

Cäsium-Fluor-Vierringe als Strukturmotiv in Cäsium-Triorganofluorometallaten der Gruppe 13[☆]

Bert Werner und Bernhard Neumüller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Received November 17, 1995

Key Words: Aluminium compounds / Gallium compounds / Indium compounds / Trimethylfluoro metalates

Cesium-Fluorine Four-Membered Rings as Structural Motive in Cesium Triorganofluoro Metalates of Group 13

The reactions of AlMe_3 , GaMe_3 , and InMe_3 with CsF in acetonitrile furnish the corresponding trimethylfluoro metalates $\text{Cs}[\text{Me}_3\text{MF}]$ (**1**: $\text{M} = \text{Al}$, **2**: $\text{M} = \text{Ga}$, **3**: $\text{M} = \text{In}$). The salt-like compounds **1–3** were characterized by NMR, IR, and MS techniques as well as by X-ray structure analysis. Cs_2F_2 four-membered rings are the structure-dominating units in all

three compounds. Compound **1** consists of puckered layers of weakly associated Cs_2F_2 rings parallel to (100), while the four-membered rings in **2** form infinite ladder-type chains. The Cs–F rings in **3** build up a heterocubane with a Cs_4F_4 core by ring stacking.

Triorganofluoroalanate sind zum erstenmal von K. Ziegler und Mitarbeitern synthetisiert worden^[1–3]. Entsprechende Derivate der höheren Homologen Gallium^[4–7] und Indium^[8] folgten in den Jahren darauf. Von Thallium sind unseres Wissens keine Vertreter der Substanzklasse bekannt. Das Interesse an Organofluorometallaten reicht von der Möglichkeit der Stabilisierung und Lagerung von Metallanen durch Salzbildung^[9] bis zum Einsatz von Salzen des Typs $\text{M}'[\text{R}_3\text{AlF}]$ ($\text{M}' = \text{Alkalimetall}$) zur Speicherung von überschüssiger Niedertemperaturwärme^[10].

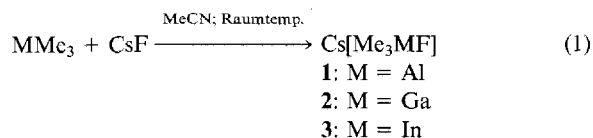
Trotz der 35 Jahre, seit der die Substanzklasse bekannt ist, blieb deren Charakterisierung teilweise äußerst dürftig. Strukturelle Einzelheiten sind unbekannt. Ein auf schwingungsspektroskopischen Daten basierender Strukturvorschlag wurde für $\text{K}[\text{R}_3\text{GaF}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)^[7] angegeben. Die eindimensional unendliche Anordnung der Metallateinheiten war dabei an die aus Strukturuntersuchungen bekannten linearen Anionen $[\text{R}_3\text{AlFAIR}_3]^-$ ($\text{R} = \text{Me}$ ^[11], Et ^[12]) angelehnt.

Für Triorganofluorometallate des Typs $[\text{NR}_4][\text{R}_3\text{MF}]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)^[5,6,8] sind, obwohl auch hier keine strukturellen Daten vorliegen, eine verzerrt tetraedrische Koordination des Zentralmetalls bei schwachen Kationen-Anionen-Wechselwirkungen anzunehmen. Dagegen sollte die Gegenwart eines Alkalimetallkations einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Struktur des Salzes nehmen^[13].

Synthese und Eigenschaften von $\text{Cs}[\text{Me}_3\text{MF}]$ [**1**: $\text{M} = \text{Al}$ (**1**), **2**), **3**)]

Die Synthese der Salze $\text{M}'[\text{R}_3\text{MF}]$ erfolgt durch Reaktion der Edukte $\text{M}'\text{F}$ und MR_3 bei Temperaturen von 100–120 °C, wobei häufig auf ein Solvens verzichtet werden kann^[1,2,4,7]. Wir entschieden uns für den Einsatz von CsF als Fluorid-Donor, da wir schon bei der Synthese der Verbindungen $[(i\text{Pr}_2\text{InF})_5(\text{CsF} \cdot 2 \text{ MeCN})]^{[14]}$, $\text{Cs}[(\text{PhCH}_2)_2-$

$\text{GaF}_2]^{[15]}$ und $\text{Cs}[\text{MesGaF}_3]^{[16]}$ die strukturbestimmenden Cs–F -Kontakte nachweisen konnten. Daneben hat CsF in der Reihe der Alkalimetallfluoride das höchste Fluoridierungspotential und die höchste Komplexbildungsenergie^[1]. Die Umsetzungen von CsF mit den Metallanen MMe_3 wurden bei Raumtemperatur in Acetonitril durchgeführt [Gleichung (1)].



Bei **1–3** handelt es sich um äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche farblose Feststoffe, die sich gut in Acetonitril lösen. Aus den ^{19}F -NMR-Spektren kann aufgrund der Hochfeldsignale bei $\delta = -148.2$ ($W_{1/2} = 581 \text{ Hz}$, **1**), -152.3 ($W_{1/2} = 51 \text{ Hz}$, **2**) und -171.3 ($W_{1/2} = 118 \text{ Hz}$, **3**) auf das Vorliegen von Spezies $[\text{Cs}(\text{MeCN})_n][\text{Me}_3\text{MF}]$ geschlossen werden. Vergleichbare chemische Verschiebungen wurden schon früher beobachtet^[14–18]; sie stehen im Einklang mit dem zunehmenden ionischen Charakter der M–F -Bindung in der Reihe Al bis In . Eine $^3J(\text{FH})$ - bzw. $^2J(\text{CF})$ -Kopplung von 3.35 bzw. 15 Hz konnte nur bei **1** festgestellt werden. Die ^{27}Al -NMR-Resonanz bei $\delta = 151.6$ [$W_{1/2} = 337 \text{ Hz}$, $^1J(\text{AlF}) = 119 \text{ Hz}$] ist typisch für vierfach koordinierte Triorganoaluminium-Verbindungen^[3,19].

Aufgrund der niedrigen Koordinationszahl der Cäsium- und Fluorzentren sind relativ hohe Wellenzahlen für die Cs–F -Ringschwingungen zu erwarten. Gefunden werden 238 (**1**), 215 (**2**) und 165, 179, 197 cm^{-1} (**3**, für ideale T_d -Symmetrie wäre nur eine IR-aktive Schwingung der Rasse F_2 zu erwarten^[20]). Die mittels Matrixisolationstechnik isolierten Monomeren bzw. Dimeren des CsF zeigen IR-Banden bei 313 bzw. 251, 205 und 76 cm^{-1} ^[21]. Wir ordnen den

M–F-Valenzschwingungen die Absorptionen bei 718 (1), 403 (2) und 333 cm⁻¹ (3) zu, die alle in dem zu erwartenden Bereich liegen^[14,15,22]. Die MC₃-Stretschwingungen verursachen Absorptionen bei 612 bzw. 590 cm⁻¹ (1), bei 540 bzw. 527 cm⁻¹ (2) und bei 478 bzw. 450 cm⁻¹ (3). Damit sind die Werte denen der entsprechenden Ionen [Me₃MCl]⁻ sehr ähnlich^[23].

Die EI-Massenspektren von 1–3 (70 eV) zeigen nur für 1 [*m/z*: 207, (CsFAlMe₂ – 2H)⁺] und 3 [*m/z*: 281, (CsFInMe)⁺] Fragmente, bei denen sowohl Cs als auch das Metall der 13. Gruppe auftritt.

Kristallstrukturanalysen von 1–3

Die kristallographischen Daten von 1–3 sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 2 zeigt ausgewählte Bindungsparameter von 1–3.

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindungen 1–3

	1	2	3
Empirische Formel	C ₆ H ₁₈ Al ₂ Cs ₂ F ₂	C ₆ H ₁₈ Cs ₂ F ₂ Ga ₂	C ₁₂ H ₃₆ Cs ₄ F ₄ In ₄
Formelgewicht	447.98	533.46	1247.32
Kristalldimensionen [nm]	0.4x0.5x0.45	0.51x0.13x0.43	0.4x0.4x0.55
Meßtemperatur [K]	223	223	223
a [pm]	888.2(2)	916.8(1)	1324.1(2)
b [pm]	839.1(1)	1852.3(2)	
c [pm]	987.0(1)	939.3(3)	1679.6(4)
β [°]	103.44(1)	95.72(1)	
V [pm ³ ·10 ⁶]	715.5(2)	1587.2(6)	2650.2(8)
Raumgruppe [38]	monoklin, P ₂ ₁ /c	monoklin, P ₂ ₁ /c	R3
Z	2	4	3
ρ _{ront.} [g/cm ³]	2.08	2.233	2.437
Absorptionskorrektur	empirisch	keine	empirisch
μ [cm ⁻¹]	52.0	79.0	69.2
2θ-Meßbereich [°]	4 – 50	4 – 50	4 – 50
gemessene Reflexe	1804	3690	1864
unabhängige Reflexe	1256	2786	1111
Meßwerte mit F ₀ > 4σ(F ₀)	1147	1999	1105
Scanmodus		ω-scan	
Scanbreite [°]	1.2	1.2	1.0
Strukturlösung	Direkte Methoden	Patterson Methode	Patterson Methode
Strukturverfeinerung		SHELXL-93 [39]	
R ₁	0.0309	0.0299	0.0208
wR ₂ [a]	0.0828	0.0663	0.0540
Gewichtsfaktor a	0.0388 [b]	0.0308	0.029 [c]
Maximale Restelektronendichte [e/pm ³ ·10 ⁶]	0.92	0.60	0.52

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P) + b \cdot P]$, $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$.
 – [b] $b = 2.53$. – [c] $b = 14.28$.

1–3 kristallisieren lösungsmittelfrei aus Et₂O bei 5 °C. Gemeinsam ist allen drei Verbindungen das strukturdominierende Element des Cs–F-Vierlings. Die weitere Verknüpfung der Cs–F-Vierlinge ist aber gänzlich verschieden. 1 bildet zentrosymmetrische Vierlinge (Abb. 1), welche durch lange Cs–F-Kontakte von 361.2(3) pm verbunden sind, so daß gewellte Schichten (Abb. 2) parallel (100) aufgebaut werden (Abb. 3).

Eine gewellte unendliche Leiterstruktur entlang [100] ist das Resultat der Anlagerung der zentrosymmetrischen Cs₂F₂-Baueinheiten in 2, wobei zusätzliche, leicht verzerrte Cs–F-Vierlinge ausgebildet werden (Abb. 4). Die Knickwinkel zwischen zwei Maschen betragen 122° (Cs1/F1/Cs1a/F1a//Cs1/F1a/Cs2a/F2) bzw. 128° (Cs2/F2/Cs2a/F2a//Cs1/F1a/Cs2a/F2).

Eine ungewöhnliche, für Fluorometallate der Gruppe 13 noch nicht beobachtete Anordnung der Cs₂F₂-Ringe zeigt 3. Hier wird ein Cs–F-Heterocuban mit C₃-Symmetrie geformt, das auch als mit InMe₃-Gruppen stabilisierter Ausschnitt aus der CsF-Struktur verstanden werden kann (Abb. 5). Die isovalenzelektronische Verbindung KOSiMe₃

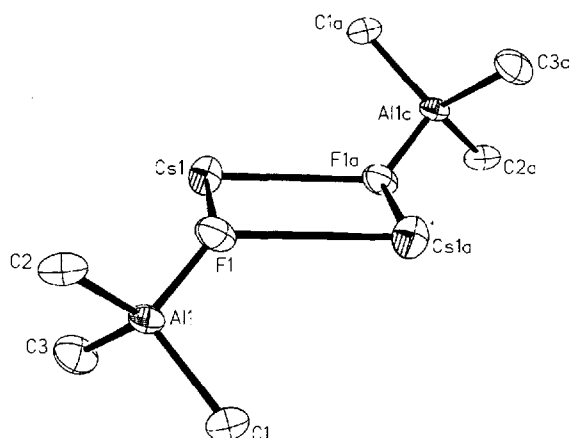
Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in 1–3

1			
Cs1–F1	308.7(3)	F1–Cs1–F1a	92.49(9)
Cs1–F1a	308.1(3)	F1–Cs1–F1b	103.73(7)
Cs1–F1b	361.2(3)	F1a–Cs1–F1b	95.65(8)
Al1–F1	173.8(4)	Cs1–F1–Cs1a	87.51(9)
Al1–C1	199.4(6)	Cs1–F1–Cs1b	113.05(9)
Al1–C2	197.7(6)	Cs1a–F1–Cs1b	102.12(9)
Al1–C3	198.6(6)	Cs1–F1–Al1	121.6(2)
		Al1–F1–Cs1a	128.1(2)
		F1–Al1–C	107.4[a]
2			
Cs1–F1	302.7(4)	F1–Cs1–F2	113.2(1)
Cs1–F2	298.0(3)	F1–Cs1–F1a	76.41(9)
Cs1–F1a	286.8(3)	F2–Cs1–F1a	78.3(1)
Cs2–F1b	299.7(4)	F2–Cs2–F1b	118.19(9)
Cs2–F2	299.0(4)	F1b–Cs2–F2a	77.21(9)
Cs2–F2a	292.4(3)	F2–Cs2–F2a	76.20(9)
Ga1–F1	192.2(3)	Cs1a–F1a–Cs2a	123.0(1)
Ga2–F2	191.9(3)	Cs1a–F1–Ga1	99.9(1)
Ga1–C	198.9[a]	Cs1–F1a–Cs1a	103.6(1)
Cs2a–F1a–Ga1a	103.4(1)	Cs2–F2–Cs2a	103.8(1)
Cs1–F1a–Cs2a	101.7(1)	Ga2–F2–Cs1	104.2(1)
Ga1–F1–Cs1a	127.8(2)	Ga2–F2–Cs2	113.1(1)
Cs2a–F2–Ga2	106.6(1)	Cs1–F2–Cs2a	100.8(1)
Cs1–F2–Cs2	128.4(1)	F–Ga–C	102.8[a]
		C–Ga–C	115.3[a]
3			
Cs1–F1	291.4(5)	F1–Cs1–F2	82.8(2)
Cs1–F2	297.0(6)	F1–Cs1–F2b	83.7(2)
Cs1–F2b	291.8(7)	F2–Cs1–F2b	81.3(2)
Cs2–F2	294.0(6)	F2–Cs2–F2a	81.4(2)
In1–F1	214.8(9)	Cs1–F1–In1	120.2(2)
In2–F2	214.9(6)	Cs1–F1–Cs1a	96.9(2)
In–C	218[a]	Cs1–F2–Cs2	97.6(1)
Cs1–F2–In2	98.9(2)	In2–F2–Cs1a	144.1(2)
Cs1–F2–Cs1a	95.6(2)	F–In–C	102.5[a]
Cs2–F2–In2	111.4(2)	C–In–C	115.5[a]
Cs2–F2–Cs1a	98.8(2)		

[a] Mittelwert.

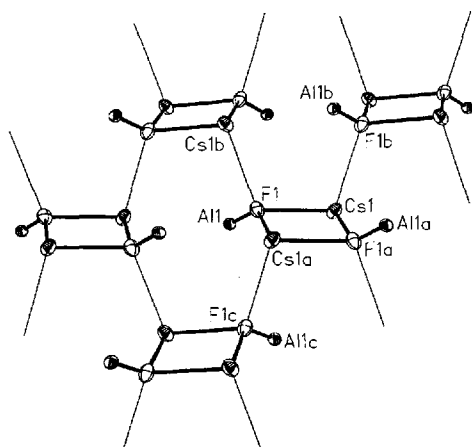
kristallisiert ebenfalls als Heterocuban^[24]. In 3 ist der Würfel so verzerrt, daß Cs₂F₂-Ringe mit *Butterfly*-Struktur entstehen (Knickwinkel mit Achse F1...F2a: 169°). In allen Fällen separieren die MMe₃-Einheiten die Cs–F-Gebilde – Schicht, Kette oder Heterocuban – und verhindern eine weitere Aggregation. Dabei treten Cs...C-Kontakte auf (1: 360, 2: 372, 3: 372 pm; Mittelwerte), die deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 417 pm sind. Die Werte im vergleichbaren Cs[InMe₄] sind ca. 20 pm kürzer^[25]. Der Grund liegt im Bestreben der Cs-Zentren, die für ein großes Kation niedrige Koordinationszahl von 3 zu vergrößern. Interessant ist die Beziehung zwischen den Cs–F-Abständen verglichen mit den M–F-Bindungslängen. Die M–F-Bindungen verlängern sich naturgemäß von Aluminium nach Indium (1: 173.8(4); 2: 192, Mittelwert; 3: 215 pm, Mittelwert). Der Wert in 1 ist größer als die mittels Gasphasenelektronenbeugung bestimmte Al–F-Bindungslänge von 163(1) pm in AlF₃^[26] aber signifikant kürzer als

Abb. 1. Molekülstruktur eines Vierringmoleküls von **1** im Kristall (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit)



die Al–F-Abstände, an denen μ_2 -verbrückende F-Atome beteiligt sind (Mittelwert 181 pm^[11,12,27–29]). Die Ga–F- und In–F-Mittelwerte passen gut zu den 194.7(2) pm im [Mes₂GaF]₂ · THF^[30] bzw. zu den 212 pm (Mittelwert) im [Mes₂InF]₃^[31]. Auf der anderen Seite geht mit der Verlängerung der M–F-Bindungslängen eine Verkürzung der Cs–F-Abstände einher. Die Mittelwerte betragen in **1** 309, in **2** 296 und in **3** 294 pm; im kristallinen CsF wurden 300.5 pm gemessen^[32]. Eine Erklärung kann einerseits der abnehmende Elektronenzug der Lewis-sauren Metallzentren (Al, Ga, In) und die damit vermehrt für Cs–F-Wechselwirkungen zur Verfügung stehende negative Ladung liefern. Andererseits nimmt auch der durch die Zunahme der M–F- und M–C-Bindungslängen vorhandene Raumanpruch der MMe₃-Gruppen ab, so daß sich die Cs- und F-Zentren nähern können.

Abb. 2. Verknüpfung der Vierringmoleküle von **1** zu gewellten Schichten parallel (100); aus Gründen der Übersicht wurde auf die C-Atome verzichtet



Als Fazit können die Strukturen von **1–3** so beschrieben werden, daß optimale interionische Wechselwirkungen im Zentrum der Komplexe ausgebildet werden, wobei die Modulation der Vierringe zur entsprechenden dreidimensionalen Anordnung von den M–F-, M–C- und Cs–C-Abständen bestimmt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung. Dem Arbeitskreis Prof. Dr. J. Lorberth sind wir für Chemikalienspenden dankbar.

Experimenteller Teil

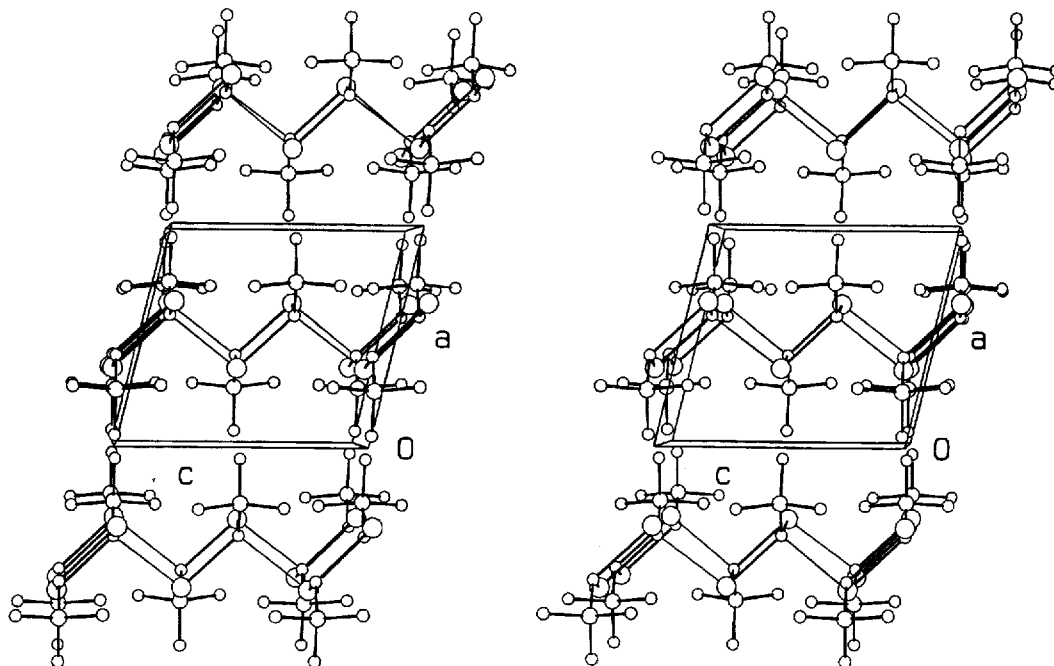
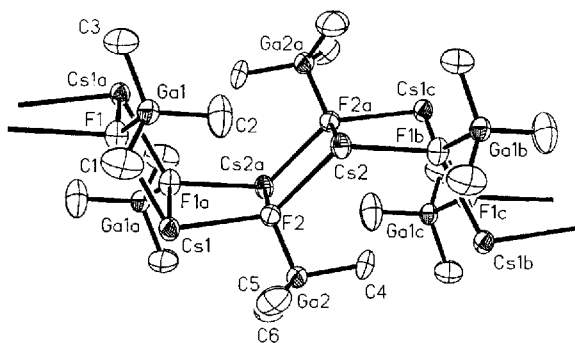
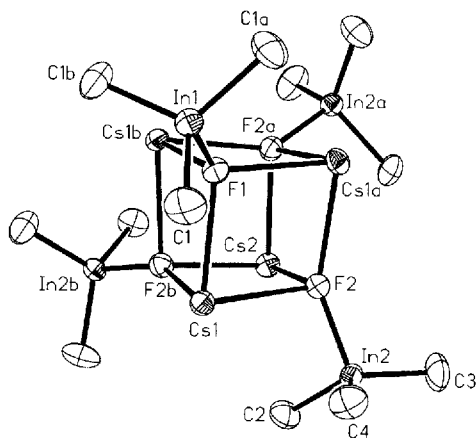
¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ²⁷Al-NMR: Bruker AC-300 (¹H: 300.134; ¹³C: 75.469; ¹⁹F: 282.409; ²⁷Al: 104.263 MHz). – IR: Bruker IFS-88 (CsI- und Polyethylen-Scheiben). – Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi; alle Proben wurden unter Argon in Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen; die Werte sind unkorrigiert). – EI-MS: Varian CH7a. – Röntgenstrukturanalysen^[33]: Zur Sammlung der Reflexintensitäten wurde ein Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens verwendet (Mo-K α -Strahlung mit Graphitmonochromator). Die Berechnung der Bindungslängen und -winkel, sowie von U_{eq} und Zeichnung der Molekül- und Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe der Programme PLATON^[34], ORTEP^[35] und SHELXTL-Plus^[36]. Die Strukturlösung wurde mit Hilfe des Programmes SHELXTL-Plus durchgeführt. Die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. Die absolute Struktur von **3** wurde bestimmt und der Flack-Parameter zu 0.01(1) verfeinert. Ein Modell in der zentrosymmetrischen Raumgruppe R $\bar{3}$ ist nicht mit der Geometrie und der Packung von **3** vereinbar. – Alle Geräte wurden unter Evakuieren ausgeheizt. Der Druckausgleich erfolgte mit Reinst-Argon. Zur Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurden gängige Methoden angewendet^[37].

Generelle Vorschrift: Eine Lösung von MMe₃ in 40 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur mit CsF versetzt. Die entstehende Suspension wird 48 h gerührt und die dann braune Reaktionsmischung heiß filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der feste Rückstand aus Et₂O umkristallisiert. **1–3** fallen als farblose Kristalle an.

Darstellung von Cs[Me₃AlF] (1): 1.32 g (18.31 mmol) AlMe₃, 2.86 g (18.83 mmol) CsF, Ausb. 3.36 g (82%), Schmp. 136 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = –1.23 [d, ³J(FH) = 3.35 Hz, CH₃]. – ¹³C-NMR ([D₈]THF, TMS ext., –50 °C): δ = –6.2 [d, ²J(CF) = 15 Hz, $W_{1/2}$ = 63 Hz, CH₃]. – ¹⁹F-NMR (CD₃CN, CFCl₃ ext.): δ = –148.2 ($W_{1/2}$ = 581 Hz). – ²⁷Al-NMR (CD₃CN, [Al(H₂O)₆]³⁺ ext.): δ = 151.6 ($W_{1/2}$ = 337 Hz, ¹J(AlF) = 119 Hz). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 1262 vw, 1160 vs, 1092 vs, 718 vs, 612 vs, 590 vs, 509 vw, 436 w, 401 w, 238 m. – EI-MS (70 eV); m/z (%): 207 (4) [(CsFAIME₂ – 2H)⁺], 133 (21) [Cs⁺], 57 (47) [(AlME₂)⁺]. – C₃H₉AlCsF (224.00): ber. C 16.09, H 4.05, F 8.48, Cs 59.33, Al 12.05; gef. C 15.77, H 4.05, F 8.12, Cs 59.51, Al 11.95.

Darstellung von Cs[Me₃GaF] (2): 3.5 g (30.48 mmol) GaMe₃, 5.79 g (38.11 mmol) CsF, Ausb. 7.04 g (87%), Schmp. 214 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = –0.73 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = –3.8 (s, CH₃). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN, CFCl₃ ext.): δ = –152.3 ($W_{1/2}$ = 51 Hz). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 1182 vs, 735 vs, 666 m, 581 w, 540 vs, 527 m, 477 w, 403 vs, 215 s, 175 m. – EI-MS (70 eV); m/z (%): 99 (100) [(GaMe₂)⁺], 84 (13) [(GaMe)⁺], 69 (26) [Ga⁺]. – C₃H₉GaCsF (266.74): ber. C 13.51, H 3.40, F 7.10, Cs 49.83; gef. C 13.84, H 3.32, F 7.17, Cs 49.16.

Darstellung von Cs[Me₃InF] (3): 2.46 g (15.38 mmol) InMe₃, 2.5 g (16.46 mmol) CsF, Ausb. 4.26 g (89%), Schmp. 158 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = –0.73 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = –7.1 (s, CH₃). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN, CFCl₃ ext.): δ = –171.3 ($W_{1/2}$ = 118 Hz). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$

Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **1** (ORTEP); die Stapelung der Schichten erfolgt entlang [100]Abb. 4. Darstellung eines Ausschnittes der gewellten polymeren Ketten von **2** im KristallAbb. 5. Darstellung eines Moleküls von **3**

$[\text{cm}^{-1}] = 1136 \text{ s}, 1106 \text{ s}, 1019 \text{ w}, 961 \text{ w}, 724 \text{ vs}, 478 \text{ vs}, 450 \text{ vs}, 401 \text{ s}, 333 \text{ m}, 197 \text{ m}, 179 \text{ m}, 165 \text{ m}, 133 \text{ m}.$ – EI-MS (70 eV); m/z (%): 281 (20) $[(\text{CsFInMe})^+]$, 145 (100) $[(\text{InMe}_2)^+]$, 133 (74) $[\text{Cs}^+]$, 115

(49) $[\text{In}^+]$. – $\text{C}_3\text{H}_3\text{CsFIn}$ (311.83); ber. C 11.56, H 2.91, F 6.10, Cs 42.62; gef. C 11.28, H 2.93, F 6.21, Cs 43.08.

* Herrn Prof. Dr. Ekkehard Fluck zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 33.
- [2] F. W. Frey, Jr., P. Kobetz, G. C. Robinson, T. O. Sistrunk, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2950.
- [3] J. P. Bastide, J. El Hajri, P. Claudy, A. El Hajbi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1995**, 25, 1037.
- [4] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3605.
- [5] R. Dötzer, *Chem.-Ing. Tech.* **1964**, 36, 613.
- [6] Siemens-Schuckertwerke AG (R. Dötzer), Ger. 1,200,817 (1965); *Chem. Abstr.* **1965**, 63, 15896d.
- [7] I. L. Wilson, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 67, 229.
- [8] Siemens-Schuckertwerke AG, Fr. 1,461,819 (1966); *Chem. Abstr.* **1967**, 67, 17386m.
- [9] K. Ziegler, Brit. 779,873 (1957); *Chem. Abstr.* **1957**, 51, 17981b.
- [10] Siemens AG (R. Dötzer), Ger. Offen. DE 3,918,088 (1990), *Chem. Abstr.* **1991**, 114, 232087j.
- [11] J. L. Atwood, W. R. Newberry III, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 15.
- [12] G. Natta, G. Allegra, G. Perego, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 5033; G. Allegra, G. Perego, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 185.
- [13] K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, 32, 3777.
- [14] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 718.
- [15] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1579.
- [16] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1897.
- [17] H. E. Swift, J. F. Itzel, Jr., *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2048 und dort zit. Lit.
- [18] J. J. Harrison, D. L. Beach, D. C. Young, K. S. Seshadri, J. D. Nelligan, *Organometallics* **1987**, 6, 343.
- [19] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**.
- [20] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [21] T. P. Martin, H. Schaber, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 4299.
- [22] J. Weidlein, V. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 9.
- [23] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**.
- [24] F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 1283.
- [25] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 17.

- [26] P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. L. Lasorin, *Kristallografiya* **1959**, 4, 186.
- [27] G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 77.
- [28] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 967.
- [29] S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 919.
- [30] B. Neumüller, F. Gahmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1701.
- [31] T. Kräuter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 597.
- [32] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. ed., Oxford Science Publication, Oxford, **1990**.
- [33] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59198, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [34] A. L. Spek, *PLATON-94*, Utrecht, **1994**.
- [35] C. K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, **1965**.
- [36] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (Wisconsin), **1989**.
- [37] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [38] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**.
- [39] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, **1993**.

[95187]