(2)
O72	0.932(4)	-0.095(8)	0.531(3)	0.4(2)
C71	0.902(15)	-0.019(8)	0.557(8)	1.0(4)
C72	0.837(4)	-0.001(6)	0.585(3)	0.30(14)
C73	0.772(3)	0.065(9)	0.553(2)	0.2(2)
C74	0.730(3)	0.054(6)	0.6148(15)	0.25(12)
C75	0.783(6)	0.135(9)	0.588(5)	0.6(3)
C76	0.760(4)	-0.036(7)	0.522(2)	0.3(2)
O71'	0.936(2)	0.090(3)	0.5218(13)	0.20(6)
O72'	0.953(2)	-0.068(4)	0.5430(11)	0.23(7)
C71'	0.904(3)	0.012(5)	0.546(3)	0.5(3)
C72'	0.857(2)	0.073(5)	0.584(2)	0.25(9)
C73'	0.787(2)	0.017(3)	0.5746(10)	0.09(4)
C74'	0.702(3)	0.016(5)	0.593(2)	0.25(11)
C75'	0.747(3)	0.074(5)	0.524(2)	0.27(12)
C76'	0.799(3)	-0.093(5)	0.579(2)	0.26(12)

^{a)} O71, O72 und C71 bis C76 gehören zum Anion 3,3-Dimethylbutanoat

geordneten, verbrückenden und endständigen Oxogruppen (Ebene 3); vergl. Tab. 2.

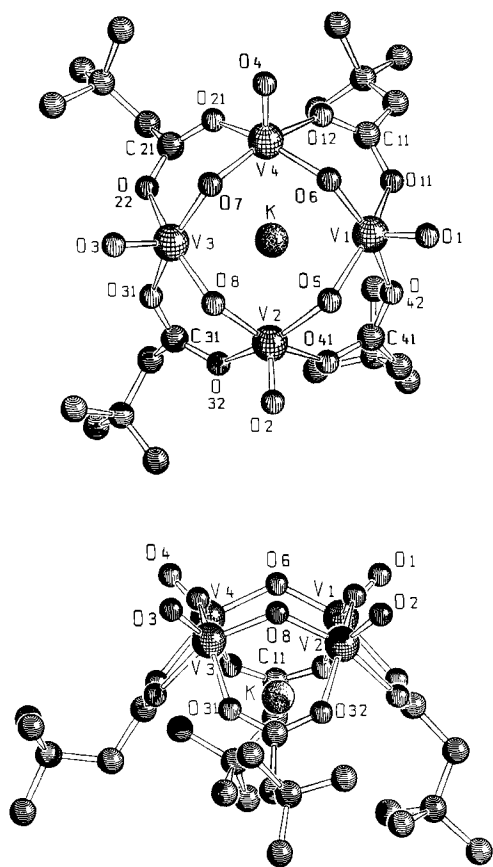


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung des Kations 1 und Nummerierungsschema

Die Vanadium-Atome sind tetragonal-pyramidal koordiniert; die Vanadiumzentren liegen im Schnitt 37 pm oberhalb (d. h. in Richtung auf das doppelt gebundene O^{2-}) der durch zwei $\mu-O^{2-}$ und zwei Carboxylat-O aufgespannten tetragonalen Fläche. Zu den strukturellen Besonderheiten von 1 gehört, daß eine der Neopentylgruppen (C42–C46) stark nach unten, nämlich in Richtung auf die das Kalium einhüllenden Carboxylatgruppen, wegnickt. Das hat strukturelle Konsequenzen für die dem Kohlenstoff C41 benachbarte V1–O5–V2 Brücke: der Bindungswinkel an O5 ist signifikant kleiner, die V(μ -O)-Bindungslängen sind signifikant größer als für die anderen drei Brücken des $V_4(\mu-O)_4$ -Ringes. Auch der Bindungsabstand V1–V2 [343.1(5) pm] ist gegenüber den anderen $d(V-V)$ (um 323 pm) deutlich aufgeweitet.

Die Wasserstoffbrücken-Abständen zwischen den beiden Molekülen 3,3-Dimethylbutansäure betragen 257.9 und 273.2 pm. Das 3,3-Dimethylbutanoat-Ion weist Fehlordnung auf, der in der Verfeinerung der Struktur durch ein 1:1-Fehlordnungsmodell Rechnung getragen wurde.

Das Kalium-Ion liegt annähernd im Zentrum der durch die acht Carboxylat-Sauerstoffe von 1 gebildeten Ringebene (die Verschiebung vom Zentrum in Richtung auf O41 und O42 beträgt 4.6 pm). Der mittlere Abstand (315.4 pm) ist größer als in Komplexen von K^+ mit Kronenethern (um 290 pm)¹⁰ oder in K^+ -Nonactin (um 280 pm)¹¹, einem natürlich vorkommenden Ionophor, das mit 8 Sauerstoff-Funktionen an Kalium koordiniert. Etwas kürzer sind die Abstände zwischen K^+ und den vier Oxobrücken (306.1 pm).

Das Molekül kann als ein Kronenether-Analogon angesehen werden, wobei das Kohlenstoffrückgrat der „echten“ Kronenether im Falle des Komplexes 1 durch ein stabiles, anorganisches Rückgrat $[(VO)_4(\mu-O)_4]$ ersetzt ist.

Eine alternative Sicht ergibt sich bei Einbeziehung der Packung im Kristall: Die Moleküle sind im Kristall derart gestapelt (Abb. 2), daß kanalförmige Hohlräume entstehen, in denen die Kalium-Ionen eingelagert sind. Die gegenüber Kronenethern um etwa 15–25 pm aufgeweiteten Kalium-Sauerstoff-Bindungsabstände und der fehlende direkte Kontakt zum Gegenion 3,3-Dimethylbutanoat lassen eine größere Beweglichkeit des Kaliums entlang der Kanäle (Abb. 2) erwarten. Mit 356 pm [$d(V1-V3)$ 463.1 pm, $d(V2-V4)$ 464.9 pm] ist der Durchmesser der Hohlräume deutlich größer als der Ionendurchmesser von K^+ (266 pm).

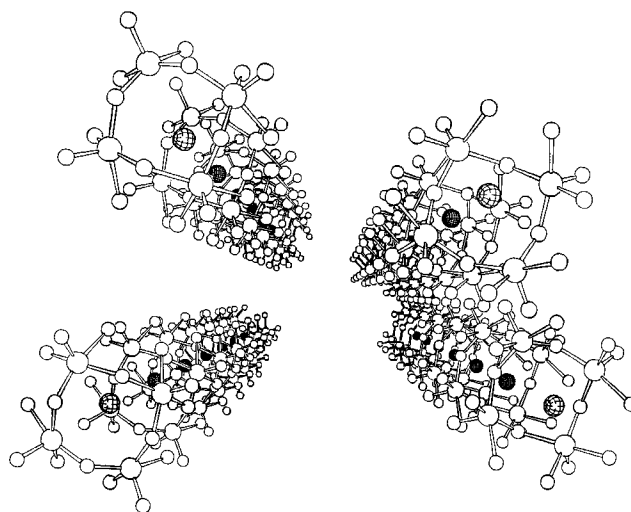


Abb. 2. Stapelung der Kationen 1. Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Kalium-Ionen sind mit Schraffur versehen.

Die größte Annäherung der außerhalb der Kanäle liegenden Anionen an das Kation 1 besteht zur Gruppierung C41–C46, zu derjenigen Neopentylgruppe also, die zur Unterseite des Moleküls hin wegnickt.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und der Produkte unter Schutzgas durchgeführt. Wegen der Anfälligkeit gegen direkte Lichteinstrahlung wurde in gebräunten Apparaturen gearbeitet.

Silber-3,3-dimethylbutanoat: Eine wäßrig/alkoholische (2:1) Lösung von 3,3-Dimethylbutansäure wurde nach pH-Einstellung mit KOH auf pH \approx 7 mit der äquimolaren Menge Silbernitrat gerührt, das Silbersalz sodann durch Filtration, Waschen und Trocknen isoliert.

$[1] \cdot [O_2CH_2Me_3]$ wurde aus einer CH_2Cl_2 -Lösung von Ag/ $K(O_2CCH_2CMe_3)$ (K-Anteil ca. 10%) und $VOCl_3$ im Molverhältnis 5:1 nach mehrtägigem Rühren als dunkelrotbrauner Feststoff (Ausb. 34% bezügl. $VOCl_3$) isoliert. Kristalle bildeten sich in konzentrierten Pentanlösungen, die mehrere Wochen bei $-28^\circ C$ gehalten wurden.

Die Röntgenstrukturanalyse (vgl. auch Tab. 1) wurde auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemp. mit Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) erstellt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet und in den letzten Zyklen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informatik mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55076, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ D. Rehder, W. Pribsch, M. von Oeynhausen, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1221.

- ²⁾ F. Preuß, J. Woitschach, W. Towae, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 817.
³⁾ W. Pribsch, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1989.
⁴⁾ F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3127.
⁵⁾ D. Rehder, W. Pribsch, U. Behrens; ausgewählte Daten zitiert in *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
⁶⁾ D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1411.
⁷⁾ H. Rieskamp, P. Gietz, R. Mattes, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2090.
⁸⁾ J. Fuchs, S. Mahjour, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **88** (1976) 385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 374.
⁹⁾ L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chem. Script* **25** (1985) 309.
¹⁰⁾ M. R. Truter, *Struct. Bond.* **16** (1973) 71.
¹¹⁾ D. E. Fenton, *Chem. Soc. Rev. (London)* **6** (1976) 325.

[369/90]