

Reaktion von KSi mit M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) und Cr(CO)₅NMe₃ – Struktur von [K(DME)₂]₂[Cr₂(CO)₁₀] (DME = 1,2-Dimethoxyethan)

Evamarie Hey-Hawkins* und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 10. September 1990

Key Words: Anion-cation interactions / Carbonyl metalates / Chromium complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Reaction of KSi with M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) and Cr(CO)₅NMe₃ – Crystal Structure of [K(DME)₂]₂[Cr₂(CO)₁₀] (DME = 1,2-Dimethoxyethane)

M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) and Cr(CO)₅NMe₃ are reduced by KSi in DME during several days with formation of the anions [M₂(CO)₁₀]²⁻. These can be obtained from a DME/toluene solution as pale yellow or orange crystals of [K(DME)₂]₂[M₂(CO)₁₀] [M = Cr (1), Mo (2), W (3)]. A crystal

structure determination of the chromium compound shows that strong interactions between the [Cr₂(CO)₁₀]²⁻ and the K⁺ ions exist in the solid state, leading to the formation of one-dimensional polymeric chains. 2 and 3 are isomorphous to 1 (powder diffraction, Rietveld method).

Alkalimetall-Verbindungen von Übergangsmetallcarbonylaten finden verbreitete Anwendung in der metallorganischen synthetischen Chemie¹⁾. Die Zahl der strukturell charakterisierten Alkalimetall-Übergangsmetallcarbonylate ohne stabilisierende Kronenether ist jedoch nur klein^{2,3)}, und bereits die wenigen bekannten Beispiele zeigen, daß bei diesen Substanzen im Festkörper starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen auftreten können, so daß polymere Netzwerke mit interessanten Strukturen resultieren.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität der Zintl-Phasen KSi⁴⁾ und NaSi⁵⁾ beobachteten wir, daß eine Derivatisierung der in diesen Verbindungen vorliegenden Si₄⁴⁻-Tetraeder an der hohen Reduktionsfähigkeit der Silicide scheitert^{6,7)}. So werden die Hexacarbonyl-Verbindungen von Cr, Mo und W, sowie Cr(CO)₅NMe₃ durch KSi zu den [M₂(CO)₁₀]²⁻-Ionen reduziert. Erheblich einfacher sind diese Anionen durch die Reduktion der Hexacarbonyl-Verbindungen mit Alkalimetallen oder Alkalimetall-Amalgamen zugänglich⁸⁾. Über die Struktur dieser Verbindungen im Festkörper berichten wir im folgenden.

Kristallstruktur von 1

Einkristalle von 1–3 können durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in DME mit Toluol erhalten werden. Die Verbindungen sind äußerst luft- und hydrolyseempfindlich. An dem pyrophoren Chrom-Derivat 1 wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt (Tab. 1, 2). Auf eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Molybdän- und Wolfram-Derivate 2 und 3 wurde verzichtet, da mit Pulvermethoden (Rietveld-Methode) gezeigt werden konnte, daß beide Verbindungen isotyp und isostrukturell mit der analogen Chrom-Verbindung 1 sind. Bei der Anwendung der Rietveld-Methode erfolgte eine Anpassung der Gitterkonstanten, der Reflexprofile und -intensitäten sowie eine Verfeinerung der Ortsparameter von 2 und 3⁹⁾. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 3 aufgeführt.

In 1 treten im Festkörper starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den [Cr₂(CO)₁₀]²⁻- und den K⁺-Ionen auf, wodurch polymere eindimensionale Ketten $\text{[K}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ parallel zu [001]

Tab. 1. Ortsparameter und U_{eq} [pm²] der Temperaturfaktoren für 1 (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	0.15164 (6)	1/4	1/2	496 (3)
K	1/4	0.47586 (8)	0	623 (4)
O1	0.1567 (2)	0.3349 (2)	0.8483 (4)	837 (14)
O2	0.1728 (2)	0.4128 (2)	0.3144 (4)	814 (13)
O3	-0.0440 (3)	1/4	1/2	992 (22)
O4	0.1598 (4)	0.6088 (4)	1.1423 (6)	1750 (30)
O5	0.3994 (2)	0.5458 (2)	1.1602 (5)	966 (15)
C1	0.1567 (3)	0.3023 (3)	0.7166 (6)	600 (15)
C2	0.1657 (3)	0.3507 (3)	1.3867 (5)	579 (15)
C3	0.0334 (4)	1/4	1/2	649 (21)
C4	0.0947 (5)	0.6357 (5)	1.088 (1)	1497 (42)
C5	0.4464 (4)	0.6092 (3)	1.0829 (8)	929 (23)
C6	0.4317 (4)	0.5242 (4)	1.3246 (6)	1066 (26)
C7	0.2001 (4)	0.6361 (4)	1.2907 (7)	1179 (30)
H41	0.0929 (5)	0.6784 (5)	0.981 (1)	3706 (202)
H42	0.0307 (5)	0.6084 (5)	1.104 (1)	3706 (202)
H51	0.4949 (4)	0.5995 (3)	0.9834 (8)	3706 (202)
H52	0.4242 (4)	0.6720 (3)	1.0790 (8)	3706 (202)
H61	0.3925 (4)	0.4750 (4)	1.3773 (6)	3706 (202)
H62	0.4283 (4)	0.5768 (4)	1.4089 (6)	3706 (202)
H63	0.4990 (4)	0.5042 (4)	1.3133 (6)	3706 (202)
H71	0.2584 (4)	0.6001 (4)	1.3138 (7)	3706 (202)
H72	0.1559 (4)	0.6298 (4)	1.3987 (7)	3706 (202)
H73	0.2180 (4)	0.6998 (4)	1.2755 (7)	3706 (202)

ausgebildet werden (Abb. 1). Wechselwirkung mit je zwei Carbonyl-Gruppen zweier [Cr₂(CO)₁₀]²⁻-Ionen und den O-Atomen zweier DME-Liganden führen formal zur Koordinationszahl acht für das K⁺-Ion (Abb. 2). Diese acht Sauerstoff-Atome bilden die Eckpunkte eines leicht verzerrten Dodekaeders (Abb. 3) [$d(\text{K} - \text{O}) = 2.79 - 2.95 \text{ \AA}$; Summe der Kovalenzradien: 2.76 \AA]. Vergleichbare Abstände werden in 18-Krone-6-Komplexen von K-Verbindungen¹⁰⁾ und in K[CpFe(CO)₅] [$d(\text{K} - \text{O}) = 2.771(2), 2.913(2) \text{ \AA}$]¹¹⁾ beobachtet.

Starke Anion-Kation-Wechselwirkung tritt auch in K[Cr₂(CO)₁₀(μ -H)]³⁾ auf, wodurch ein komplexes dreidimensionales Netzwerk resultiert, in dem jedes K⁺-Ion von insgesamt neun O-Atomen [$d(\text{K} - \text{O}) = 2.72(1) - 3.47(1) \text{ \AA}$] umgeben ist. Zwar treten hier, an-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für **1** (Standardabweichungen)

1x	Cr - Cr	2.999(2)	O4 - K - O4'	78.3(2)
4x	Cr - C1	1.885(5)	O4 - K - O5	84.9(1)
4x	Cr - C2	1.874(5)	O4 - K - O5'	57.7(1)
2x	Cr - C3	1.802(6)	O4 - K - O2	75.1(1)
2x	Cr ... O3	2.982(5)	O4 - K - O2'	143.9(1)
4x	Cr ... O2	3.036(3)	O4 - K - O1	121.7(1)
4x	Cr ... O1	3.036(3)	O4 - K - O1'	133.2(1)
4x	K - O1	2.947(3)	O5 - K - O5'	132.6(1)
4x	K - O2	2.896(3)	O5 - K - O2	95.7(1)
4x	K - O4	2.793(8)	O5 - K - O2'	100.7(1)
4x	K - O5	2.834(3)	O5 - K - O1	151.2(1)
4x	O1 - C1	1.151(6)	O5 - K - O1'	75.56(9)
4x	O2 - C2	1.162(6)	O2 - K - O2'	138.4(1)
2x	O3 - C3	1.180(8)	O2 - K - O1	82.15(9)
4x	O4 - C4	1.16(1)	O2 - K - O1'	65.38(9)
4x	O4 - C7	1.378(8)	O1 - K - O1'	77.6(1)
4x	O5 - C5	1.393(6)	C1 - O1 - K	135.6(3)
4x	O5 - C6	1.411(7)	C2 - O2 - K	138.9(3)
4x	C4 - C5	1.53(1)	C4 - O4 - C7	124.1(7)
			C4 - O4 - K	124.7(5)
	C3 - Cr - C2	96.6(1)	C7 - O4 - K	111.2(4)
	C3 - Cr - C1	92.3(1)	C5 - O5 - C6	113.2(4)
	C3 - Cr - Cr'	180.0	C5 - O5 - K	121.5(3)
	C2 - Cr - C2'	166.9(3)	C6 - O5 - K	125.2(3)
	C2 - Cr - C1	91.0(2)	O1 - C1 - Cr	177.6(4)
	C2 - Cr - Cr'	83.4(1)	O2 - C2 - Cr	178.5(4)
	C2 - Cr - C1'	88.5(2)	O3 - C3 - Cr	180.0
	C1 - Cr - C1'	175.3(3)	O4 - C4 - C5	123.8(7)
	C1 - Cr - Cr'	87.7(1)	O5 - C5 - C4	111.8(5)

Tab. 3. Verschinderte Gitterkonstanten von **1** – **3**

	a/ \AA	b/ \AA	c/ \AA	V/ \AA^3
1	15.244(5)	16.298(6)	7.756(3)	1926.81
2	15.268(5)	16.456(6)	7.720(3)	1939.65
3	15.298(5)	16.477(6)	7.721(3)	1946.20

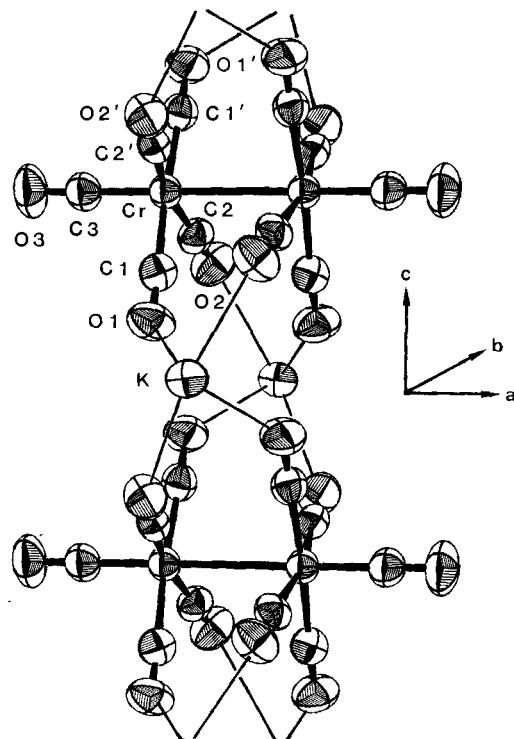


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Kette von **1** (die DME-Liganden sind weggelassen)

E. Hey-Hawkins, H. G. von Schnering

ders als in **1**, sowohl die O-Atome der axialen als auch die der äquatorialen Carbonyl-Gruppen in Wechselwirkung mit K^+ -Ionen, jedoch werden die kürzesten Abstände $d(\text{K} - \text{O})$ bei Wechselwirkung mit den axialen Carbonyl-Gruppen beobachtet [2.72(1) und 2.77(1) \AA].

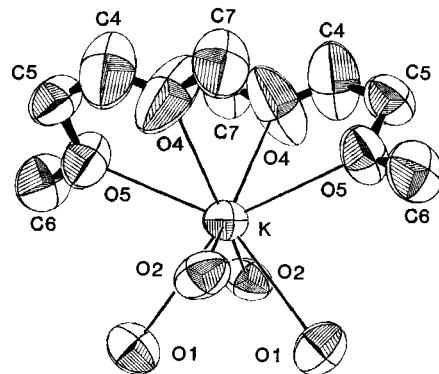


Abb. 2. Umgebung eines K^+ -Ions

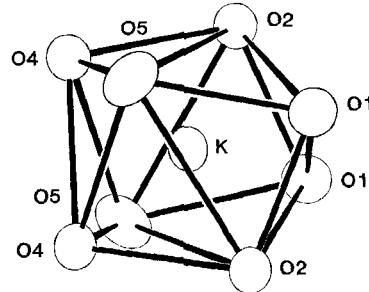


Abb. 3. Die acht Sauerstoff-Atome innerhalb der Koordinations sphäre eines K^+ -Ions bilden die Eckpunkte eines leicht verzerrten Dodekaeders

Die Cr-Atome und die axialen Carbonyl-Gruppen (C_3, O_3) des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2\ominus}$ -Ions sowie die K^+ -Ionen liegen auf kristallographischen zweizähligen Achsen (Lage 4*h* für Cr, C_3, O_3 , Lage 4*i* für K). Der Bindungsabstand $d(\text{Cr} - \text{Cr})$ ist mit 2.999(2) \AA etwas länger als der, der für das freie $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2\ominus}$ -Ion in $[\text{PNP}]_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{1\oplus}$ [2.97(1) \AA] [$\text{PNP} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$] beobachtet wurde. In beiden Verbindungen besitzt das Anion die Symmetrie $D_{4h}\bar{S}2m$ und weist somit dieselbe Konformation auf wie das isoelektronische Molekül $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^{12}$.

Eindeutige Aussagen über den Einfluß der Kation-Anion-Wechselwirkung auf die Bindungsverhältnisse im Anion durch einen Vergleich der Bindungslängen $d(\text{Cr} - \text{C})$ sowie $d(\text{C} - \text{O})$ von **1** mit denen des freien Anions des PNP-Salzes werden durch die nur ungenaue Strukturbestimmung des PNP-Salzes erschwert. Der Einfluß der negativen Ladung im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2\ominus}$ -Ion führt zu einer verstärkten $d_{\pi\pi}\text{p}_{\pi}$ -Rückbindung vom Cr-Atom zu den Carbonyl-Gruppen, wodurch eine Verkürzung des Bindungsabstands $d(\text{Cr} - \text{C})$ und eine Verlängerung der C–O-Bindung — verglichen mit denen in der neutralen Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [$\bar{d}(\text{Cr} - \text{C}) = 1.915 \text{\AA}$; $\bar{d}(\text{C} - \text{O}) = 1.140 \text{\AA}$ ¹³] — auftreten. Zusätzlich führt die Abwesenheit einer zu $\text{Cr} - (\text{C} - \text{O})_{\text{ax}}$ trans-ständigen Carbonyl-Gruppe in **1** zu einer stärkeren $\text{Cr} - \text{C}_{\text{ax}}$ -Rückbindung [$d(\text{Cr} - \text{C}_{\text{ax}}) = 1.802 \text{\AA}$] verglichen mit den $\text{Cr} - \text{C}_{\text{eq}}$ -Bindungen [$\bar{d}(\text{Cr} - \text{C}_{\text{eq}}) = 1.880 \text{\AA}$]. Dieser *trans*-Effekt wird auch bei anderen monosubstituierten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -

Reaktion von KSi mit M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) und Cr(CO)₅NMe₃

Derivaten beobachtet $\{[Cr(CO)_5I]^\ominus$: $\bar{d}(Cr-C_{\text{aq}}) = 1.98(2)$, $d(Cr-C_{\text{ax}}) = 1.86(2)$ Å¹⁴; Cr(CO)₅PPh₃: $\bar{d}(Cr-C_{\text{aq}}) = 1.880(4)$, $d(Cr-C_{\text{ax}}) = 1.845(4)$ Å¹⁵], und führt hier zu einer Bindungsverlängerung von bis zu 0.035 Å. Die in **1** beobachtete Bindungsverlängerung von 0.078 Å ist erheblich größer als in den Vergleichsverbindungen und kann nur auf die in **1** zusätzlich vorhandene Kation-Anion-Wechselwirkung zurückzuführen sein.

Die äquatorialen Carbonyl-Gruppen sind von den axialen CO-Gruppen weggebogen, was sich in $C_{\text{aq}}-Cr-C_{\text{ax}}$ -Bindungswinkel $\beta > 90^\circ$ ausdrückt. Diese Verzerrung ist für das freie Anion (91.0°) kleiner als in **1** (94.5°). Der Grund für die größere Verzerrung in **1** ist auf die Wechselwirkung des K⁺-Ions mit den äquatorialen Carbonyl-Gruppen zurückzuführen.

Wir danken Herrn Dr. K. Peters für die Messung der Beugungsintensitäten und Herrn Dr. W. Carrillo-Cabrera für hilfreiche Unterstützung bei der Rietveld-Methode.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. DME und Toluol wurden vor Gebrauch absolutiert, die Hexacarbonyle M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) (Fa. Merck) durch Sublimation gereinigt. Cr(CO)₅NMe₃¹⁶ und KSi¹⁷ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Pulveraufnahmen und Schmelzpunktbestimmungen erfolgten an Präparaten, die unter Argon in 0.3 mm dicke Kapillaren eingeschmolzen wurden. Die Pulveruntersuchungen wurden nach dem Guinier-Simon-Verfahren¹⁷ unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54056$ Å) durchgeführt.

*Bis[bis(1,2-dimethoxyethan)kalium]-decacarbonyldimetallat [K(DME)₂]₂[M₂(CO)₁₀] [M = Cr (**1**), Mo (**2**), W (**3**)]:* Zu äquimolaren Mengen KSi und M(CO)₆ werden ca. 15 ml DME gegeben. Schwache Gasentwicklung wird an der Phasengrenze KSi/Lösung beobachtet. Nach mehrtagigem Rühren wird die klare gelborangefarbenen Lösung von dem grünlichen Rückstand abgetrennt. Dieser weist im Pulverdiagramm nur die Linien von [K(DME)₂]₂[M₂(CO)₁₀] und M(CO)₆ auf. Die Lösung wird konzentriert und auf -30°C abgekühlt, wobei wenig unumgesetztes M(CO)₆ ausfällt. Dieses wird abgetrennt. Überschichten der konzentrierten Mutterlauge mit Toluol liefert kompakte Einkristalle von **1** (hellgelb), **2** (gelb) oder **3** (orange-gelb). – Eingesetzte Mengen für **1**: 0.40 g (5.95 mmol) KSi, 1.31 g (5.95 mmol) Cr(CO)₆; für **2**: 0.42 g (6.25 mmol) KSi, 1.65 g (6.25 mmol) Mo(CO)₆; für **3**: 0.30 g (4.47 mmol) KSi, 1.57 g (4.46 mmol) W(CO)₆. – Nicht optimierte Ausbeuten: **1**: 0.62 g (25%); **2**: 0.52 g (18%); **3**: 0.45 g (19%). – Schmelzpunktbestimmungen: **1**: Bei ca. 200°C Zers.; **2**: ab 76°C Zers.; **3**: bei ca. 200°C Zers.

C ₂₆ H ₄₀ Cr ₂ K ₂ O ₁₈ (822.8)	Ber. Cr 12.64 K 9.50 Gef. Cr 12.20 K 8.62
C ₂₆ H ₄₀ K ₂ Mo ₂ O ₁₈ (910.7)	Ber. K 8.59 Mo 21.07 Gef. K 7.78 Mo 20.86
C ₂₆ H ₄₀ K ₂ O ₁₈ W ₂ (1086.5)	Ber. K 7.20 W 33.84 Gef. K 7.10 W 33.44

1 ausgehend von Cr(CO)₅NMe₃: Zu 0.21 g (3.13 mmol) KSi und 0.81 g (3.23 mmol) Cr(CO)₅NMe₃ werden ca. 15 ml DME gegeben, und die Mischung wird 1 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wird die orange-gelbe Lösung von dem grünlichen Rückstand abgetrennt. Konzentrieren und Überschichten mit Toluol liefern Einkristalle von **1**. – Nicht optimierte Ausbeute: 0.42 g (33%).

*Kristallstrukturanalyse von **1**⁹:* Meßtemperatur: 295 K; orthorhomatische Elementarzelle; Raumgruppe Pban (Nr. 50) ($Z = 2$); $a = 15.244(5)$, $b = 16.298(6)$, $c = 7.756(3)$ Å; $V = 1926.81$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.418$ g cm⁻³; Datensammlung an einem in einer Glaskapillare eingeschmolzenen Einkristall; Vierkrcisdiffraktometer SYNTEX P2₁; Strahlung Mo-K α ($\lambda = 0.71069$ Å); Graphit-Monochromator; Szintillationszähler; Meßbereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$; ω -Scan, variable Scan-Geschwindigkeit; 2563 gemessene, 1968 unabhängige Reflexe; 1554 Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$; empirische Absorptionskorrektur mit 12 Reflexen; $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 7.87$ cm⁻¹; Strukturbestimmung mit Patterson-Methoden¹⁸; Verfeinerung mit SHELLX-76¹⁸; volle Matrix; kleinste Fehlerquadrate; 112 Parameter; H-Atome isotrop in berechneten Positionen [$d(C-H) = 1.08$ Å]; alle anderen Atome anisotrop; Gewicht: $3.06 [\sigma(F)]^{-2}$; $R(\text{aniso}) = 0.062$; $R_w(\text{aniso}) = 0.057$.

CAS-Registry-Nummern

1: 132377-20-9 / **2**: 132377-21-0 / **3**: 132377-22-1 / Cr(CO)₆: 13007-92-6 / Mo(CO)₆: 14040-11-0 / W(CO)₆: 13939-06-5 / KSi: 16789-24-5 / Cr(CO)₅NMe₃: 15228-26-9

- ¹ R. B. King, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1964) 157.
- ² $[\text{Na}(\text{THF})_2]_2[\text{Zn}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$; C. G. Pierpont, R. G. Shong, B. A. Sosinsky, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3247; $[\text{Na}(\text{THF})_2]_2[\text{M}'\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ($\text{M}' = \text{Zn, Cd, Hg}$); B. A. Sosinsky, R. G. Shong, B. J. Fitzgerald, N. Norem, C. O'Rourke, *ibid.* **22** (1983) 3124; $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5$ Dioxan; J. P. Collman, R. G. Finke, N. James, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2515; $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10}i\text{Pr}_2\text{O} \cdot \text{H}-\text{N}$. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, *Angew. Chem.* **92** (1980) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 404; $\text{M}'[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$); P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* **165** (1983) 217 und **167** (1984) 253 und 275.
- ³ J. Roziere, P. Teulon, M. D. Grillone, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 557.
- ⁴ E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313** (1961) 90.
- ⁵ J. Witte, H. G. von Schnerring, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327** (1964) 260.
- ⁶ E. Hey-Hawkins, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- ⁷ E. Hey-Hawkins, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch., Teil B*, Manuskript eingereicht.
- ⁸ R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4376; W. C. Kaska, *ibid.* **90** (1968) 6340; E. Lindner, H. Behrens, S. Birkle, *J. Organomet. Chem.* **15** (1968) 165.
- ⁹ Weitere Einzelheiten zur Anwendung der Rietveld-Methode und zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54885, der Autorennamen und des Zeitschriftentitats angefordert werden.
- ¹⁰ C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84** (1972) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 16 (und dort zit. Lit.); G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* **1976**, 168 (und dort zit. Lit.).
- ¹¹ L. B. Handy, J. K. Ruff, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7312.
- ¹² L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 419.
- ¹³ B. Rees, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7918.
- ¹⁴ H. P. Calhoun, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 377.
- ¹⁵ H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 265.
- ¹⁶ H. J. Wasserman, J. Wovkulich, J. D. Atwood, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2831.
- ¹⁷ A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **3** (1970) 11.
- ¹⁸ G. M. Sheldrick, SHELLX-76 (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge 1976; SHELLXS-86 (Program for Crystal Structure Solution), Göttingen 1986.

[301/90]