

Kristall- und Molekülstruktur des Chlorodinitrosyltriphenylphosphineisens(-I)

Crystal and Molecular Structure of Chlorodinitrosyltriphenylphosphineiron(-I)

JÜRGEN KOPF und JÖRN SCHMIDT

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **30b**, 149–154 [1975]; eingegangen am 6. Dezember 1974)

Chlorodinitrosyltriphenylphosphineiron(-I), Molecular Structure

Crystals of $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\text{O}_3\text{Cl}]$ are monoclinic with $a = 1.6265(7)$ [nm], $b = 1.4495(7)$ [nm], $c = 1.5609(6)$ [nm] and $\beta = 96.86(2)$ deg.; the space group is C2/c. The structure was determined by three dimensional Patterson and Fourier methods on the basis of 2266 independent intensities. The unit cell consists of 8 isolated molecules. Within the coordination polyhedron, a distorted trigonal pyramid, the Cl, Fe, P plane approximately represents a mirror plane of the molecule. The nitrosyl ligands are bent towards each other with an N–Fe–N angle of 115.6(3) and Fe–N–O angles of 166.4(5) and 165.5(5) deg. The geometry of the molecule is discussed with regard to other dinitrosyl complexes and to electronic structure.

Die Strukturen paramagnetischer Mononitrosylkomplexe der formalen Konfigurationen $\{\text{M}(\text{NO})\}^5$ und $\{\text{M}(\text{NO})\}^7$ sind, insbesondere im Zusammenhang mit den Ergebnissen von EPR-Untersuchungen und MO-Berechnungen, sehr eingehend diskutiert worden^{1–6}. Dagegen liegen über paramagnetische Dinitrosylkomplexe bisher kaum Strukturdaten vor. Um diese für MO-Berechnungen und hinreichende Deutungen der EPR-Spektren^{7–9} notwendigen Informationen zu schaffen, haben wir die Struktur eines der leicht zugänglichen Vertreter der $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^9$ -Konfiguration, des $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\text{O}_3\text{Cl}]$ (**1**) bestimmt.

Experimentelles

Die Verbindung **1** wurde nach bekannten Verfahren^{10,7} aus $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ und äquivalenten Mengen PO_3 in THF dargestellt und aus verdünnten Lösungen in THF durch Übersichten mit Hexan innerhalb einer Woche kristallisiert. Sämtliche Operationen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die braunen, luftempfindlichen Kristalle hatten die Form rhombischer Prismen. Der benutzte Kristall hatte die Größe $0,3 \times 0,36 \times 0,45$ [mm].

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. KOPF, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6.

Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe wurden Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen angefertigt. Zur endgültigen Bestimmung der Zellparameter wurden 22 Reflexe auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger u. Watts vermessen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die folgenden kristallografischen Daten wurden erhalten:

$$\begin{aligned} a &= 1,6265(7) \text{ [nm]}, \\ b &= 1,4495(7) \text{ [nm]}, \\ c &= 1,5609(6) \text{ [nm]}, \\ \beta &= 96,86(2) \text{ grad}, \\ |F(0\ 0\ 0)| &= 1688, \end{aligned}$$

Raumgruppe: C2/c

$$\begin{aligned} Z &= 8, \\ V &= 3,6537 \text{ [nm}^3\text{]}, \\ \rho_{\text{ber}} &= 1,504 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{]}, \\ \mu_{\text{Mo-K}\alpha} &= 11,75 \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \end{aligned}$$

Hauptziel der Strukturanalyse war die Bestimmung der Molekülparameter zur Berechnung von Überlappungsintegralen. Daher wurden die Reflexe nur bis zu $\theta_{\text{max}} = 22$ grad erfaßt. Unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K α -Strahlung

wurden so die Intensitäten von 2266 symmetrieunabhängigen Reflexen mit dem genannten Einkristalldiffraktometer vermessen. Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturamplituden geschah mit den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines Graphitmonochromators¹¹, wobei auf eine Absorptionskorrektur wegen des kleinen $\mu \cdot R$ verzichtet werden konnte.

Die Struktur wurde mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst¹². Eine abschließende Verfeinerungsrechnung¹³ der Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der 25 Atome (ohne Wasserstoffatome) der asymmetrischen Einheit ergab einen R -Wert von 5,52% ($R = \frac{\sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|)}{\sum_{hkl} |F_o|}$) bzw. von 5,64% ($R = [\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}]^{1/2}$, unter Einschluß aller Reflexe).

Ergebnisse

Die erhaltenen endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sowie ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel werden in den Tab. I-IV wiedergegeben.

Tab. I. Fraktionelle Koordinaten der Atome in $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}(\text{O})_3\text{Cl}]$. In Klammern dieser und der folgenden Tabellen sind die Standardabweichungen angegeben.

Atom	x	y	z
Fe(1)	0,2326(1)	0,0888(1)	0,4050(1)
Cl(1)	0,1529(1)	0,2101(1)	0,3699(1)
N(1)	0,3296(3)	0,1122(4)	0,4492(3)
O(1)	0,3963(3)	0,1096(4)	0,4805(3)
N(2)	0,1868(3)	—0,0010(4)	0,4483(3)
O(2)	0,1721(3)	—0,0680(4)	0,4844(3)
P(1)	0,2682(1)	0,0142(1)	0,2817(1)
C(11)	0,3301(3)	0,0812(4)	0,2147(3)
C(12)	0,3517(4)	0,0435(5)	0,1386(4)
C(13)	0,4008(5)	0,0960(5)	0,0880(5)
C(14)	0,4262(4)	0,1846(5)	0,1145(4)
C(15)	0,4040(3)	0,2210(4)	0,1899(4)
C(16)	0,3553(4)	0,1699(4)	0,2406(4)
C(21)	0,1811(3)	—0,0284(4)	0,2084(3)
C(22)	0,1874(4)	—0,1087(4)	0,1591(3)
C(23)	0,1194(4)	—0,1352(4)	0,1007(4)
C(24)	0,0469(4)	—0,0825(5)	0,0923(4)
C(25)	0,0414(4)	—0,0033(5)	0,1412(4)
C(26)	0,1087(3)	0,0245(4)	0,2008(4)
C(31)	0,3309(3)	—0,0855(4)	0,3166(3)
C(32)	0,4169(4)	—0,0805(4)	0,3208(4)
C(33)	0,4649(4)	—0,1559(5)	0,3546(4)
C(34)	0,4268(5)	—0,2342(5)	0,3820(4)
C(35)	0,3402(5)	—0,2377(4)	0,3795(4)
C(36)	0,2922(4)	—0,1625(4)	0,3466(4)

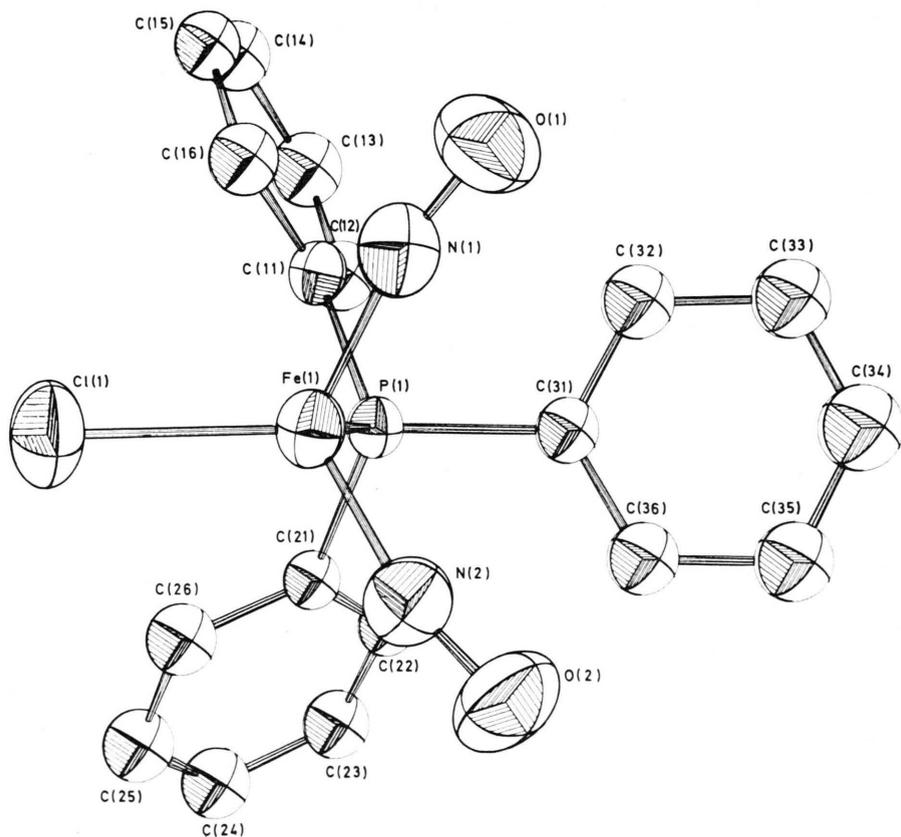


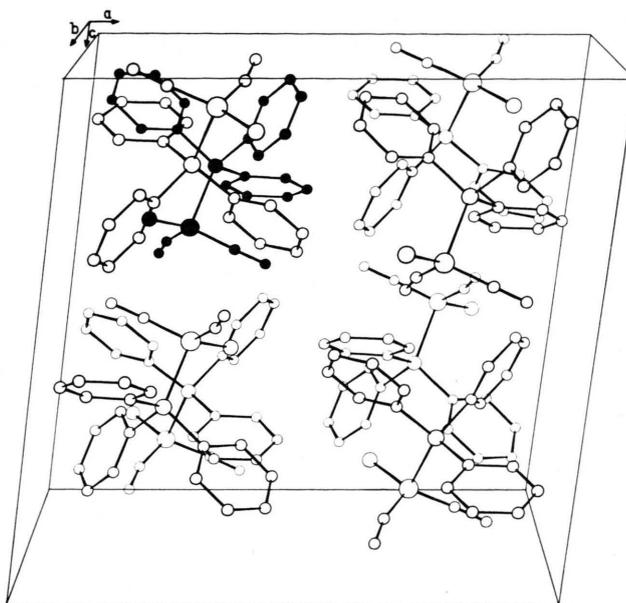
Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Moleküls $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}(\text{O})_3\text{Cl}]^*$.

Tab. II. Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome in $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\phi_3\text{Cl}]$.

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	$\beta_{23} (\times 10^4)$
Fe(1)	32(1)	36(1)	29(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
Cl(1)	52(1)	50(1)	59(1)	18(1)	12(1)	5(1)
N(1)	43(3)	51(3)	37(2)	4(2)	4(2)	0(2)
O(1)	52(3)	92(4)	59(3)	-10(3)	-10(2)	5(3)
N(2)	45(3)	52(3)	42(3)	5(2)	16(2)	2(2)
O(2)	79(3)	62(3)	75(3)	-6(3)	31(3)	20(3)
P(1)	26(1)	29(1)	27(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(11)	25(2)	36(3)	31(3)	3(2)	3(2)	3(2)
C(12)	51(3)	56(4)	39(3)	-10(3)	18(3)	-4(3)
C(13)	59(4)	76(5)	47(4)	-16(4)	16(3)	2(3)
C(14)	45(3)	59(4)	49(4)	-9(3)	8(3)	9(3)
C(15)	42(3)	46(4)	51(3)	-4(3)	6(3)	7(3)
C(16)	38(3)	37(3)	45(3)	-4(2)	5(2)	2(3)
C(21)	26(2)	37(3)	28(2)	-2(2)	5(2)	5(2)
C(22)	41(3)	38(3)	30(3)	-7(2)	4(2)	1(2)
C(23)	54(3)	35(3)	35(3)	-11(3)	2(3)	4(3)
C(24)	44(3)	62(4)	41(3)	-13(3)	3(3)	5(3)
C(25)	32(3)	67(4)	44(3)	-3(3)	1(2)	6(3)
C(26)	28(3)	58(4)	34(3)	0(2)	2(2)	8(3)
C(31)	30(2)	37(3)	27(2)	5(2)	1(2)	-2(2)
C(32)	37(3)	55(4)	37(3)	13(3)	2(2)	0(3)
C(33)	48(3)	59(4)	49(3)	17(3)	-1(3)	-4(3)
C(34)	62(4)	59(4)	40(3)	19(3)	-8(3)	-5(3)
C(35)	68(4)	41(4)	43(3)	9(3)	-3(3)	1(3)
C(36)	50(3)	36(3)	36(3)	0(3)	0(2)	0(2)

Die Elementarzelle enthält 8 kristallografisch äquivalente diskrete Einheiten in der in Abb. 1 angegebenen Anordnung. Statistische Verteilungen der NO-Lagen, eine sonst nicht ungewöhnliche Komplikation bei Nitrosylkomplexen^{14,15}, traten bei dieser Struktur nicht auf.

Abb. 1 zeigt ein einzelnes Molekül des Komplexes **1**. Das Molekül gehört zur Punktgruppe 1 (C_1). Dennoch ist die Ebene Cl, Fe, P nahezu eine Spiegelebene für das Molekül (vgl. auch Tab. V), soweit man von der Stellung der Ringebenen im Triphenyl-

Abb. 2. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle des $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\phi_3\text{Cl}]$. Die asymmetrische Einheit ist schwarz gezeichnet*.

* Die Zeichnungen wurden mit Hilfe des Programms „ORTEP“ von C. K. JOHNSON (Report ORNL-3794, Oak Ridge 1965) angefertigt.

phosphin relativ zueinander absieht. Die Konformation der Phenylringe weicht aber, ähnlich wie im $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{P}\phi_3)_2]$ (**3**)¹⁶, von der üblichen Propellerform so ab, daß der Ring R3 fast senkrecht zur Spiegelebene steht.

Die erste Koordinationssphäre, im allgemeinen bequemerweise als „pseudo-tetraedrisch“ bezeichnet, weist eindeutige Tendenzen zur trigonalen Pyramide auf: der Abstand des Zentralatoms Fe zur Ebene Cl, N(1), N(2) ist nur gut halb so groß wie

Tab. III. Atomabstände [nm] im $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\phi_3\text{Cl}]$ und einigen Vergleichsverbindungen.

Verbindung	M-N	M-P	M-X	N-O	P-C
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\phi_3\text{Cl}]$ (1)	0,1679(5) 0,1681(5)	0,2339(2)	0,2215(2)	0,1136(7) 0,1163(7)	0,1817(5) 0,1819(5) 0,1814(5)
(mittlere C-C-Abstände in den Phenylringen: R1: 0,1395(11), R2: 0,1400(8), R3: 0,1398(8))					
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{JP}\phi_2(\text{CH}_2)_2\text{P}\phi_2\text{O}]$ (2)	0,1677(20)	0,2260(4)	0,2545(4)	0,1052(17)	0,1799(17) 0,1777(16) 0,1856(16)
$[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{P}\phi_3)_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6]$ (3)	0,1762(6) 0,1776(6)	0,2337(2) 0,2353(2)	-	0,1190(7) 0,1194(7)	0,1832 av. 0,1825 av.
$[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}\phi_3)_2]$ (4)	0,1650(7)	0,2267(2)	-	0,1190(10)	0,1833(7) 0,1853(5) 0,1841(5)

Tab. IV. Bindungswinkel [Grad] im $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\text{O}_3\text{Cl}]$ und in einigen Vergleichsverbindungen.

Verbindung	N-M-N	P-M-N	X-M-N	P-M-X	M-N-O	M-P-C	
1	115,6(3)	96,9(2) 98,0(2)	115,8(2) 116,0(2)	111,0(1)	166,4(5) 165,5(5)	115,8(2) 115,0(2) 107,8(2)	
2	111,9(11)	108,6(6) 106,7(8)	114,6(7) 107,4(10)	97,1(2)	120,5(19) 154,6(43) 166,3(26) 149,0(57)	115,5(5) 112,3(5) 115,2(5)	
3	139,2(3)	107,8(2) 94,1(2)	104,7(2)* 103,0(2)*	103,9(1)	177,7(6) 170,6(5)	111,7(1) 118,3(1) 112,3(1)	120,9(1) 111,7(1) 112,7(1)
4	123,8(4)	107,4(2) 103,3(2)	—	111,9(1)*	178,2(7)	108,8(2) 117,4(2) 119,7(2)	—

* X = P(2).

Tab. V. Ebenen und Dihedralwinkel im Molekül 1. Ebenen in Normalform in cartesischen Koordinaten bezogen auf Fe = (000), x in Richtung a und y in Richtung b .

a) Gleichung der Ebenen. Der absolute Koeffizient gibt zugleich den Abstand in [nm] des Fe-Atoms von der Ebene an.

I	Fe(1), Cl(1), P(1)	$0,8161 x + 0,5776 y + 0,0185 z + 0 = 0$
II	Fe(1), N(1), N(2)	$-0,1399 x + 0,6166 y + 0,6529 z + 0 = 0$
III	Cl(1), P(1), N(1)	$-0,5666 x - 0,6506 y + 0,5056 z + 0,0721 = 0$
IV	Cl(1), P(1), N(2)	$-0,7898 x - 0,3138 y - 0,5270 z - 0,0708 = 0$
V	N(1), N(2), P(1)	$-0,5522 x + 0,7842 y - 0,2831 z + 0,0753 = 0$
VI	Cl(1), N(1), N(2)	$-0,2396 x + 0,3306 y + 0,9129 z - 0,0381 = 0$
VII	Fe(1), P(1), C(31)	$0,8278 x + 0,5601 y + 0,0333 z + 0 = 0$
VIII (R3)	C(31), C(33), C(35)	$-0,0600 x + 0,4027 y + 0,9134 z + 0,2374 = 0$
IX	C(11), C(21), C(31)	$0,3769 x - 0,5260 y - 0,7624 z - 0,3038 = 0$

b) Abstand [nm] einiger Atome von den Ebenen

Ebene	I	VI	VIII
Atome: N(1)	0,1428	P(1) —0,2675	Fe(1) 0,2374
N(2)	—0,1414	C(11) —0,3574	N(1) 0,3047
C(11)	—0,1465	C(21) —0,3609	O(1) 0,3413
C(21)	0,1424	C(31) —0,2888	N(2) 0,2512
C(31)	0,0043		O(2) 0,2650

c) Dihedralwinkel [Grad] zwischen den Ebenen.

I-II	89,5	I -R1	114,9
I-VI	90,7	I -R2	131,2
I-VII	178,5	VI-IX	16,2
I-VIII	78,4	II -VIII	29,4

die Abstände zu den übrigen drei Ebenen (Tab. V).

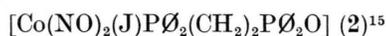
Auch die Bindungswinkel am Fe tendieren in diese Richtung. Die beiden Nitrosylgruppen sind bis auf die wenig, aber doch signifikant unterschiedlichen N-O-Abstände äquivalent. Die beiden Sauerstoffatome sind etwas gegeneinander geneigt.

Diskussion

Die wesentlichen Strukturmerkmale des $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{P}\text{O}_3\text{Cl}]$, die einen Hinweis auf die Elektronenstruktur geben können bzw. die einer Deutung durch die Elektronenstruktur bedürfen, sind demnach

- der in Richtung auf eine trigonale Pyramide mit der Basisebene Cl, N(1), N(2) verzerrte Koordinations-,tetraeder“,
- die vergleichsweise lange Fe-P-Bindung,
- die gegeneinander geneigten NO-Gruppen und
- die leichte Inäquivalenz der N-O-Abstände.

Heuristisch kann die Formalstruktur von $\{M(NO)_2\}^9$ -Komplexen mit insgesamt 4 Liganden in zwei Weisen abgeleitet werden: als $\{M(NO)_2\}^{10}$ -Komplex der Koordinationszahl 4 mit einer Elektronenlücke in einem der Molekülorbitale mit vorwiegend Metallcharakter oder aber als $\{M(NO)_2\}^8$ -Komplex der Koordinationszahl 5, in dem ein einzelnes Elektron die Stelle eines Liganden ersetzt. Mithin wäre im ersten Falle eine eher tetraedrische, im zweiten Falle eine eher trigonal pyramidale Anordnung der Liganden-Donoratome zu erwarten, jeweils jedoch mit erheblichen Deformationen. Welchem Grenzfall das Energieminimum näher liegt, hängt von der relativen Lage der Fe- zu den Liganden-Orbitalen ab. Besitzt das höchste, einfach besetzte Molekülorbital starken (d_{z^2} , p_z)-Fe-Charakter (z -Achse in Richtung Fe-P angenommen), so könnte die trigonal pyramidale Anordnung bevorzugt sein. Die beobachtete Struktur ist tendenziell dem letzteren Fall zuzuordnen. Hingegen liegt der Koordinationspolyeder bei dem mit Einschränkungen vergleichbaren $\{M(NO)_2\}^{10}$ -Komplex



dem Tetraeder weit näher.

Ähnlich wie in diesem Komplex die Co-P-Bindung ist die Fe-P-Bindung bei **1** mit 0,2339 [nm] länger als in anderen Triphenylphosphin-Eisen-Komplexen niedriger Oxidationsstufen*. Damit dürfte auch die beträchtliche ^{31}P -Hyperfeinkopplung im EPR-Spektrum der Verbindung ($A(^{31}P)_{-aniso} = [-5,6; -6,3; +11,9]$, $\bar{A} = 50,1$; $a_{iso} = 49,8$ [G] in Äthanol)^{7,20} in Zusammenhang stehen. Die Beobachtungen scheinen auf eine wesentliche Beteiligung der Phosphinorbitale am einfach besetzten HOMO hinzudeuten. Entweder ist das HOMO anti-bindend bezüglich der Fe-P-Bindung, oder aber die Fe-P-Rückbindung ist dadurch geschwächt, daß

das entsprechende MO nur halb besetzt ist. Eine genauere Charakterisierung der Bindungen in **1** wird frühestens nach MO-Modellrechnungen versucht werden können.

Die Fe-Cl-Bindung erscheint uns relativ kurz. Damit stimmt überein, daß die Metall-Chlor-Streckschwingung ($\nu_{Fe-Cl} = 331$ [cm⁻¹])²¹ bei **1** gegenüber derjenigen beim analogen Co-Komplex $[Co(NO)_2P\phi_3Cl]$ (304 [cm⁻¹])²¹ höher ist, als es allein nach dem Verhältnis der reduzierten Massen zu erwarten wäre. Auffallend ist der im Vergleich zu den P-Fe-N-Winkeln große Cl-Fe-P-Winkel (vgl. Tabelle IV). Die Fe-P-Richtung ist innerhalb der Quasi-Spiegelebene gegen die Ebene Cl, N(1), N(2) in Richtung auf die Nitrosylgruppen geneigt. Die Faustregel, nach der der kleinste Winkel zwischen den Bindungen des Zentralatoms mit den schwächsten π -Akzeptoren zu finden sein sollte²², trifft offenbar auf **1** nicht zu.

Die Fe-N- und N-O-Abstände liegen im Bereich der für vergleichbare Nitrosylkomplexe gefundenen. Während jedoch die beiden Fe-N-Abstände gleich sind, ist der Abstand N(2)-O(2) signifikant größer als der Abstand N(1)-O(1).

Der Grund könnte in der stärkeren Annäherung der N(2)-O(2)-Gruppe an den auf diese Gruppe zu geneigten Phenylring R3 und dadurch verursachte höhere Populationen in den π^* -Orbitalen des NO liegen. In dieser Hinsicht relevante nicht-bindende Abstände sind beispielsweise N(2)-C(31) = 0,3518(6) [nm] und O(2)-C(36) = 0,3364(7) [nm] vs N(1)-C(31) = 0,3536(7) [nm] und O(1)-C(32) = 0,3757(8) [nm]. Insbesondere das hier in seiner Lage nicht bestimmte H-Atom am C(36) dürfte O(2) und N(2) beträchtlich nahe kommen (geschätzt ca. 0,283 und 0,299 [nm]). Ohnehin scheint, wie der gegenüber den benachbarten Winkeln kleinere C(31)-P-Fe-Winkel andeutet, R3 dazu zu tendieren, sich möglichst weit parallel zu den Nitrosylgruppen einzustellen.

Die Winkelung der beiden Nitrosylgruppen gegeneinander ist aus Gründen der besseren Überlappung der π^*_{NO} -Orbitale mit den bei 3d-Metallen tiefer liegenden d-Orbitalen zu erwarten¹. Der Komplex **1** kann in der üblichen formalen Zuordnung als NO⁺-Komplex bezeichnet werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Weiss und der DFG für die Überlassung des Diffraktometers und dem Institutsrat für die Unterstützung dieser Arbeit.

* Zum Vergleich seien die Fe-P-Abstände im $[Fe_3(CO)_{11}P\phi_3]$ (0,224 u. 0,225 [nm])¹⁷, im $[Fe(NO)_2(CO)P\phi_3]$ (0,226 [nm])¹⁴, im $[Fe(CO)_3(O_2P)_2CH_2]$ (0,2209 [nm])¹⁸, im $[Fe_2(CO)_7-(O_2P)_2CH_2]$ (0,2250 u. 0,2257 [nm])¹⁹ sowie die Werte in Tab. III angeführt.

- ¹ J. H. ENEMARK u. R. D. FELTHAM, *Coord. Chem. Revs.* **13**, 339 [1974].
- ² P. T. MANOHARAN u. H. B. GRAY, *Inorg. Chem.* **5**, 823 [1966].
- ³ M. D. B. BLOOM, J. B. RAYNOR u. M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3843.
- ⁴ J. D. W. VAN VOORST u. P. HEMMERICH, *J. Chem. Phys.* **45**, 3914 [1966].
- ⁵ B. A. GOODMAN, J. B. RAYNOR u. M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 2572.
- ⁶ J. A. MCCLEVERTY, N. M. ATHERTON, N. G. CONNELLY u. C. J. WINSOM, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 2242.
- ⁷ J. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.* **27b**, 600 [1972]; R. KRAMOLOWSKY u. J. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1487 [1970].
- ⁸ J. P. CROW, W. R. HERRING, J. R. SAMS u. R. L. TAPPING, *Inorg. Chem.* **10**, 1616 [1971].
- ⁹ L. BURLAMACCHI, G. MARTINI u. E. TIEZZI, *Inorg. Chem.* **8**, 2021 [1969].
- ¹⁰ W. HIEBER u. R. KRAMOLOWSKY, *Z. Naturforsch.* **16b**, 555 [1961]; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 94 [1963].
- ¹¹ J. KOPF, K. HOFFMANN u. K. HOFFMANN, unveröffentlichtes Programm 1974.
- ¹² J. KOPF, Dissertation, Universität Hamburg 1973.
- ¹³ W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, OR XFLS3, A FORTRAN Crystallographic Least-Squares Programm, Oak Ridge National Laboratory 1971.
- ¹⁴ V. G. ALBANO, A. ARANEO, P. L. BELLON, G. CIANI u. M. MANASSERO, *J. Organomet. Chem.* **67**, 413 [1974].
- ¹⁵ J. S. FIELD, P. J. WHEATLEY u. S. BHADURI, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 74.
- ¹⁶ A. P. GAUGHAN, B. J. CORDEN, R. EISENBERG u. J. A. IBERS, *Inorg. Chem.* **13**, 786 [1974].
- ¹⁷ D. J. DAHM u. R. A. JACOBSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5106 [1968].
- ¹⁸ F. A. COTTON, K. I. HARDCASTLE u. G. A. RUSHOLME, *J. Coord. Chem.* **2**, 217 [1973].
- ¹⁹ F. A. COTTON u. J. M. TROUP, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4422 [1974].
- ²⁰ J. SCHMIDT, unveröffentlicht.
- ²¹ K. H. LOTTES, Dissertation, TH München 1963.
- ²² V. G. ALBANO, P. L. BELLON u. G. CIANI, *J. Organomet. Chem.* **38**, 155 [1972].