

Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden. II [1]

Die Kristall- und Molekülstruktur von Pentacarbonyl-(schwefeldioxid)chrom

Von CH. BURSCHKA, F.-E. BAUMANN und W. A. SCHENK

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Struktur von Pentacarbonyl(schwefeldioxid)chrom (1) wurde röntgenographisch aus Einkristalldaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit acht Formeleinheiten in der rhombischen Elementarzelle (Raumgruppe $Pbn2_1$) folgender Dimensionen: $a = 657,8(2)$ pm, $b = 1245,2(4)$ pm, $c = 2177,4(5)$ pm (bei 180 K). Das Schwefeldioxid ist η^1 -koplanar koordiniert, der Cr–S-Abstand ist mit 219 pm der kürzeste bisher gefundene Abstand zwischen Chrom(0) und Schwefel. Die Cr–C(ax)-Bindung ist mit 189 pm fast genau so lang wie die Cr–C(eq)-Bindungen (190 pm), ein Beleg für das hohe π -Akzeptorvermögen des SO_2 .

Sulfur(IV) Compounds as Ligands. II. The Crystal and Molecular Structure of Pentacarbonyl-(sulfur dioxide)chromium

Abstract. The structure of pentacarbonyl(sulfur dioxide)chromium (1) has been determined from single crystal X-ray data. The compound crystallizes with eight formula units in the rhombic unit cell (space group $Pbn2_1$) of the dimensions $a = 657.8(2)$ pm, $b = 1245.2(4)$ pm, $c = 2177.4(5)$ pm (at 180 K). The sulfur dioxide is η^1 -coplanar coordinated, the Cr–S distance is 219 pm, the shortest bond reported so far between chromium(0) and sulfur. The Cr–C(ax) bond (189 pm) was found only marginally shorter than the Cr–C(eq) bonds (190 pm) providing proof of the high π -acceptor capacity of SO_2 .

Einleitung

Schwefeldioxid ist ein erstaunlich vielseitiger Ligand. Allein in einkernigen Komplexen kann es $\eta^1(O)$ -gebunden, η^1 -koplanar (S)-gebunden, η^1 -pyramidal (S)-gebunden oder η^2 -(S,O)-gebunden auftreten [2–4]. Über eine Reihe neuer Schwefeldioxid-Komplexe der Zusammensetzung $cis-M(CO)_4(L)SO_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = CO, PMe_3, PPh_2Me, P(OMe)_3$) wurde von uns vor kurzem berichtet [1]. In ihnen ist das Schwefeldioxid nach der Lage der SO-Valenzschwingungsfrequenzen zu urteilen η^1 -koplanar koordiniert. Die neuen Verbindungen stellten sich als außerordentlich substitutionslabil heraus, was nach KUBAS [4] jedoch ein typisches Merkmal für η^1 -pyramidale Geometrie sein soll. Um diesen Widerspruch zu klären, schien es angezeigt, die Struktur von $Cr(CO)_5SO_2$ (1), einem der einfachsten Übergangsmetall- SO_2 -Komplexe, stellvertretend für die Reihe der Verbindungen $cis-M(CO)_4(L)SO_2$ zu bestimmen.

An der Struktur von **1** besteht noch unter einem anderen Gesichtspunkt großes Interesse. In der Übergangsmetallechemie wird der Frage der π -Rückbindung zwischen Metall und Liganden erhebliche Bedeutung beigemessen [5]. Informationen darüber erhofft man einerseits von spektroskopischen Methoden, vor allem aber von Strukturuntersuchungen an einer Reihe von Komplexen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ [6–9]. Der Abstand des Liganden L vom Zentralatom kann dazu entgegen früherer Annahmen [6] nicht herangezogen werden, da selbst bei gleichbleibendem Donoratom die Bindungslänge in beträchtlichem Maße vom s-Charakter des Donororbitals, also letztlich von σ -Bindungseffekten abhängt [10]. Aufschluß geben aber die verschiedenen Chrom-Kohlenstoff-Abstände im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment. Wenn L ein deutlich schlechterer π -Akzeptor ist als CO, wird insbesondere die Rückbindung zwischen Metall und dem axialen, zu L transständigen CO-Liganden verstärkt [11, 12]. Kurze Cr–C(ax)-Bindungen findet man deshalb vor allem bei Ether- [13] und Amin-Komplexen [8] dieses Typs. Die erfolgreiche Isolierung von **1** bot nun die Gelegenheit, auch einen Pentacarbonylchrom-Komplex mit einem ausgesprochen guten π -Akzeptor als sechsten Liganden zu untersuchen.

Strukturbestimmung

Hellrote spatförmige Kristalle der Verbindung **1** ließen sich durch Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan in SO_2 -Atmosphäre gewinnen. Diffraktometermessungen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71,063$ pm, Graphit-Monochromator) an einem Einkristall von etwa 0,25 mm Durchmesser ergaben in Verbindung mit Drehkristallaufnahmen eine rhombische Elementarzelle mit $a = 663,2(1)$, $b = 1257,1(1)$, $c = 2198,2(3)$ pm. Diese Werte wurden bei Raumtemperatur (etwa 300 K) basierend auf 20 zentrierten Reflexen im Bereich $2\theta = 20\text{--}25^\circ$ über eine least-squares-Rechnung erhalten. Die Zelle enthält 8 Formeleinheiten ($\rho_{\text{ber}} = 1,91$ g cm^{-3} , $\rho_{\text{exp}} = 1,82$ g cm^{-3}). Da sich der Kristall jedoch auch unter trockenem Argon als Schutzgas während der Messung zu schnell zersetzte (erkennbar an der Grünfärbung), wurde ein zweites Exemplar bei etwa 190 K untersucht. (Gitterkonstanten bei 190 K: $a = 657,8(2)$, $b = 1245,2(4)$, $c = 2177,4(5)$ pm). Die Vermessung eines Oktanten der Reflexionssphäre (W-Abtastung, $\Delta W = 0,8^\circ$) im Bereich $2\theta = 5\text{--}48^\circ$ umfaßte 1552 Intensitäten, von denen 1361 symmetrieunabhängig und 1142 als beobachtet klassifiziert wurden ($I_0 \geq 3\sigma(I_0)$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Auf Grund der regelmäßigen Auslöschungen von Reflexen $00l$ mit $l = 2n + 1$, $0kl$ mit $k = 2n + 1$ und $h0l$ mit $h + l = 2n + 1$ waren die Raumgruppen Pbnm und $\text{Pbn}2_1$ möglich, wobei die Intensitätsstatistik dem Verlauf der azentrischen Verteilung folgte. Erst durch die Lösung des Strukturproblems über direkte Methoden (Programm Multan 78) in der Raumgruppe $\text{Pbn}2_1$ konnte diese als richtig identifiziert werden. Die asymmetrische Einheit umfaßt somit 2 unabhängige Moleküle. Nach Verfeinerung des Modells über mehrere least-squares Zyklen wurde für 1142 Reflexe bei 122 Parametern ein R-Wert von $R_1 = 0,048$ ($R_2 = 0,057$) erreicht. Die höchsten Maxima der abschließenden Differenzfouriersynthese lagen bei $0,8 \cdot 10^{-6}$ e pm^{-3} . Sie sind offenbar auf Anisotropieeffekte der Sauerstoffatome zurückzuführen, die wegen des begrenzten Umfangs des Datensatzes nur isotrop verfeinert wurden. Die erhaltenen Strukturparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die wichtigsten strukturellen Daten von **1** (Abb. 1) sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Das Zentralatom befindet sich in kaum verzerrter oktaedrischer Um-

gebung, keiner der Valenzwinkel am Chrom weicht um mehr als $3,5^\circ$ von 90° bzw. 180° ab. Auch alle M—C—O-Winkel betragen nahezu 180° , so daß das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment, im Einklang mit dem infrarotspektroskopischen Befund [1], praktisch ungestörte C_{4v} -Symmetrie besitzt.

Tabelle 1 Strukturparameter für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_2$ (1), B-Werte in 10^4 pm^2 , Standardabweichungen in Klammern

Molekül 1				
Atom	x	y	z	B
Cr	0,0126(3)	0,2590(1)	0,5581(0)	1,83(7)
S	0,2585(5)	0,2069(5)	0,6189(3)	2,3(1)
C1	-0,200(3)	0,304(1)	0,5069(8)	2,4(3)
C2	0,159(2)	0,211(1)	0,4899(6)	2,1(3)
C3	0,137(2)	0,394(1)	0,5485(6)	2,5(3)
C4	-0,137(2)	0,313(1)	0,6270(6)	2,0(3)
C5	-0,118(2)	0,123(1)	0,5650(7)	2,0(2)
O1	-0,331(1)	0,330(1)	0,4752(5)	3,4(2)
O2	0,255(2)	0,176(2)	0,4495(8)	3,7(4)
O3	0,218(1)	0,475(1)	0,5421(6)	3,5(2)
O4	-0,224(1)	0,348(1)	0,6679(8)	2,9(3)
O5	-0,197(1)	0,040(1)	0,5682(5)	2,8(2)
O6	0,464(1)	0,210(1)	0,5988(5)	3,8(2)
O7	0,223(1)	0,161(1)	0,6783(5)	3,7(3)
Molekül 2				
Atom	x	y	z	B
Cr'	-0,0018(3)	0,0064(2)	0,8130(1)	1,80(7)
S'	0,2397(6)	-0,0457(5)	0,7508(3)	2,3(1)
C1'	-0,216(2)	0,051(1)	0,8657(7)	2,4(3)
C2'	-0,155(2)	0,060(1)	0,7450(7)	2,2(3)
C3'	-0,132(2)	-0,129(1)	0,8070(6)	2,2(3)
C4'	0,149(2)	-0,043(1)	0,8816(7)	2,7(3)
C5'	0,123(2)	0,141(1)	0,8241(7)	2,5(3)
O1'	-0,349(2)	0,077(1)	0,8968(6)	4,2(2)
O2'	-0,241(1)	0,092(1)	0,7041(8)	3,4(3)
O3'	-0,205(2)	-0,213(1)	0,8043(6)	3,7(2)
O4'	0,240(2)	-0,070(1)	0,9247(8)	3,7(4)
O5'	0,204(2)	0,224(1)	0,8297(7)	4,2(3)
O6'	0,200(2)	-0,075(1)	0,8886(6)	4,5(3)
O7'	0,448(2)	-0,048(1)	0,7896(5)	4,5(2)

Vergleicht man die Bindungsabstände im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Teil von 1 mit den entsprechenden Daten anderer Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (Tab. 3), so fällt insbesondere der große Abstand der axialen CO-Gruppe vom Metall auf. Mit 189 pm ist die Cr—C(ax)-Bindung kaum kürzer als der Mittelwert der Cr—C(eq)-Bindungsabstände und auch nur um 2 pm kürzer als der Cr—C-Abstand in Hexacarbonylchrom. Danach zu urteilen ist das Ausmaß der π -Rückbindung zwischen Metall und CO-Gruppen in 1 ähnlich gering wie in Hexacarbonylchrom. Die Strukturbestimmung von 1 bestätigt damit die spektroskopischen Befunde. Berechnungen der CO-Kraftkonstanten der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{SO}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung [11] ergaben ebenfalls Werte, die kaum von denen der Hexacarbonyle abweichen [1] (Tab. 4). Ein weiterer Indikator für die π -Rückbindung zwischen Metall und CO-Gruppen ist deren ^{13}C -chemische Verschiebung

[24]. Tatsächlich findet man im ^{13}C -NMR von **1** zwei sehr eng benachbarte Signale im ungefähren Intensitätsverhältnis 4:1, von denen das schwächere, der axialen CO-Gruppe zuzuordnende, ungewöhnlicherweise bei höherem Feld erscheint. Eine solche Situation trifft man sonst nur noch bei Thio- und Selenocarbonyl-Komplexen an [23, 25]. Strukturbestimmung und ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen somit das hohe π -Akzeptorvermögen des SO_2 bei η^1 -koplanarer Koordination.

Tabelle 2 Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SO}_2$, Standardabweichungen in Klammern

Bindung	Länge Molekül 1	Molekül 2
Cr-S	219,2(6)	218,3(6)
Cr-C1	187,3(17)	190,0(17)
Cr-C2	186,9(13)	191,5(14)
Cr-C3	187,9(13)	189,6(13)
Cr-C4	192,8(13)	189,3(15)
Cr-C5	191,1(11)	189,7(14)
C1-O1	115,2(20)	115,3(20)
C2-O2	116,5(21)	113,3(20)
C3-O3	114,7(18)	115,7(17)
C4-O4	112,5(20)	116,5(22)
C5-O5	114,6(15)	115,3(19)
S-O6	142,1(10)	143,3(14)
S-O7	142,6(14)	142,6(11)

Bindungen	Winkel Molekül 1	Molekül 2
S-Cr-C1	179,3(6)	178,8(6)
S-Cr-C2	90,3(4)	90,5(5)
S-Cr-C3	90,6(4)	91,3(5)
S-Cr-C4	90,1(4)	90,6(5)
S-Cr-C5	91,2(4)	90,8(5)
Cr-S-O6	120,4(5)	122,1(6)
Cr-S-O7	122,9(6)	121,9(6)
O6-S-O7	116,5(7)	115,9(8)
Cr-C1-O1	179,5(15)	178,9(15)
Cr-C2-O2	176,1(13)	178,0(13)
Cr-C3-O3	177,9(12)	177,2(12)
Cr-C4-O4	176,9(13)	177,6(14)
Cr-C5-O5	178,8(11)	178,1(13)
C1-Cr-C2	90,4(7)	88,6(7)
C1-Cr-C3	89,6(7)	88,0(7)
C1-Cr-C4	89,2(7)	90,4(7)
C1-Cr-C5	88,6(7)	89,9(7)
C2-Cr-C3	88,6(6)	91,1(6)
C2-Cr-C4	178,4(6)	178,4(6)
C2-Cr-C5	90,4(6)	91,5(6)
C3-Cr-C4	89,9(6)	90,0(6)
C3-Cr-C5	177,9(6)	176,6(6)
C4-Cr-C5	91,1(6)	87,3(6)

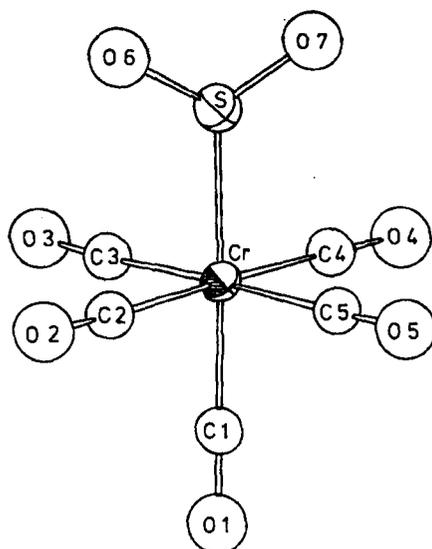


Abb. 1 Pentacarbonyl(schwefeldioxid)chrom (1)

Tabelle 3 Cr—C- und Cr—S-Bindungslängen (in pm) einiger Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$

L	Cr—C(eq) (Mittelwert)	Cr—C(ax)	Cr—S	Literatur
CO	191	191		[14, 15]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	190	182		[8]
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	190	182		[8]
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^{\text{a}}$	190	184		[9]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	188	185		[6]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	190	186		[6]
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	189	181		[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	188	186	245,8	[16]
$((\text{CH}_3)_3\text{Sn})_2\text{S}$	190	180	252,2	[17]
$\text{HC}(\text{O})\text{S}^-$	189	184	244,7	[18]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$	186	178	238,9	[19]
$(\text{CH}_3)_2\text{CS}$	190	184	237,7	[20]
$\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}^{\text{b}}$	191	186	233,1	[21]
SO_2	190	189	218,7	

^{a)} 4-Methyl-1,2,4-triazol, koordiniert über N(2) ^{b)} 2,5-Dihydrothiophen-1-oxid

Tabelle 4 CO-Kraftkonstanten (in N m^{-1} , Cotton-Kraihanzel-Näherung) und ^{13}C -Resonanzen (in ppm gegen TMS) elektronenarmer Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$

Komplex	k (eq)	k (ax)	Literatur	CO (eq)	CO (ax)	Literatur
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1649	1649	[11]	212,5	212,5 ^{a)}	[22]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CS}$	1645	1667	[23]	212,4	209,4 ^{a)}	[23]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_2$	1672	1652	[1]	209,4	209,3 ^{b)}	

^{a)} In CH_2Cl_2 bzw. CD_2Cl_2 ^{b)} In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{SO}_2$

Nach Überlegungen von DACRE und ELDER [26] sollte auch die Geometrie des koordinierten SO_2 Rückschlüsse auf die Metall-Schwefel-Bindung erlauben. Das zur σ -Bindung an das Metall herangezogene HOMO von a_1 -Symmetrie ist nur zum Teil am Schwefel lokalisiert, es ist außerdem schwach S—O-antibindend und O—O-bindend, so daß eine Verringerung der Elektronendichte in diesem Orbital zu einer Verkürzung des S—O-Abstandes und einer Aufweitung des O—S—O-Winkels führen sollte. Das zur π -Rückbindung zwischen Metall und SO_2 befähigte LUMO von b_1 -Symmetrie ist ebenfalls schwach S—O-antibindend und O—O-bindend, eine Übertragung von Elektronendichte in dieses Orbital sollte somit zu einer Verlängerung des S—O-Abstandes und einer Verengung des O—S—O-Winkels führen. Auf Grund dieser einfachen Betrachtung sollte man erwarten, daß Komplexe zwischen SO_2 und elektronenarmen Übergangsmetallfragmenten besonders kurze S—O-Bindungen und große O—S—O-Winkel besitzen. Tatsächlich vergrößert sich z. B. der O—S—O-Winkel beim Übergang von $\text{cpMn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$ zum isoelektronischen Kation $[\text{cpFe}(\text{CO})_2\text{SO}_2]^+$ um mehr als 6° , aber entgegen der Erwartung wird auch die S—O-Bindung länger (Tab. 5). Umgekehrt ist im elektronenreichen $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{SO}_2$ der SO-Abstand mit 147 pm tatsächlich besonders groß, der O—S—O-Winkel gleicht aber dem im elektronenarmen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_2$. Eine einfache Korrelation zwischen Strukturdaten und Bindungsverhältnissen, wie sie für die M—CO-Gruppierung existiert, läßt sich für die η^1 -koplanare M— SO_2 -Anordnung bis jetzt offenbar nicht aufstellen.

Tabelle 5 Die Geometrie des Schwefeldioxids in verschiedenen η^1 -koplanaren $\{\text{M}-\text{SO}_2\}^e$ -Komplexen

Verbindung	S—O-Abstand (pm)	O—S—O-Winkel (Grad)	Literatur
SO_2	143,1	119,3	[2]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_2$	142,6	116,2	
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{SO}_2$	147	116,8	[4]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SO}_2$	140,4	112,6	[27]
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2]^+$	142	119	[28]

Das Schwefeldioxid ist an das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment eindeutig η^1 -koplanar gebunden, d. h. das Chromatom liegt in der durch S, O6 und O7 definierten Ebene (Abb. 2). Eine solche Anordnung ist für einen $\{\text{MSO}_2\}^e$ -Komplex zu erwarten [2], für die Verbindungen $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L})\text{SO}_2$ konnte diese Koordinationsweise aus den Frequenzen der SO-Valenzschwingungen abgeleitet werden [1]. Der Abstand Cr—S ist mit 219 pm der bei weitem kürzeste bisher gefundene Abstand zwischen Chrom(O) und Schwefel (Tab. 3). Dieser kleine Bindungsabstand bedeutet offenbar keinen Widerspruch zur beobachteten Labilität der Cr—S-Bindung. Die Kürze dieser Bindung ist wohl auch nur zum Teil auf den π -Beitrag zurückzuführen, als Hauptursache nehmen wir vielmehr die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome an, die nach der BENTschen Regel [29] einen hohen Anteil des Schwefel-3s-Orbitals an der Chrom-Schwefel- σ -Bindung bedingt.

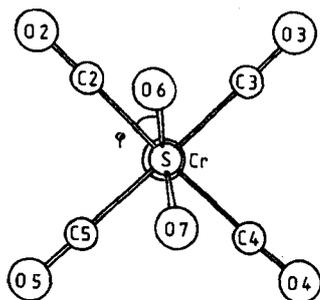


Abb. 2 1, Projektion entlang der Cr—S-Bindung

Das koordinierte SO_2 steht mit den äquatorialen CO-Gruppen nahezu auf Lücke, die Ebene (O6, S, O7) bildet mit der Ebene (C1, C2, C4) einen Winkel φ von 29° bzw. 35° in den beiden unabhängigen Molekülen (Abb. 2). Treibende Kraft für diese Verdrillung sind sicherlich abstoßende Wechselwirkungen zwischen O6 und O7 einerseits und den äquatorialen CO-Liganden andererseits. Würde das koordinierte SO_2 genau in die (C1, C2, C4)-Ebene gedreht, dann betrüge bei sonst gleichbleibender Geometrie der O6—C2- bzw. der O7—C4-Abstand 300 pm, d. h. etwa 20 pm weniger als die Summe der van-der-Waalschen Radien.

In der Vergangenheit wurde eine Verdrehung der Ligandenebene gegen die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe bisweilen als Argument gegen eine π -Bindung zwischen Metall und dem sechsten Liganden ausgelegt [9, 30]. Tatsächlich stellt eine π -Rückbindung zwischen dem Metall und dem Liganden L in Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ keine Behinderung dar für eine freie Rotation um die M—L-Bindung. Da im $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment die beiden höchsten besetzten d-Orbitale entartet sind, steht dem Liganden L, wie von HOFFMANN ausführlich erläutert wurde [31], bei einer vollen Drehung um die M—L-Bindung stets eine Linearkombination nahezu konstanter Energie für die π -Rückbindung zur Verfügung. Tatsächlich steht auch in $\text{M}(\text{CO})_5(\text{Carben})$ -Komplexen der Carbenligand stets auf Lücke mit den äquatorialen CO-Gruppen [32—36], obwohl an der Existenz einer π -Bindung zwischen Carben-C-Atom und Metallatom kein Zweifel besteht [37]. Die leichte Drehbarkeit um die Cr—S-Bindung in **1** wird zusätzlich demonstriert durch die Existenz zweier unabhängiger Moleküle, die sich bei sonst gleichen Strukturdaten im Winkel φ um 6° unterscheiden.

Wir danken dem Fonds der Chemie für ein Stipendium an F.-E. BAUMANN sowie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] I. Mitteilung: W. A. SCHENK u. F.-E. BAUMANN, Chem. Ber. 115, 2615 (1982).
- [2] D. M. P. MINGOS, Transition Met. Chem. 3, 1 (1978).
- [3] G. J. KUBAS, Inorg. Chem. 18, 182 (1979).
- [4] R. R. RYAN, G. J. KUBAS, D. C. MOODY u. P. G. ELLER, Structure and Bonding Bd. 46, S. 47, Springer-Verlag, Berlin 1981.

- [5] F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 1049, John Wiley and Sons, New York 1980.
- [6] H. J. PLASTAS, J. M. STEWART u. S. O. GRIM, *Inorg. Chem.* **12**, 265 (1973).
- [7] A. J. CARTY, N. J. TAYLOR, A. W. COLEMAN u. M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 636.
- [8] F. A. COTTON, D. J. DARENSBOURG, A. FANG, B. W. S. KOLTRAMMER, D. REED u. J. L. THOMPSON, *Inorg. Chem.* **20**, 4090 (1981).
- [9] G. Vos, J. G. HAASNOOT, G. C. VERSCHOOR, C. LONG u. J. G. Vos, *J. Organomet. Chem.* **231**, 315 (1982).
- [10] R. MASON u. D. W. MEEK, *Angew. Chem.* **90**, 195 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 188 (1978).
- [11] F. A. COTTON u. C. S. KRAIHZANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).
- [12] R. F. FENSKE u. R. L. DE KOCK, *Inorg. Chem.* **9**, 1053 (1970).
- [13] U. SCHUBERT, P. FRIEDRICH u. O. ORAMA, *J. Organomet. Chem.* **144**, 175 (1978).
- [14] A. WHITAKER u. J. W. JEFFERY, *Acta Crystallogr.* **23**, 977 (1967).
- [15] B. REES u. A. MITSCHLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 7918 (1976).
- [16] H. G. RAUBENHEIMER, J. C. A. BOEYENS u. S. LOTZ, *J. Organomet. Chem.* **112**, 145 (1976).
- [17] J. PICKARDT, H. SCHUMANN, C. F. CAMPANI u. L. F. DAHL, *J. Organomet. Chem.* **216**, 245 (1981).
- [18] D. J. DARENSBOURG u. A. ROKICKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 349 (1982).
- [19] C. BIANCHINI, C. A. GHILARDI, A. MELI, S. MIDOLLINI u. A. ORLANDINI, *Organometallics* **1**, 778 (1982).
- [20] B. A. KARCHER u. R. A. JACOBSON, *J. Organomet. Chem.* **132**, 387 (1977).
- [21] J. H. EEKHOF, H. HOGEVEEN u. R. M. KELLOGG, *J. Organomet. Chem.* **161**, 361 (1978).
- [22] L. J. TODD u. J. R. WILKINSON, *J. Organomet. Chem.* **77**, 1 (1974).
- [23] A. M. ENGLISH, K. R. PLOWMAN, I. M. BABICH, J. P. HICKEY, I. S. BUTLER, G. JAOUEN u. P. LEMAUX, *J. Organomet. Chem.* **205**, 177 (1981).
- [24] W. BUCHNER u. W. A. SCHENK, *J. Magnet. Reson.* **48**, 148 (1982), und dort zitierte Literatur.
- [25] I. S. BUTLER, A. M. ENGLISH u. K. R. PLOWMAN, *Inorganic Syntheses Bd. 21*, S. 1, John Wiley and Sons, New York 1982.
- [26] D. P. DACRE u. M. ELDER, *Theoret. Chim. Acta* **25**, 254 (1972).
- [27] C. BARBEAU u. R. J. DUBEY, *Can. J. Chem.* **51**, 3684 (1973).
- [28] G. HARTMANN, R. FROBÖSE, R. MEWS u. G. M. SHELDICK, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1234 (1982).
- [29] H. A. BENT, *Chem. Rev.* **61**, 275 (1961).
- [30] C. C. FRAZIER u. H. KISCH, *Inorg. Chem.* **17**, 2736 (1978).
- [31] T. A. ALBRIGHT, R. HOFFMANN, J. C. THIBEAULT u. D. L. THORN, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979).
- [32] O. S. MILLS u. A. D. REDHOUSE, *J. Chem. Soc. A* 1968, 642.
- [33] J. A. CONNOR u. O. S. MILLS, *J. Chem. Soc. A* 1969, 334.
- [34] R. J. HOARE u. O. S. MILLS, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 653.
- [35] G. HUTTNER u. B. KRIEG, *Chem. Ber.* **105**, 67 (1972).
- [36] C. P. CASEY, T. J. BURKHARDT, C. A. BUNNELL u. J. C. CALABRESE, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 2127 (1977).
- [37] E. O. FISCHER, U. SCHUBERT u. H. FISCHER, *Pure Appl. Chem.* **50**, 857 (1978).

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1982.

Anschr. d. Verf.: Dr. CH. BURSCHKA, Dipl.-Chem. F.-E. BAUMANN und Priv.-Doz. Dr. W. A. SCHENK,
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg