

## Die Kristallstruktur von p-Tolylbis(diethyldithiocarbamato)-thallium(III) und Phenylbis(methylxanthogenato)bismut(III)

Von CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** Die Kristallstruktur von  $4\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-Tl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 11,973(3)$  Å,  $b = 10,692(3)$  Å,  $c = 19,232(4)$  Å,  $\beta = 114,02(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Bi}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 6,395(2)$  Å,  $b = 24,684(8)$  Å,  $c = 9,732(3)$  Å,  $\beta = 101,38(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) konnte aus Röntgendiffraktometerdaten von Einkristallen ermittelt werden. Die interatomaren Abstände zeigen daß, die Koordination von Dithiocarbamat und Xanthogenat an die Metallatome wie schon vermutet stark asymmetrisch zweizählig und ausschließlich über Schwefel erfolgt. Die Koordinationsunterschiede zwischen Bismut und Thallium ergeben ein deutliches Indiz für die „stereochemische Aktivität“ des freien Elektronenpaares am Bismutatome.

### Crystal Structure of p-Tolylbis(diethyldithiocarbamato)thallium(III) and Phenylbis(methylxanthogenato)bismut(III)

**Abstract.** The crystal structure of  $4\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-Tl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 11.973(3)$ ,  $b = 10.692(3)$ ,  $c = 19.232(4)$  Å,  $\beta = 114.02(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Bi}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 6.395(2)$ ,  $b = 24.684(8)$ ,  $c = 9.732(3)$  Å,  $\beta = 101.38(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) was solved from X-ray diffraction data of single crystals. From the interatomic distances follows that the dithiocarbamate and xanthogenate ligands coordinate asymmetrically bidentate to the metal as presumed and exclusively through the sulfur atoms. Differences in the coordination sphere of bismut and thallium give evidence for a „stereochemically active lone pair“ on the bismut atom.

### 1. Einleitung

Liganden wie Carboxylat, Xanthogenat und Dithiocarbamat sind potentielle Chelatbildner. Sie treten auch in Verbindung mit schweren Hauptgruppenelementen als solche auf, jedoch ist die Tendenz zur symmetrisch-zweizähligen Bindung vom Zentralatom und offenbar auch von anderen schon vorhandenen Substituenten daran abhängig. In der Mehrzahl der Fälle kommt es zu stark asymmetrischer Koordination, obwohl man auch – besonders bei den schweren IIIa-Elementen – Beispiele symmetrischer Bindung findet, die einen weitgehenden Ladungsausgleich innerhalb des Chelatringes signalisiert [2–9].

Die Zentralatome erreichen durch die mehrfache Koordination dieser Gruppe höhere Koordinationszahlen als es ihrem „normalen“ Valenzzustand in kovalenten

Verbindungen entspricht. Bei mehreren derartigen Verbindungen mit solchen Liganden (COUCOUVANIS [1] gibt eine Übersicht über die bis 1977 bekannten Thiolatkomplexe) wurde zunächst auf Grund spektroskopischer Daten [10–12] oder wegen ihrer besonderen Stabilität [13] auf eine gewisse Chelatisierung geschlossen. Eine Sicherung dieser Befunde über Röntgenstrukturanalysen ist bei Organothallium- und -bismutverbindungen bisher jedoch nur in wenigen Fällen erfolgt.

In diesem Zusammenhang schien die Kristallstruktur der im Titel genannten Verbindungen interessant, vor allem auch deshalb, weil sich die Zentralatome durch ein freies Elektronenpaar bzw. eine Elektronenlücke in der Valenzschale unterscheiden. Über die Synthese und Charakterisierung der Substanzen wurde bereits berichtet [12, 13].

## 2. Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung

a) Phenylbis(methylxanthogenato)bismut(III). Tab. 1 gibt eine Übersicht über Daten, die bei der Untersuchung eines ausgewählten Einkristalls der Verbindung erhalten wurden.

Polaroid-Aufnahmen zur Orientierung und eine kleinste-Quadrate-Rechnung mit 20 zentrierten Reflexen ( $26^\circ < 2\theta < 27^\circ$ ) führten zu den angegebenen Zellkonstanten. Auf Grund der regelmäßigen Auslöschung von Reflexen  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  ergab sich die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Da  $\psi$ -Abtastungen mehrerer Reflexe erhebliche Absorptionseffekte erkennen ließen, wurden die gemessenen Intensitäten auf der Basis von 11  $\psi$ -Kurven korrigiert. Reflexe mit  $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$  wurden als beobachtet klassifiziert.

Nachdem die Lageparameter des Bismutatoms einer Pattersonsynthese zu entnehmen waren, konnten die Positionen der übrigen Atome über Fourier- und Differenzfouriersynthesen festgelegt

Tabelle 1 Daten der Strukturbestimmung

Summenformel	$\text{TlS}_4\text{N}_2\text{C}_{17}\text{H}_{27}$	$\text{BiS}_4\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}$
Kristallabmessungen [mm]	Kugel $\varnothing$ 0,4	0,15 · 0,25 · 0,30
Raumgruppe	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )
a [Å]	11,973(3)	6,395(2)
b [Å]	10,692(3)	24,684(8)
c [Å]	19,232(4)	9,732(3)r
$\beta$	114,02(2)°	101,38(3)°
Röntgen. Dichte [mg/mm <sup>3</sup> ]	1,75	2,21
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo}}$ [mm <sup>-1</sup> ]	7,59	11,65
Vermessener Bereich $2\theta$	5–40°	5–45°
Anzahl gemessener Reflexe	2391	2310
davon symmetrieunabhängig	2101	1969
davon beobachtet ( $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ )	1869	1811
R-Wert für alle beob. Reflexe	0,037 ( $R_w = 0,042$ )	0,038 ( $R_w = 0,042$ )
R-Wert für alle Reflexe	0,048 ( $R_w = 0,049$ )	0,046 ( $R_w = 0,046$ )
Anzahl der Variablen	122	94

Diffraktometer: Syntex-P2<sub>1</sub>, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0,71069$  Å,  $\omega$ -Abtastung,  $\Delta\omega = 1^\circ$ , T = etwa 295 K

werden. Wasserstoffatome blieben im Modell unberücksichtigt. Als Ergebnis einer Verfeinerung nach der kleinsten-Quadrate-Methode wurden die in Tab. 2 angegebenen Strukturparameter erhalten. Tab. 4 enthält eine Auswahl der resultierenden interatomaren Abstände und Bindungswinkel. Mit Ausnahme zweier Maxima in Höhe von 1,7 bzw. 1,3 e/Å<sup>3</sup> in enger Nachbarschaft zum Bismutatome, die wahrscheinlich auf Mängel der Absorptionskorrektur zurückzuführen sind, enthielt eine Karte der Restelektronendichte nur Konturen < 1,0 e/Å<sup>3</sup>.

b) p-Tolylbis(diethylthiocarbamato)thallium(III). Die Strukturauflösung dieser Verbindung erfolgte ähnlich wie vorstehend beschrieben, mit dem Unterschied, daß ein kugelförmig geschliffener Einkristall von etwa 0,4 mm  $\varnothing$  vermessen wurde, um Absorptionsfehler gering zu halten.

Die in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten sind das Ergebnis einer auf 14 zentrierten Reflexen ( $25^\circ < 2\theta < 28^\circ$ ) basierenden kleinsten-Quadrate-Rechnung. Die systematische Auslöschung von Reflexen führte ebenfalls zu der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Auch hier wurde das über Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen erarbeitete Strukturmodell anschließend nach dem kleinsten-Quadrate-Verfahren verfeinert. Tab. 3 enthält die berechneten Strukturparameter, und eine Auswahl der resultierenden Abstände und Winkel ist in Tab. 4 aufgeführt. Die abschließend berechnete Restelektronendichte enthielt keine Hinweise auf Unstimmigkeiten und nur Maxima < 0,6 e/Å<sup>3</sup>.

Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems Syntex-XTL auf einem Kleincomputer NOVA 1200 erstellt unter Verwendung analytisch approximierter Strukturparameter für ungeladene Atome.

Tabelle 2 Atomkoordinaten  $\cdot 10^4$  (für Bi  $\cdot 10^5$ ) und Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Bi(S<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Atom	x	y	z	B
Bi	01989(5)	42763(1)	41169(4)	
S1A	-1012(4)	3535(1)	5767(3)	
S2A	3476(3)	3478(1)	5380(3)	
S1B	-3963(4)	4491(1)	3781(4)	
S2B	-1640(5)	5203(1)	2123(3)	
O1A	1712(9)	2891(3)	7109(8)	4,8(1)
O1B	-5766(10)	5207(3)	2165(8)	5,5(2)
O1A	1542(13)	3276(4)	6147(10)	3,7(2)
C2A	3704(16)	2590(6)	7530(13)	5,8(3)
C1B	-3862(15)	4991(4)	2616(11)	4,4(2)
C2B	-6040(27)	5648(7)	1233(20)	8,3(4)
C1	-0251(12)	3747(4)	2204(9)	3,2(2)
C2	1054(16)	3830(5)	1274(12)	4,9(2)
C3	0843(17)	3500(5)	0076(13)	5,8(3)
C4	-0701(15)	3084(5)	0162(12)	4,6(2)
C5	-1990(17)	3013(5)	0772(13)	5,7(3)
C6	-1814(17)	3832(5)	1979(13)	5,5(3)

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Bi	4,42(2)	3,37(2)	3,91(2)	-0,29(1)	0,66(1)	-0,47(2)
S1A	3,2(9)	4,9(2)	4,7(1)	0,4(9)	1,5(9)	0,8(1)
S2A	3,1(1)	6,3(2)	5,5(2)	-0,4(1)	1,4(1)	0,7(1)
S1B	5,0(1)	3,9(1)	6,4(2)	0,5(1)	2,0(1)	0,7(1)
S2B	6,5(1)	4,2(2)	4,9(2)	-0,8(1)	1,0(1)	0,8(1)

Tabelle 3 Atomkoordinaten  $\cdot 10^4$  (für  $Tl \cdot 10^6$ ) und Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Tl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ 

Atom	x	y	z	B
Tl	26945(4)	-00683(3)	37910(2)	
S1A	1633(3)	-1961(2)	2936(1)	
S2A	3525(3)	-2299(2)	4502(2)	
S1B	4704(3)	0518(3)	3717(2)	
S2B	2348(3)	1349(3)	2498(2)	
N1A	2102(8)	-4148(8)	3647(5)	4,5(2)
N1B	4511(8)	1869(8)	2508(5)	5,7(2)
C1A	2433(8)	-2903(9)	3704(5)	4,3(2)
C2A	1050(11)	-4661(11)	2999(7)	6,2(3)
C3A	1413(13)	-5008(10)	2347(8)	6,9(3)
C4A	2720(11)	-5020(9)	4289(7)	6,0(3)
C5A	3719(12)	-5822(13)	4137(7)	7,5(3)
C1B	3893(9)	1299(9)	2876(5)	4,3(2)
C2B	5907(12)	1812(12)	2837(7)	7,4(3)
C3B	6426(14)	2973(15)	3341(8)	9,5(4)
C4B	3889(11)	2562(12)	1792(6)	6,4(3)
C5B	3643(13)	1710(13)	1083(8)	8,7(4)
C1	-0333(13)	2902(14)	5390(8)	8,6(4)
C2	0419(11)	2188(12)	5019(6)	6,0(3)
C3	0331(10)	2615(11)	4321(6)	5,7(3)
C4	0979(10)	1946(10)	3958(6)	5,2(2)
C5	1708(9)	0911(9)	4341(5)	4,4(2)
C6	1752(11)	0516(11)	5038(7)	6,1(3)
C7	1087(12)	1172(12)	5362(7)	7,2(3)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Tl	6,04(3)	3,58(3)	6,01(3)	-0,23(2)	3,52(2)	-0,52(2)
S1A	7,0(2)	3,4(1)	4,4(1)	0,2(1)	1,8(1)	-0,0(1)
S2A	5,4(2)	3,7(1)	5,1(2)	-0,0(1)	1,7(1)	0,1(1)
S1B	5,0(2)	4,6(1)	6,5(2)	0,0(1)	2,9(1)	0,1(1)
S2B	5,7(2)	5,4(2)	5,9(2)	0,5(1)	3,2(1)	1,0(1)

Tabelle 4 Interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in der Kristallstruktur von  $4\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Tl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Bi}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$ 

Zentralatom M	Tl	Bi
Ligand	A	A
Atome	B	B
M-S1	2,591(2)	2,649(3)
M-S2	2,728(3)	2,961(2)
C1-S1	1,72(1)	1,73(1)
C1-S2	1,69(1)	1,64(1)
C1-N bzw. C1-O	1,38(1)	1,32(1)
N-C2 bzw. O-C	1,47(2)	1,46(1)
N-C3	1,48(1)	1,53(2)
C2-C3	1,53(2)	1,54(2)
C4-C5	1,59(2)	1,57(2)
M-C	2,15(1)	2,25(1)

Abweichung von einer „besten Ebene“:				
Ebene	$\text{S}_2\text{CNC}_2$		$\text{S}_2\text{COC}$	
Ligand	A	B	A	B
Atome				
S1	-0,001(3)	0,001(3)	0,002(3)	-0,001(3)
S2	0,001(3)	-0,006(4)	0,000(3)	0,000(2)
C1	-0,005(9)	0,04(1)	-0,02(1)	0,02(1)
N bzw. O	0,001(9)	0,04(1)	-0,019(8)	0,007(8)
C2	-0,01(1)	-0,10(1)	0,05(1)	-0,04(2)
C4	0,02(1)	0,03(1)		
Zentralatom	0,008(1)	-0,443(1)	0,000(3)	-0,248(1)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Zentralatom M Literatur Atome	Tl	Bi	zum Vergleich:		
			Bi [15] )	Bi [19]	As [18]
S1A—M—S2A	67,6(1)	63,7(1)	63,4		69,1
S1B—M—S2B	67,6(1)	61,8(1)	62,9		67,8
S1A—M—S1B	112,8(1)	78,9(1)	77,9	73,1	84,6
S2A—M—S2B	144,3(1)	155,1(1)	154,9	147,9 <sup>+</sup>	137,8
C—M—S1A	117,8(3)	95,5(2)	91,0	89,7	97,9
C—M—S2A	109,9(3)	85,5(2)	88,4	87,8 <sup>+</sup>	89,3
C—M—S1B	128,9	93,0(2)	94,6	93,1	98,5
C—M—S2B	105,2(3)	86,5(2)	82,5	91,3 <sup>+</sup>	90,9

\*) Mittelwerte    +) Sauerstoff als Ligand  
 [15]:  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$     [18]:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$   
 [19]:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Bi}(\text{opt})_2$     (opt = 1-oxopyridin-2-thiolat)

### 3. Beschreibung der Struktur und Diskussion

Auf Grund von Strukturvergleichen ähnlicher Verbindungen mit Dithioligan- den [5—8, 15—18] war zu vermuten, daß auch im vorliegenden Fall Dithio- carbamat und Xanthogenat zweifach an die Zentralatome koordinieren. Zusätz- liche Hinweise dafür waren einerseits dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Bismutverbin- dung entnommen worden [12], andererseits lag auch im Falle der Thalliumver- bindung mit deren besonderer Stabilität [13] ein entsprechendes Indiz vor. Die röntgenographisch ermittelten interatomaren Abstände (vgl. Tab. 4) bestätigen die Vermutung. Intramolekulare Metall-Schwefel-Bindungen erhöhen die Koor- dinationszahl für Thallium auf 5 und für Bismut auf 6, sofern man ein freies stereo- chemisch aktives Elektronenpaar mitberücksichtigt. Zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen lassen sich im Gegensatz zu den bei  $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  [15] gefundenen Verhältnissen nicht feststellen, und es bestehen auch keine An- zeichen dafür, daß andere potentielle Koordinationsstellen der Liganden (außer Schwefel) an der Koordination beteiligt werden, wie es z. B. von  $(\text{CH}_3)_2\text{TlS}_2\text{COCH}_3$  [8] mitgeteilt wurde.

Thallium ist gestört trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die Atome S1A, S1B und C5 die Pyramidenbasis ergeben. Sie bilden die kürzesten Bindungen zum Zentralatom, das mit guter Näherung in der Dreiecksebene liegt (Abweichung von der Ebene S1A, S1B, C5: 0,095 Å), während die Atome S2A und S2B deutlich weiter entfernt sind und die apikalen Positionen einnehmen. Zwischen letzteren tritt der mit 144,3(1)° größte S—Tl—S-Winkel auf. Die Verzerrung in Richtung auf eine tetragonal-pyramidale Anordnung kann nicht überraschen, da die Bißwinkel der Liganden keine Werte um 90° annehmen können. Abb. 1 veran- schaulicht die Struktur des Moleküls.

Wie in anderen Dithiocarbamatkomplexen [1], findet man auch in der unter- suchten Thalliumverbindung planare  $\text{S}_2\text{CNC}_2$ -Fragmente mit Abständen C1—N1 von 1,35 Å bzw. 1,38 Å, die für partielle Doppelbindungen sprechen. Eine Kom- planarität des Zentralatoms mit der Ligandenebene ist in unterschiedlichem Maß

gegeben. Während sie bezüglich des Liganden A, der etwas symmetrischer gebunden ist als B, fast exakt ist (wie auch in der Verbindung  $\text{Tl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$  [6]), besteht bezüglich B eine Abweichung von 0,44 Å. Ähnliche Versetzungen gegenüber der Ligandenebene sind bei  $\text{Bi}(\text{dtc})_3$  ( $\text{dtc} = \text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) [16] mit 0,40 Å, 0,55 Å und 0,68 Å, bei  $\text{Pb}(\text{dtc})_2$  [17] mit 0,32 Å und 0,80 Å, bei  $\text{Sb}(\text{dtc})_3$  [16] mit 0,13 Å, 0,70 Å und 0,49 Å und bei  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{dtc})_2$  [18] mit 0,44 Å und 0,55 Å beobachtet worden. Da entsprechende Strukturdaten fehlen, ist ein Vergleich mit anderen Monoorganothallium-Verbindungen bisher leider nicht möglich. Offenbar scheint aber das Vorhandensein gerade einer Thallium-Kohlenstoff-Bindung eine symmetrische Koordination zu erschweren, wie sie einerseits von Diorganothallium- und -indiumverbindungen [2–5], andererseits aber auch von Komplexen ohne Metall-C-Bindung [6–9] bekannt ist.

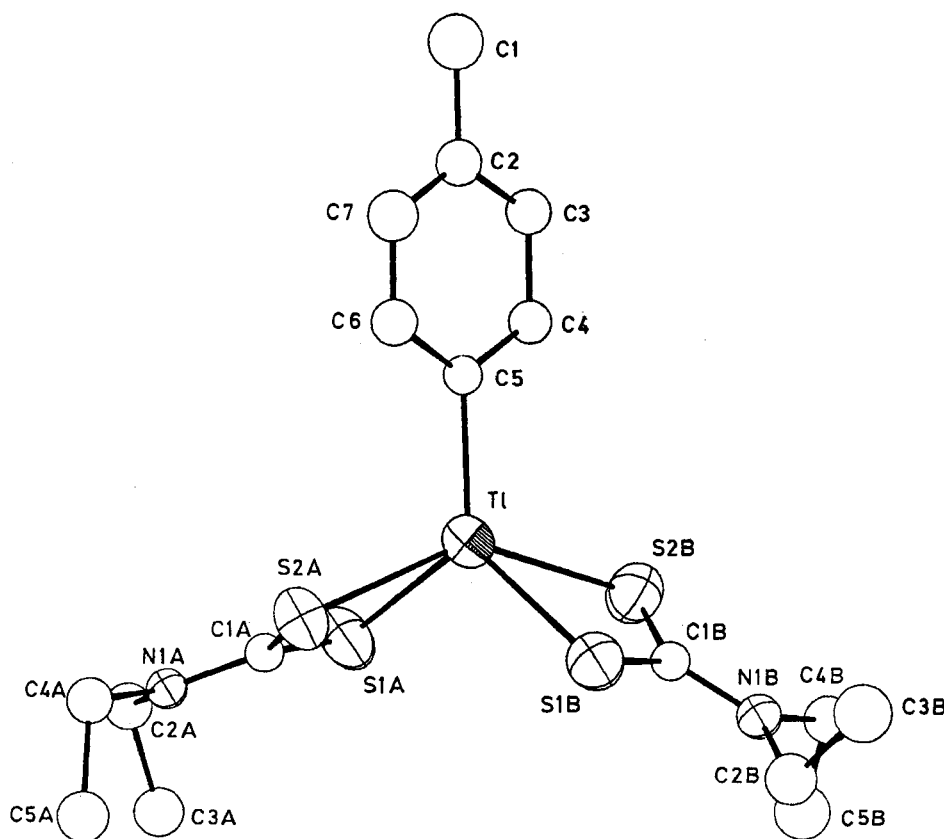


Abb. 1 Molekülstruktur von  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Tl}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$

Die Struktur von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Bi}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$  (vgl. Abb. 2) enthält insgesamt ähnliche, nur geringfügig längere Metall-Schwefel-Abstände. Während jedoch bei  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Tl}(\text{dtc})_2$  die Substituenten am Metallatom etwa gleich große Raumwinkel beanspruchen können, ist die Umgebung des Bismutatoms deutlich anders:

Mit einem Winkel von  $6,54^\circ$  stehen die gleichfalls ebenen  $S_2COC$ -Fragmente zueinander nahezu koplanar. Diese Anordnung legt die Annahme eines „stereochemisch aktiven“ freien Elektronenpaares nahe, das die Halbsphäre gegenüber der Bi—C-Bindung von weiterer nukleophiler Koordination abschirmt. Da diese Ligandenkonstellation auch von  $CH_3Bi(dtc)_2$  [15],  $C_6H_5As(dtc)_2$  [18] und  $C_6H_5Bi(opt)_2$  (opt = 1-oxopyridin-2-thiolat) [19] her bekannt und die Anordnung der 5 an das Metall koordinierenden Atome auffallend ähnlich ist (vgl. Tab. 4), muß man vermuten, daß sie nicht allein durch Packungseffekte zustande kommt.

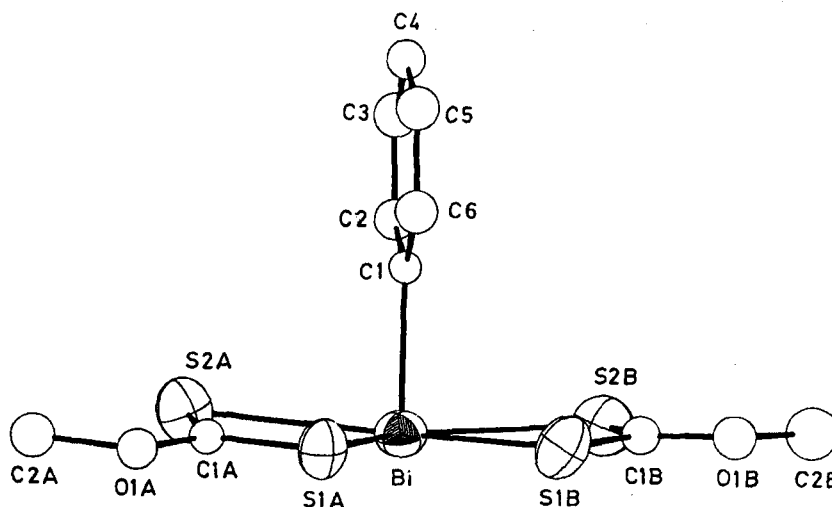


Abb. 2 Molekülstruktur von  $C_6H_5Bi(S_2COCH_3)_2$

Bemerkenswert erscheint, daß auch in  $(C_6H_5)_2Bi(S_2COC_3H_7)$  [14] eine ähnlich große Koordinationslücke am Zentralatom gegenüber den Bi—C-Bindungen auftritt. Die Komplexe  $M(dtc)_3$  ( $M = Bi, Sb, As$ ) [16] zeigen demgegenüber keine annähernd so große Lücke.

Von den im Kristallverband auftretenden intermolekularen Kontakten bleibt der hier ermittelte  $Bi \cdots Bi$ -Abstand zu erwähnen, der mit  $3,994(1)$  Å etwas kleiner ist als der bei  $Bi(dtc)_3$  [16] gefundene Wert von  $4,135(2)$  Å und ggf. für die Abschätzung des van-der-Waals-Radius von Bismut einen Anhaltspunkt geben kann.

Herrn Prof. Dr. M. WIEBER danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, Herrn Dr. U. BAUDIS und Frau Dipl.-Chem. A. BASEL für die freundliche Überlassung der Kristalle und dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für die Möglichkeit zur Anfertigung der ORTEP-Plots.

#### Literatur

- [1] D. COUVOUVANIS, Progr. Inorg. Chem. **26**, 301–469, 308ff. (1979).
- [2] Y. M. CHOW u. B. BRITTON, Acta Crystallogr. **B 31**, 1929 (1975).
- [3] W. B. EINSTEIN, M. M. GILBERT u. D. G. TÜCK, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 248.
- [4] H. D. HAUSEN u. H. U. SCHWERING, Z. anorg. allg. Chem. **398**, 119 (1973).
- [5] W. SCHWARZ, G. MANN u. J. WEIDLEIN, J. Organomet. Chem. **122**, 303 (1976).

- [6] H. ABRAHAMSON, J. R. HEIMAN u. L. H. PIGNOLET, *Inorg. Chem.* **14**, 2070 (1975).
- [7] S. ESPERAS u. S. HUSEBYE, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 1015 (1974).
- [8] P. J. HAUSER, J. BORDNER u. A. F. SCHREINER, *Inorg. Chem.* **12**, 1347 (1973).
- [9] R. FAGGIANI u. I. D. BROWN, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2845 (1978).
- [10] H. KUROKAWA u. R. OKAWARA, *J. Organomet. Chem.* **10**, 211 (1967).
- [11] R. OKAWARA, *J. Organomet. Chem.* **14**, 225 (1968).
- [12] M. WIEBER u. A. BASEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **448**, 89 (1979).
- [13] U. BAUDIS u. M. WIEBER, *Z. anorg. allg. Chem.* **448**, 79 (1979).
- [14] M. WIEBER, H. G. RÜDLING u. CH. BURSCHKA, *Z. anorg. allg. Chem.* **470**, 171 (1980).
- [15] CH. BURSCHKA u. M. WIEBER, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1037 (1979).
- [16] C. L. RASTON u. A. H. WHITE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 791.
- [17] H. IWASAKI u. H. HAGIHARA, *Acta Crystallogr. B* **28**, 507 (1972).
- [18] R. BALLY, *Acta Crystallogr.* **23**, 295 (1967).
- [19] J. D. CURRY u. R. J. JANDACEK, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1120.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1981.

Anschr. d. Verf.: Dr. CH. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland,  
D-8700 Würzburg