[Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl; ein Amidinatokomplex von Eisen(III) mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Struktur

[Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl; an Amidinato Complex of Iron(III) with a Distorted Trigonal-Bipyramidal Structure

Alfred Zinn, Henning von Arnim, Werner Massa, Michael Schäfer, Jürgen Pebler und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn
Z. Naturforsch. **46b**, 1300–1304 (1991); eingegangen am 28. Februar 1991

Amidinato Complex of Iron, Synthesis, IR Spectra, ⁵⁷Fe Mössbauer Spectra, Crystal Structure

The amidinato complex [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl has been prepared by the reaction of FeOCl with the amidine Ph-C(NSiMe₃)₂[N(SiMe₃)₂] in acetonitrile/THF in the form of dark red moisture sensitive single crystals. The complex was characterized by IR spectroscopy, by its ⁵⁷Fe-Mössbauer spectra, as well as by an X-ray structure determination. Space group P $\bar{1}$, Z = 2, 3180 observed unique reflections, R = 0.068. Lattice dimensions at -80 °C: a = 1210.4(2), b = 1272.7(3), c = 1316.0(3) pm; α = 67.81(3)°, β = 76.14(3)°, γ = 67.19(3)°. The complex has a molecular structure in which the iron atom is surrounded in a distorted trigonal-bipyramidal fashion with the chlorine ligand and two nitrogen atoms of different amidinato chelates in equatorial positions. The remaining nitrogen atoms occupy the apical positions. The remaining nitrogen atoms occupy the apical positions.

1. Einleitung

Durch Trimethylsilylgruppen geschützte Amidine R-C(NSiMe₃)₂[N(SiMe₃)₂] reagieren mit zahlreichen Metallhalogeniden zu einer Fülle von Reaktionsprodukten, unter denen die Amidinatochelatekomplexe dominieren [1]. Eine Ausnahme hiervon fanden wir bei der Umsetzung von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [2, 3] mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid, die unter Redox-Reaktion zur Bildung des cyclischen Hydrazidokomplexes {Fe₂Cl₄[(NSiMe₃)(CPh)]₂N₂} führte [4], während in Gegenwart von Chlorwasserstoff das Amidiniumsalz [Ph-C(NHSiMe₃)₂]⁺[FeCl₄]⁻ entstand [5]. Zu einem Bis(amidinato)-Komplex des Eisen(III) führte nun überraschend die Umsetzung mit FeOCl, worüber wir im folgenden berichten.

2. Synthese und IR-Spektrum von [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl

Der Komplex entsteht in praktisch vollständigem Stoffumsatz bei der Einwirkung von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin auf eine Suspension von FeOCl in Acetonitril/THF:

Die Reaktion (1) verläuft exotherm und unabhängig von den eingesetzten Molverhältnissen der Reaktanden. Rote, sehr feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle erhält man durch Einengen der in Acetonitril oder Tetrahydrofuran leicht löslichen Substanz und Abkühlen der gesättigten Lösungen.

Im IR-Spektrum treten die beiden charakteristischen NCN-Valenzschwingungen des Amidinatochelats [1] mit asymmetrischem und symmetrischem Charakter bei 1436 und 1394 cm⁻¹ auf. Eine relativ breite Bande bei 490 cm⁻¹ entspricht nach allen Erfahrungen [6] einer Fe-N-Valenzschwingung, ebenso sicher kann eine Bande bei 327 cm⁻¹ νFe-Cl zugeordnet werden [6]. Weitere Einzelheiten zum IR-Spektrum siehe Lit. [7].

3. Kristallstrukturanalyse

Die röntgenographische Strukturbestimmung erfolgte in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit Direkten Methoden und Differenz-Fouriersynthesen. Die Fe-,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Formel	C ₂₆ H ₄₆ N ₄ Si ₄ ClFe
Kristallformat [mm]	0,79 × 0,45 × 0,39
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Gitterkonstanten	$a = 1210,4(2)$ pm $b = 1272,7(3)$ pm $c = 1316,0(3)$ pm
	$\alpha = 67,81(3)^\circ$ $\beta = 76,14(3)^\circ$ $\gamma = 67,19(3)^\circ$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen	1719 · 10 ⁻³⁰ m ³
Dichte [g cm ⁻³]	1,10
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer CAD 4
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-80 °C
Meßbereich [$^\circ\theta$], Abtastungsmodus	2–22, ω -Scan
Reflexzahl insgesamt	4213
Zahl der unabhängigen Reflexe $F_o > 3\sigma(F_o)$	3180
Korrekturen	Extinktionskorrektur
Absorption μ (cm ⁻¹)	6,7; nicht korrigiert
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-PLUS [11], SCHAKAL [12]
Zuverlässigkeitsfaktoren R	0,068
wR	0,069 ($w = 1/\sigma^2(F_o)$)

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl.

Cl-, Si- und N-Atome sowie sämtliche Methyl-C-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsfaktoren verfeinert, die restlichen C-Atome der beiden Phenylreste nur mit isotropen. Alle H-Atome wurden auf berechneten Lagen „reitend“ (C–H 96 pm) mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Auslenkungsfaktoren miteinbezogen.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

Der Komplex [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. Über die Packung im Kristallgitter informiert Abb. 2. Das Eisenatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal von dem Chloratom und von den vier N-Atomen der beiden Amidinatochelatate umgeben. Das Chloratom befindet sich ebenso wie je ein Stickstoffatom zweier Chelate (N(2) und N(4)) in äquatorialer Position, während die restlichen Stickstoffato-

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl.

Fe–Cl	226,3(4)	N(1)–C(1)	129,0(1)
Fe–N(1)	210,9(9)	N(2)–C(3)	134,0(1)
Fe–N(2)	205,8(8)	N(3)–C(3)	133,0(1)
Fe–N(3)	209,1(9)	N(4)–C(1)	136,0(1)
Fe–N(4)	199,7(8)	C(1)–C(21)	149,0(1)
Si(1)–N(1)	175,1(9)	C(3)–C(41)	150,0(1)
Si(2)–N(2)	175,7(9)		
Si(3)–N(3)	175,0(9)		
Si(4)–N(4)	173,4(8)		
Cl–Fe–N(1)	94,3(3)	N(1)–C(1)–N(4)	116,7(9)
Cl–Fe–N(2)	137,9(2)	N(2)–C(3)–N(3)	116,5(8)
Cl–Fe–N(3)	96,1(3)	N(1)–C(1)–C(21)	121,4(9)
Cl–Fe–N(4)	114,4(3)	N(4)–C(1)–C(21)	121,9(8)
N(1)–Fe–N(2)	103,3(3)	N(2)–C(3)–C(41)	122,4(9)
N(1)–Fe–N(3)	168,9(3)	N(3)–C(3)–C(41)	121,1(9)
N(1)–Fe–N(4)	66,4(3)	C(1)–N(4)–Si(4)	132,1(7)
N(2)–Fe–N(3)	66,2(3)	C(1)–N(1)–Si(1)	133,3(7)
N(2)–Fe–N(4)	107,7(3)	C(3)–N(2)–Si(2)	129,3(7)
N(3)–Fe–N(4)	112,4(3)	C(3)–N(3)–Si(3)	135,2(7)
Fe–N(1)–C(1)	86,8(6)	N(1)–Si(1)–C(61)	106,1(5)
Fe–N(1)–Si(1)	134,6(4)	N(1)–Si(1)–C(62)	112,9(5)
Fe–N(4)–C(1)	89,7(6)	N(1)–Si(1)–C(63)	109,0(5)
Fe–N(4)–Si(4)	138,0(5)	N(2)–Si(2)–C(51)	113,9(5)
Fe–N(2)–C(3)	89,3(6)	N(2)–Si(2)–C(52)	108,5(5)
Fe–N(2)–Si(2)	139,9(5)	N(2)–Si(2)–C(53)	109,1(5)
Fe–N(3)–C(3)	88,0(6)	N(3)–Si(3)–C(16)	112,4(5)
Fe–N(3)–Si(3)	134,4(4)	N(3)–Si(3)–C(17)	106,8(5)
		N(3)–Si(3)–C(18)	112,4(5)
		N(4)–Si(4)–C(31)	105,8(4)
		N(4)–Si(4)–C(32)	110,5(5)
		N(4)–Si(4)–C(33)	112,9(5)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55284, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. Atomparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren von [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl, ohne H-Atome. $U_{eq} = 1/3 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ [13].

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Fe	0,1583(1)	0,3516(1)	0,7602(1)	0,0275(5)
Cl1	0,0147(2)	0,5334(2)	0,7467(2)	0,043(1)
Si1	0,3386(3)	0,5220(2)	0,7469(2)	0,034(1)
Si2	0,4062(3)	0,1789(3)	0,6139(2)	0,036(1)
Si3	-0,0979(2)	0,3113(3)	0,7157(2)	0,039(1)
Si4	0,1857(2)	0,1329(3)	1,0193(2)	0,037(1)
N1	0,2897(6)	0,3970(6)	0,7990(6)	0,030(3)
N2	0,2557(6)	0,2498(6)	0,6584(6)	0,028(3)
N3	0,0565(6)	0,2808(6)	0,7128(6)	0,031(3)
N4	0,2073(6)	0,2566(6)	0,9120(6)	0,029(3)
C1	0,2787(8)	0,3227(8)	0,8963(8)	0,033(2)*
C3	0,1558(8)	0,2310(8)	0,6548(7)	0,030(2)*
C16	-0,1303(9)	0,1895(9)	0,6965(9)	0,060(5)
C17	-0,1692(8)	0,3266(9)	0,8528(8)	0,053(4)
C18	-0,1549(8)	0,4537(8)	0,6035(8)	0,045(4)
C21	0,3406(8)	0,3109(8)	0,9873(7)	0,030(2)*
C22	0,4661(8)	0,2699(8)	0,9793(8)	0,038(3)*
C23	0,5213(9)	0,2618(8)	1,0642(8)	0,047(3)*
C24	0,4535(9)	0,2943(9)	1,1540(8)	0,047(3)*
C25	0,3295(9)	0,3381(9)	1,1611(9)	0,050(3)*
C26	0,2701(9)	0,3449(8)	1,0786(8)	0,041(3)*
C31	0,1620(9)	0,0393(8)	0,9545(8)	0,049(4)
C32	0,0488(9)	0,1803(9)	1,1134(8)	0,054(4)
C33	0,3175(9)	0,0423(9)	1,0977(8)	0,055(4)
C41	0,1551(8)	0,1543(8)	0,5922(7)	0,028(2)*
C42	0,1357(9)	0,205(1)	0,4824(8)	0,053(3)*
C43	0,132(1)	0,138(1)	0,424(1)	0,068(4)*
C44	0,150(1)	0,018(1)	0,475(1)	0,065(3)*
C45	0,170(1)	-0,034(1)	0,5824(9)	0,068(4)*
C46	0,1709(8)	0,0362(9)	0,6430(8)	0,043(3)*
C51	0,4330(9)	0,193(1)	0,4670(9)	0,077(6)
C52	0,5023(9)	0,248(1)	0,638(1)	0,079(6)
C53	0,453(1)	0,0208(9)	0,698(1)	0,083(5)
C61	0,289(1)	0,604(1)	0,6075(9)	0,072(5)
C62	0,5058(9)	0,4799(8)	0,7336(9)	0,060(5)
C63	0,2689(9)	0,6157(9)	0,8378(9)	0,062(5)

* Nur mit isotropem Auslenkungsfaktor verfeinert.

me N(1) und N(3) die Axialpositionen besetzen. Eisen(III)-Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Struktur sind relativ selten; kristallographisch gesicherte Beispiele sind (AsPh₄)₂[FeN₃]₅ [8] und [FeCl₃(4-Cyanopyridin-N¹)] [9]. In letzterem Komplex befinden sich die drei Chloratome mit Fe–Cl-Abständen von 221,6 pm in den Äquatorialpositionen. In unserem Beispiel ist der Fe–Cl-Abstand mit 226,3 pm nur wenig länger. Ähnliche Fe–Cl-Bindungslängen werden auch in quadratisch-pyramidalen Eisenkomplexen mit dem Chloratom in Apicalposition beobachtet, z.B. 225,1 pm in [Fe(SANE)₂Cl] (SANE = N-(2-phenylethyl)salicylaldimin) [10]. Die beiden Fe–N-Bindungen in [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl der äquatorialen Positionen sind mit 199,7 und 205,8 pm erwartungsgemäß etwas kürzer als die Fe–N-Abstände in den Axialpositionen, in denen sie 209,1 und 210,9 pm betragen. Ähnliche Unterschiede in den Fe–N-Bindungslängen werden auch in der Struktur von (AsPh₄)₂[Fe(N₃)₅] mit 197 und 204 pm beobachtet [8]. Auf die verschiedenen langen Fe–N-Abstände in [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl reagiert nur eines der beiden Amidinatochelate mit deutlich verschiedenen CN-Abständen der Chelatgruppe an C(1) von 129 und 136 pm, während die CN-Abstände des zweiten Chelatliganden mit 133 und 134 pm innerhalb der Standardabweichungen gleich groß sind. Die beobachteten Abweichungen von der idealen trigonal-bipyramidalen Struktur sind einerseits durch die naturgemäß kleinen Chelatwinkel der Amidinatoliganden, andererseits auch durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilylgruppen bedingt. Allerdings ist das Eisenatom nahezu coplanar mit der von den äquatorialen Atomen Cl,

Abb. 1. Ansicht der Molekülstruktur von [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl in SCHAKAL-Darstellung (ohne H-Atome).

Abb. 2. Stereoskopische Wiedergabe der Elementarzelle von $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{FeCl}$.

N(2) und N(4) aufgespannten Ebene, von der es nur 0,8 pm abweicht. Eine ähnliche Verzerrung von der Idealstruktur liegt in dem Antimonkomplex $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{SbCl}_2$ [3] vor, in dem das sterisch wirksame freie Elektronenpaar am Antimonatom die Apicalposition der pseudo-trigonalbipyramidalen Anordnung der Liganden einnimmt.

Abb. 3. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{FeCl}$ bei 80 K. Ausgezogene Linie: Lorentz-Anpassung.

4. Mößbauer-Spektren

Die Meßwerte der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren sind zusammen mit Vergleichsdaten verwandter Fe(III)-Komplexe in Tab. IV zusammengefaßt. Bei den Vergleichsverbindungen handelt es sich um – zum Teil verzerrte – quadratisch-pyramidale Komplexe. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{FeCl}$ liegen im Betrag an der unteren Grenze der Werte der Vergleichsverbindungen, sieht man von dem nicht gedeuteten auffällig kleinen Δ -Wert des Porphyrinatokomplexes $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$ ab.

Eine Möglichkeit der Erklärung für die kleinere Quadrupolaufspaltung des annähernd trigonalbipyramidal aufgebauten $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{FeCl}$ gegenüber den annähernd quadratisch-pyramidalen Vergleichsverbindungen liefert das Punktladungsmodell [18]. Für die Hauptkomponente V_{zz} (in Richtung der vierzähligen oder ψ -vierzähligen Symmetrieachse) liefert bei quadratisch-pyramidaler Anordnung nur der axial angeordnete Ligand einen Beitrag, während die *trans*-Position unbesetzt bleibt. Hierdurch resultiert in *z*-Richtung eine sehr asymmetrische Ladungsverteilung, die zu einer relativ großen Quadrupolaufspaltung führt. Bei der in unserem Fall vorliegenden trigonalbipyramidalen Anordnung der Liganden wird dieses

Tab. IV. Mößbauer-Parameter von $[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{FeCl}$ im Vergleich mit anderen Fe(III)-Komplexen mit Fünffach-Koordination. Isomerieverschiebung δ bezogen auf Fe.

	T [K]	δ [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	ΔE^Q [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	χ^2	Lit.
$[\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{FeCl}$	293	0,17(1)	0,78(1)	1,71(1)	[diese Arbeit]
	80	0,17(1)	0,81(1)	2,05(1)	
$[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]^a$	4,2	0,30	0,48		[14]
$[\text{Fe}(\text{Ph}-\text{CSNMeO})_2\text{Cl}]^b$	4,2	0,43	0,98		[15]
$[\text{Fe}(\text{acac})_3\text{Cl}]^c$	4,2	0,48	1,02		[16]
$[\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}^d$	293	0,32	0,83		[17]
	80	0,39	0,85		

^a TPP = (Tetraphenylporphyrinato 2-); ^b Ph-CSNMeO = (N-Methylbenzothiohydroamato 2-); ^c acac = (Acetylacetonato 1-); ^d salen = (N,N'-Ethylenbis(salicylidenaminat 2-)).

Mißverhältnis durch die beiden zueinander axial angeordneten Stickstoffatome N(1) und N(3) zum Teil kompensiert, was zu einer geringeren Quadrupolaufspaltung führt.

Die Mößbauer-Spektren von [Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl zeigen sowohl bei 293 K als auch bei 80 K ein leicht asymmetrisches Dublett. Das Ausmaß der Asymmetrie nimmt mit fallender Temperatur ab ($A1/A2$ (293 K) = 1,22; $A1/A2$ (80 K) = 1,12), wie das Flächenverhältnis $A1/A2$ zeigt. Die Ursache für diese Asymmetrie wurde von uns im Rahmen dieser Arbeit experimentell nicht geklärt. Mögliche Ursachen sind der Goldanskii-Karyagin-Effekt, Einflüsse durch die Textur des Absorbers oder elektronische Relaxationseffekte. Ähnliche Asymmetrien wurden auch von anderen Autoren bei Komplexen mit Fünffach-Koordination am Eisenatom beobachtet [14–17].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril wurde über P₄O₁₀, Tetrahydrofuran über KOH/CaH₂ destilliert. FeOCl erhielten wir nach [19] aus wasserfreiem Eisen(III)chlorid und FeCl₃·6 H₂O durch Thermolyse. N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin wurde nach [2] aus Benzonitril und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und anschließender Umsetzung mit Trimethylchloresilan hergestellt. Für das IR-Spektrum stand ein Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung; CsI- bzw. Polyethylen-scheiben, Nujol-Verreibungen.

Die Mößbauer-Spektren wurden in einem Kryostaten mit einer 10-mCi-⁵⁷Co/Rh-Einlinienquelle unter Verwendung eines 512-Kanalanalysators im „time mode“ in Verbindung mit einem Doppelgeschwindigkeitsgenerator registriert. Die Zählrate betrug jeweils *ca.* 10⁶ Ereignisse pro Kanal; die Eichung erfolgte an Fe-Metall, sie ergab eine Linienbreite von 0,25 mm/s.

[Ph-C(NSiMe₃)₂]₂FeCl

Zu einer Suspension von 1,55 g FeOCl (14,45 mmol) in 35 ml Acetonitril tropft man unter Rühren bei R.T. eine Lösung von 9,69 g N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin (28,79 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran. Der Ansatz erwärmt sich dabei, während sich die überstehende Lösung dunkelrot färbt. Nach dem Abklingen der Wärmeentwicklung erhitzt man noch 16 h am Rückfluß, läßt abkühlen und filtriert von wenig Ungelöstem. Man engt die Lösung i.Vak. auf 30 ml ein und stellt den Ansatz mehrere Tage ruhig. Es bilden sich reichlich dunkelrote Einkristalle, die man filtriert, mit trockenem Dichlormethan wäscht und im Argonstrom trocken spült. Ausbeute 8,60 g (96,3%, bez. auf FeOCl).

C₂₆H₄₆N₄Si₄FeCl (618,3)

Ber.	C 50,51	H 7,50	N 9,06	Fe 9,03,
Gef.	C 48,03	H 7,72	N 8,99	Fe 8,54.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

-
- [1] K. Dehnicke, *Chemiker-Ztg.* **114**, 295 (1990).
 [2] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 351 (1973); R. T. Boeré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
 [3] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1119 (1988).
 [4] W. Hiller, E. Hartmann und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 495 (1989).
 [5] E. Hartmann, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **575**, 10 (1989).
 [6] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1986).
 [7] A. Zinn, *Dissertation*, Universität Marburg (1990).
 [8] S. Drummond und J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
 [9] J.-C. Daran, Y. Jeannin und L. M. Martin, *Inorg. Chem.* **19**, 2935 (1980).
 [10] J. A. Bertrand, J. L. Breece und P. G. Eller, *Inorg. Chem.* **13**, 125 (1974).
 [11] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
 [12] E. Keller, *SCHAKAL-88 B*, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1988).
 [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
 [14] D. H. Dolphin, J. R. Sams, B. T. Tsang und K. L. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1711 (1978).
 [15] K. J. Berry, P. E. Clark, K. S. Murray, C. L. Raston und A. H. White, *Inorg. Chem.* **22**, 3928 (1983).
 [16] M. Cox, B. W. Fitzsimmons, A. W. Smith, L. F. Larkworthy und K. A. Rogers, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2158.
 [17] J. C. Fanning, J. L. Resce, G. C. Lickfield und M. E. Kotun, *Inorg. Chem.* **24**, 2884 (1985).
 [18] G. M. Bancroft und R. H. Platt, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 59 (1972).
 [19] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, S. 1728, F. Enke-Verlag, Stuttgart (1981).