

# Darstellung und Charakterisierung der Tetrahedrane $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$ ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) sowie der Derivate $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$

Thomas Kilthau, Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler<sup>††</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 27. Mai 1994

**Key Words:**  $\mu_3$ -Phosphorus-trimolybdenum tetrahedrane /  $\mu_3$ -Phosphorus-tritungsten tetrahedrane

## Synthesis and Characterization of the Tetrahedrane $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$ ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) and Their Derivatives $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ and $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$

The reaction of  $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) with  $\text{PCl}_3$  in diglyme yields the cluster compounds  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$  (**2a**) and  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$  (**2b**) in good yields as well as the tetrahedrane  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  (**3a**) and  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  (**3b**) as side products. Compounds **3a, b** are

obtained independently by the reaction of **2a, b** with  $\text{PPh}_3$ . The clusters **2a, b** and **3a, b** were characterized spectroscopically (IR, NMR, MS), and X-ray structure determinations were carried out on **2a, b**.

Die Verknüpfung von substituentenfreien Hauptgruppenelementen mit Übergangsmetallen ist seit einigen Jahren in der metallorganischen Chemie von besonderem Interesse<sup>[1]</sup>. So sind alle Glieder der homologen Reihe  $\text{As}_n[\text{CpM}(\text{CO})_2]_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) ( $\text{M} = \text{Mo}$ )<sup>[2]</sup> bekannt. Eine einfache Synthese der Cluster mit  $n = 1, 2$  stellt dabei die Umsetzung von  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  mit metallischem Arsen dar. Von der homologen Reihe  $\text{P}_n[\text{CpM}(\text{CO})_2]_{4-n}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) sind bisher nur die Cluster mit  $n = 2, 3$  beschrieben, die Scherer<sup>[3]</sup> durch Umsetzung von  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  mit weißem Phosphor erhalten konnte. Wir berichten hier über die Synthese der fehlenden Glieder  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  (**3a, b**) sowie der Additionsverbindungen  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$  (**2a**) und  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$  (**2b**).

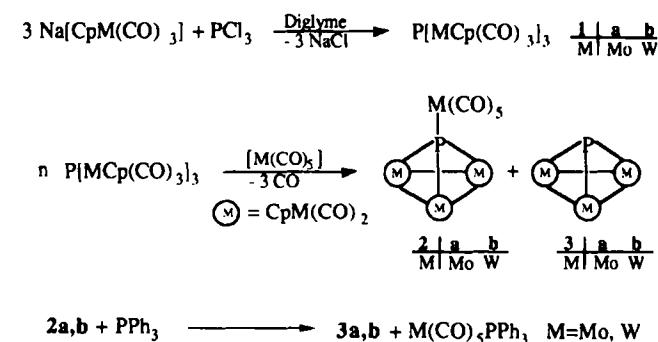
### Synthese von **2a, b** und **3a, b**

Setzt man  $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) mit frisch destilliertem  $\text{PCl}_3$  in Diglyme (Diethylenglycol-dimethylether) bei  $140-150^\circ\text{C}$  um, so erhält man eine dunkelbraune Lösung. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung können die Cluster **2a** und **2b** in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Zusätzlich werden geringe Mengen der Tetrahedrane  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  [ $\text{M} = \text{Mo}$  (**3a**),  $\text{W}$  (**3b**)] erhalten.

Die Bildung der trigonal-pyramidalen Cluster **2a, b** und **3a, b** kann mit dem in Schema 1 gezeigten Reaktionsablauf gedeutet werden. Im ersten Reaktionsschritt entsteht unter Eliminierung von  $\text{NaCl}$   $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_3\text{P}$  (**1a, b**), in dem eine pyramidale  $\text{M}_3\text{P}$ -Gruppierung ohne Metall-Metall-Bindungen vorliegt. **1a, b** ist jedoch unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil und geht unter Eliminierung von  $\text{CO}$  sowie Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen in die Tetrahedrane **3a, b** über. Durch Anlagerung eines  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragments an das Phosphoratom von **3a, b** entstehen **2a, b**. Unter den Reaktionsbedingungen findet offenbar eine partielle Zerlegung der Edukte und Produkte statt, was die Gegenwart carbonylhaltiger Fragmente wie  $\text{M}(\text{CO})_5$  in der Reaktionslösung sowie die Isolierung von größeren Mengen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  er-

klärt. Die Synthese der Tetrahedrane **3a, b** ist auch ausgehend von **2a, b** möglich (Schema 1). Hierbei wird mit  $\text{PPh}_3$  das  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment aus **2a, b** unter Bildung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  eliminiert.

Schema 1



Die Konstitution der Verbindungen **2a, b** und **3a, b** folgt aus  $^1\text{H}$ -NMR-, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen und ist für **2a, b** röntgenstrukturanalytisch bewiesen.

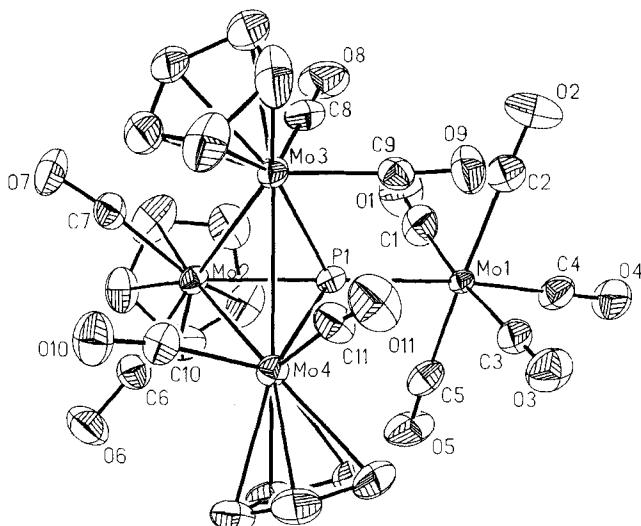
### Molekülstruktur von **2a, b**

Die Verbindungen **2a** und **2b** sind isostrukturell (Abb. 1). In beiden Verbindungen liegt ein trigonal-pyramidaler  $\text{M}_3\text{P}$ -Cluster vor, in dem die Metallatome die Eckpunkte der Basis, das Phosphoratom die Spitze der Pyramide bilden. Nach der 18 VE-Regel sind in **2a, b** nur Einfachbindungen zu erwarten, was mit dem  $\text{Mo}-\text{Mo}$  [ $309.2(1)-312.0(1)$  pm] und den  $\text{W}-\text{W}$ -Abständen<sup>[4]</sup> [ $307.2(2)-310.5(2)$  pm] im Einklang steht. Die  $\text{Mo}-$  und  $\text{W}-\text{P}$ -Abstände betragen  $242.2(2)-247.0(2)$  bzw.  $242.9(4)-247.6(4)$  pm. Die Innenwinkel des Tetrahedrangerüsts sind am Phosphoratom für **2a**  $78.3(1)-79.5(1)^\circ$ , für **2b**  $77.6(1)-79.1(1)^\circ$ , in der  $\text{M}_3$ -Basis  $59.5(1)-60.4(1)^\circ$  für **2a** und  $59.3(1)-60.4(1)^\circ$  für **2b**. Die  $\text{M}_3$ -Grundfläche stellt ein gleichseitiges Dreieck dar.

<sup>[†]</sup> Verstorben am 30. April 1991. – Korrespondenzautor: Prof. Dr. Walter Siebert, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg.

Jedes der drei  $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragmente nimmt in bezug auf die Ebene der drei Metallatome eine andere Orientierung ein. Die Fragmente  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(2)$  und  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(3)$  sind zueinander in *anti*-Stellung, wobei die CO-Gruppen an  $\text{M}(3)$  auf der Seite des P-Atoms liegen (Abb. 2). Die Carbonylgruppen des  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(4)$ -Fragments besitzen bezüglich der Anordnung der anderen Fragmente *gauche*-Konformation; die CO-Gruppen stehen bezüglich dem Metalldreiring äquatorial [ $\text{C}(11)\text{O}(11)$ ] und axial [ $\text{C}(10)\text{O}(10)$ ]. Eine vergleichbare räumliche Orientierung der Carbonylgruppen wird auch in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{As}$  beobachtet<sup>[2]</sup>. Die mittleren Metall-C(Cp)-Abstände zeigen keine signifikanten Unterschiede und liegen für **2a** zwischen 233(1) und 235(1), für **2b** zwischen 233(2) und 235(2) pm.

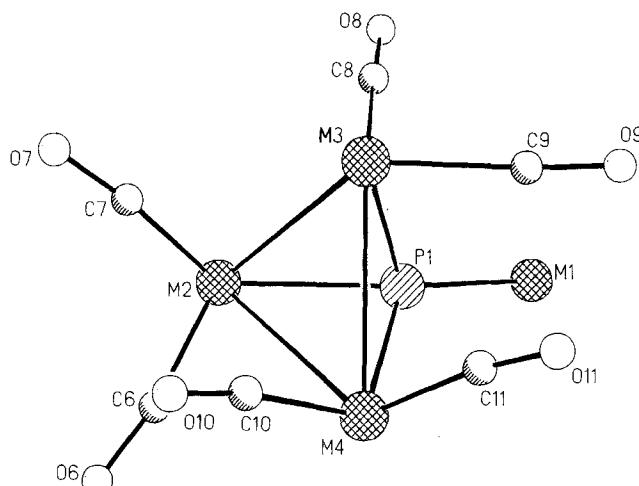
Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: **2a**:  $\text{Mo}(1)-\text{P}(1)$  260.4(2),  $\text{Mo}(2)-\text{P}(1)$  243.5(2),  $\text{Mo}(3)-\text{P}(1)$  247.0(2),  $\text{Mo}(4)-\text{P}(1)$  242.2(2),  $\text{Mo}(2)-\text{Mo}(4)$  310.8(1),  $\text{Mo}(2)-\text{Mo}(3)$  312.0(1),  $\text{Mo}(3)-\text{Mo}(4)$  309.2(1),  $\text{Mo}-\text{C}(\text{Cp})$  233.9(11);  $\text{P}(1)-\text{Mo}(4)-\text{Mo}(3)$  51.5(1),  $\text{Mo}(2)-\text{Mo}(4)-\text{Mo}(3)$  60.4(1),  $\text{Mo}(1)-\text{P}(1)-\text{Mo}(3)$  130.4(1); **2b**:  $\text{W}(1)-\text{P}(1)$  258.6(4),  $\text{W}(2)-\text{P}(1)$  244.2(4),  $\text{W}(3)-\text{P}(1)$  247.6(4),  $\text{W}(4)-\text{P}(1)$  242.9(4),  $\text{W}(2)-\text{W}(4)$  310.2(2),  $\text{W}(2)-\text{W}(3)$  310.5(2),  $\text{W}(3)-\text{W}(4)$  307.2(2),  $\text{W}-\text{C}(\text{Cp})$  233.7(11);  $\text{P}(1)-\text{W}(4)-\text{W}(3)$  77.6(1),  $\text{W}(2)-\text{W}(4)-\text{W}(3)$  60.3(0)



Die Bindungslängen M-CO variieren von 195.1(9) bis 199.2(9) pm für **2a** und 193(2) bis 198(2) pm für **2b**. Auch die Bindungswinkel der M-C-O-Gruppen unterscheiden sich signifikant. Die M-CO Gruppen C(6)O(6) und C(7)O(7) sind mit M-C-O-Bindungswinkeln von 165.3(8) bzw. 166.4(8)° für **2a** und 165(1) bzw. 167(1)° für **2b** am stärksten gewinkelt, während in **2a** die M-C-O-Bindungswinkel der restlichen Carbonylgruppen im Bereich von 171.6(8) bis 175.0(9)° und in **2b** von 173(2) bis 175(2) liegen. Bei der zu **2a** isoelektronischen Verbindung  $\{[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{S}\}^+$  wird für die äquatorialen Carbonylgruppen aufgrund des Mo-C-O-Bindungswinkels von 168° das Vorliegen semiverbrückender Carbonylgruppen diskutiert<sup>[5]</sup>. In **2a**, **b** sind die M-C(O)-Abstände zu den benachbarten Metallatomen zu groß [368 pm in **2a** und 364 pm in **2b** bezogen auf Carbonylgruppe C(6)O(6) und C(7)O(7)], so daß die unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel der MCO-Gruppierung als Folge sterischer Effekte und unterschiedlicher "trans-Effekte" gedeutet werden können.

Der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Metallatom M(1) liegt bei 260.4(2) pm für **2a** und 258.6(4) pm für **2b** und ist somit bedeutend länger als die Einfachbindungen innerhalb des Te-

Abb. 2. Zentrales  $\text{M}_3\text{P}$ -Fragment von **2a**, **b**; zur Verdeutlichung der räumlichen Orientierung der Carbonylgruppen wurden die Cp-Liganden an M(2)-M(4) und Carbonylgruppen an M(1) weggelassen



trahedran-Gerüsts. Das  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment sitzt annähernd senkrecht über der M<sub>3</sub>-Basis. Zwei der fünf Carbonylgruppen, welche an das Metallatom M(4) gebunden sind, bilden einen M-C-O-Winkel von etwa 180°, die restlichen drei Carbonylgruppen M-C-O-Winkel zwischen 174.2(9) und 175.4(10)° für **2a** sowie zwischen 172(2) und 177(2)° für **2b**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247) und dem *Land Baden-Württemberg* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas mit Schlenkrohr-Technik und unter Verwendung argongesättigter, absolut wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AC 300 (300 MHz). – MS: Finnigan MAT 3MA. – Elementaranalysen (C, H, P): Mikroanalytisches Labor des Organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock, nicht korrigiert.

*Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(pentacarbonylmolybdän)- $\mu_4$ -phosphor-trimolybdän(3 Mo–Mo) (**2a**) und Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -phosphor-trimolybdän(3 Mo–Mo) (**3a**): Zu einer nach Literaturvorschrift<sup>[6]</sup> hergestellten Lösung von  $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$  in Diglyme (Diethyleneglycol-dimethylether) (Ansatz 41.7 mmol) werden bei 90°C 1.2 ml  $\text{PCl}_3$  (14 mmol) gegeben. Dann wird die Reaktionslösung 3 h auf 140–150°C erwärmt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, das Reaktionsgemisch auf Kieselgel (0.05–0.2) aufgezogen und chromatographisch über eine Normaldrucksäule (Kieselgel 0.05–0.2, 40 × 5 cm) getrennt. Mit Toluol/Hexan (1:3) eluiert man zunächst eine sehr große rote Fraktion von  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ . Mit Toluol/Hexan (3:1) wird eine dunkelgrüne Fraktion eluiert, die nochmals unter den gleichen Bedingungen getrennt wird. Mit reinem Toluol wird nun sehr viel **2a** und wenig **3a** isoliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1) werden bei ca. –18°C analysenreine dunkelgrüne Kristalle von **2a** erhalten. Von **3a** konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **2a** löst sich in allen gebräuchlichen Solventien, Ausb. 2.8 g (22%, bezogen auf  $\text{PCl}_3$ ). Schmp. >300°C. – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2059 s, 1980 s, 1921 sh, 1889 sh, 1873 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  =*

5.21 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). – Molmasse 918 (FD-MS, Chloroformlösung). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{P}$  (918.0): ber. C 33.12, H 1.66, P 3.23; gef. C 33.35, H 1.81, P 3.43.

*Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -phosphor-trimolybdän-(3 Mo–Mo) (3a):* Eine Lösung von 2.8 g (3.1 mmol) 2a in 20 ml Toluol wird mit 0.78 g (3.1 mmol)  $\text{PPh}_3$  versetzt. Nach ca. 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, anschließend das Reaktionsgemisch auf Kieselgel (0.05–0.2) aufgezogen und auf eine Normaldrucksäule [Kieselgel 0.05–0.2, 40 × 5 cm, Toluol/Hexan (1:3)] gegeben. Mit Toluol/Hexan (1:1) erhält man eine grüne Fraktion von 3a. Das postulierte  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  konnte nicht nachgewiesen werden. 3a löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan werden grüne Kristalle erhalten, Ausb. 2.0 g (71%), Schmp. 280°C. – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1976$  m, 1934 vs, 1899 vs, 1879 m, 1865 sh, 1846 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = 5.09$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). – Molmasse 682 (FD-MS, Chloroformlösung). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_6\text{P}$  (682.0): ber. C 35.63, H 2.21, P 4.28; gef. C 35.63, H 2.21, P 4.28.

*Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(pentacarbonylwolfram)- $\mu_4$ -phosphor-triwolfam(3W–W) (2b) und Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -phosphor-triwolfam(3W–W) (3b):* Die Synthese von 2b und 3b erfolgte analog zu 2a und 3a. Ansatz 2b: 41.7 mmol  $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ , 1.2 ml (14 mmol)  $\text{PCl}_3$ , Ansatz 3b: 2.8 g (2.2 mmol) 2b, 0.78 g (3.05 mmol)  $\text{PPh}_3$ . 2b: Dunkelgrüne Kristalle, Ausb. 1.5 g (8.4%, bezogen auf  $\text{PCl}_3$ ), Schmp. 270°C. – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2061$  s, 1982 s, 1920 sh, 1882 sh, 1807 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = 5.25$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). – Molmasse 1269 (FD-MS, Chloroformlösung). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_{11}\text{PW}_4$  (1269.6): ber. C 24.57, H 1.18; gef. C 23.93, H 1.33.

3b: Grüne Kristalle, Ausb. 1.0 g (67%), Schmp. 256°C. – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1972$  s, 1927 vs, 1892 vs. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = 5.11$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). – Molmasse 946 (FD-MS, Chloroformlösung). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{PW}_3$  (945.7): ber. C 26.27, H 1.61, P 3.27; gef. C 26.71, H 1.72, P 3.14.

*Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Mo}_4\text{O}_1\text{P}_1$  (2a):* Dunkelbraun-schwarzer Kristall ( $0.4 \times 0.4 \times 0.5$  mm), monoklin,  $C_{2h}^5\text{-P}2_1/n$ ,  $a = 959.6(5)$ ,  $b = 1798(1)$ ,  $c = 1676.9(7)$  pm,  $\beta = 91.27(4)$ °,  $V = 2892.6$

$10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ , empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 1.33$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1320$ ,  $d_t = 1.33$  gm $^{-3}$ , Syntex R3<sup>[7]</sup>, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $h(0/12)$ ,  $k(0/22)$ ,  $l(-20/20)$ ,

$3.0 \leq 2\Theta \leq 50$ °, 5645 gemessene Reflexe, davon 4730 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe der SHELXTL-Option HFIX<sup>[8]</sup> fixiert,  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.053$ , Restelektronendichte 1.66/–0.96 e/Å $^3$ , shift/esd = 0.01, Goof = 5.24. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXL PLUS<sup>[8]</sup>, die Atomformfaktoren wurden den International Tables<sup>[9]</sup> entnommen.

*Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{W}_4\text{O}_{11}\text{P}$  (2b):* Dunkelroter Kristall ( $0.11 \times 0.15 \times 0.92$  mm), monoklin,  $C_{2h}^5\text{-P}2_1/n$ ,  $a = 953.4(5)$ ,  $b = 1798.6(9)$ ,  $c = 1670.7(8)$  pm,  $\beta = 91.07(3)$ °,  $V = 2864.4 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ , empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 16.48$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 2280$ ,  $d_t = 2.94$  gm $^{-3}$ , Siemens-STOE AED2, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $h(-12/12)$ ,  $k(0/24)$ ,  $l(0/22)$ ,  $3.0 \leq 2\Theta \leq 57$ °, 7677 gemessene Reflexe, davon 4213 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ , Strukturlösung und Verfeinerung wie bei 2a,  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.034$ , Restelektronendichte 1.46/–1.78 e/Å $^3$ , shift/esd = 0.02, Goof = 1.79.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Leopoldshafen-Eggenstein, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58666, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [1] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9–C12.
- [2] M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 159–171.
- [3] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 905–924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 924.
- [4] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, J. Wiley & Sons, New York, 1982.
- [5] M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 998.
- [6] K. Endrisch, Dissertation, Universität Heidelberg, 1980.
- [7] Meßprogramm Version 1, Syntex Analytical Instruments, 1974.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Release 3.4, 1989, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [9] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.

[200/94]