

Neue metallorganisch substituierte Bismut-Chalkogen-Verbindungen mit Mo₂BiE-Gerüst (E = S, Se)

New Organometallic Bismuth Chalcogen Compounds with Mo₂BiE Framework (E = S, Se)

Kurt Merzweiler* und Ludwig Brands

Institut für Anorganische Chemie, Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **47b**, 978–982 (1992); eingegangen am 23. Dezember 1991

Bismuth, Chalcogen, Molybdenum, X-Ray

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{BiCl}]$ **1** reacts with silylated chalcogens $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = S, Se) to give the compounds $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]$ (E = Se **2**, S **3**). The structures of **2** and **3** were determined by X-ray crystallography. In the solid state two $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]$ units are linked by two Bi–Cl–Bi bridges to form the dimer $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]_2$ with a planar Bi_2Cl_2 ring. The $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]$ units contain distorted Mo_2BiE tetrahedra.

Einleitung

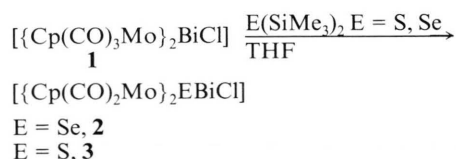
Metallorganisch substituierte Hauptgruppen-element-Halogenide können mit silylierten Chalkogenen $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = S, Se, Te) zu Verbindungen reagieren, die Element-Chalkogen-Ringe oder -Käfige enthalten. Beispiele dafür sind $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ [1], $[\text{Cp}_4(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni}_5\text{Sn}_6\text{Se}_9]$ [2], $[\text{Fc}_3\text{B}_3\text{Se}_3]$ (Fc: Ferrocenyl) [3] und $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{In}_4\text{S}_4]$ [4].

Wir interessierten uns nun dafür, ob sich dieses Syntheseprinzip auch auf Bismut-Verbindungen übertragen läßt. Als Modellreaktion wählten wir dazu die Umsetzung von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{BiCl}]$ **1** mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = S, Se).

Ergebnisse und Diskussion

Gibt man zu einer tiefgrünen Lösung von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{BiCl}]$ **1** in THF bei Raumtemperatur Bis(trimethylsilyl)selenan, so beobachtet man nach wenigen Minuten einen Farbwechsel nach rotbraun. Daneben entsteht ein schwarzer Niederschlag. Aus dem Reaktionsfiltrat erhält man nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus THF/ CH_2Cl_2 (1:1) schwarze Kristalle, die aus $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{SeBiCl}]$ **2** bestehen. In entsprechender Weise entsteht aus **1** und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ das Schwefel-Analogon $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{SBiCl}]$ **3**. In beiden Fällen bildet sich $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2]$ als Nebenprodukt. Die Syn-

these von **2** und **3** ist überraschend, da eigentlich die Spaltung der Bi–Cl-Bindung in **1** durch $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ erwartet wurde. Tatsächlich bleibt die Bi–Cl-Bindung jedoch intakt und formal werden zwei CO-Gruppen der Ausgangsverbindung **1** durch einen Chalkogenliganden E ersetzt.



Zur Klärung des molekularen Aufbaus von **2** und **3** fertigten wir Röntgenstrukturanalysen an. Die Daten zu den Kristallstrukturanalysen sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Tab. II und III enthalten die wichtigsten Bindungsparameter von **2** und **3**. In den Tab. V und VI sind die Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren aufgelistet.

2 und **3** besitzen einen sehr ähnlichen strukturellen Aufbau, der in Abb. 1 stellvertretend für das Selenderivat **2** gezeigt ist.

Danach bestehen **2** und **3** aus dimeren $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]_2$ -Einheiten, die sich aus der Verknüpfung zweier $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]$ -Moleküle über zwei Bi–Cl–Bi-Brücken ergeben. In den $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]$ -Fragmenten bilden die Atome Mo 1, Mo 2, Bi 1 und Se 1 (bzw. S 1) ein verzerrtes Tetraeder, wobei jedes der Molybdänatome zusätzlich von einem η^5 -Cp-Ring und zwei terminalen CO-Gruppen koordiniert wird. Die Bismutatome sind gleichzeitig Bestandteile eines planaren Bi_2Cl_2 -Ringes im Zentrum des Dimeren.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Merzweiler.

Tab. I. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**.*

Verbindung	2	3
Formel	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{SeBiCl}] \cdot \text{THF}$	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{SBiCl}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Raumgruppe	P1	P1
Meßtemperatur	213 K	200 K
Gitterkonstanten		
<i>a</i>	792,0(4) pm	835,7(5) pm
<i>b</i>	994,5(5) pm	1000,5(5) pm
<i>c</i>	1386,9(6) pm	1343,0(8) pm
α	101,14(4)°	109,68(4)°
β	103,76(4)°	101,43(4)°
γ	93,32(4)°	96,69(4)°
Zellvolumen <i>V</i>	$1,035 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$	$1,015 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	2
Dichte (ber.)	2,85 g/cm ³	2,95 g/cm ³
Strahlung	MoK α	MoK α
2 θ max.	56	52
Zahl der unabh. Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$	4561	4077
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	114,88 cm ⁻¹	99,10 cm ⁻¹
Strukturaufklärung	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	Mo, Bi, Se, Cl, C, O anisotrop, Atome des Solvens THF fehl- geordnet, isotrop. H-Positionen nicht lokalisiert	Mo, Bi, S, Cl, C, O anisotrop, H-Positionen nicht lokalisiert
Zahl der verfeinerten Parameter	228	235
<i>R</i> -Werte, <i>R</i> / <i>R</i> _w	0,054/0,051	0,062/0,062
Meßgerät: Siemens AED II; verwendete Rechenprogramme: SHELX [22], SCHAKAL [23]		

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56336, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Bindungslängen

Bi 1–Se 1	271,3(2)	Bi 1–Mo 1	296,8(2)
Bi 1–Mo 2	289,6(2)	Mo 1–Mo 2	313,7(2)
Mo 1–Se 1	259,8(2)	Mo 2–Se 1	261,8(2)
Bi 1–Cl 1	283,1(2)	Bi 1–Cl 1a	326,8(4)
Mo–C(Cp)	230(1)–240(2)		
Mo–C(CO)	196(1)–199(1)		
C–O	115(2)–116(2)		
C–C(Cp)	136(3)–148(2)		

Bindungswinkel

Mo 1–Bi 1–Mo 2	64,7(1)	Mo 1–Bi 1–Se 1	54,2(1)
Mo 2–Bi 1–Se 1	55,5(1)	Mo 1–Bi 1–Cl 1	108,6(1)
Mo 1–Bi 1–Cl 1a	165,7(1)	Mo 2–Bi 1–Cl 1	118,1(1)
Mo 2–Bi 1–Cl 1a	103,9(1)	Se 1–Bi 1–Cl 1	162,7(1)
Se 1–Bi 1–Cl 1a	112,7(1)	Bi 1–Mo 1–Mo 2	56,6(1)
Bi 1–Mo 1–Se 1	57,9(1)	Mo 2–Mo 1–Se 1	53,3(1)
Bi 1–Mo 2–Mo 1	58,8(1)	Bi 1–Mo 2–Se 1	58,7(1)
Mo 1–Mo 2–Se 1	52,7(1)	Bi 1–Se 1–Mo 1	67,9(1)
Bi 1–Se 1–Mo 2	65,8(1)	Mo 1–Se 1–Mo 2	73,9(1)
Bi 1–Cl 1–Bi 1a	95,8(1)	Cl 1–Bi 1–Cl 1a	84,2(1)
Mo–C–O	171(1)–174(1)		
C–C–C(Cp)	107(1)–109(1)		

Tab. II. Wichtigste Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **2** (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen

Bi 1–S 1	263,2(4)
Bi 1–Mo 2	285,0(2)
Bi 1–Cl 1a	338,3(5)
Mo 1–S 1	247,7(4)
Mo–C(Cp)	229(2)–239(1)
Mo–C(CO)	198(2)–201(2)
C–C(Cp)	135(4)–144(3)
C–O	113(2)–117(2)

Bi 1–Mo 1	297,3(2)
Bi 1–Cl 1	285,5(5)
Mo 1–Mo 2	310,0(3)
Mo 2–S 1	249,0(4)

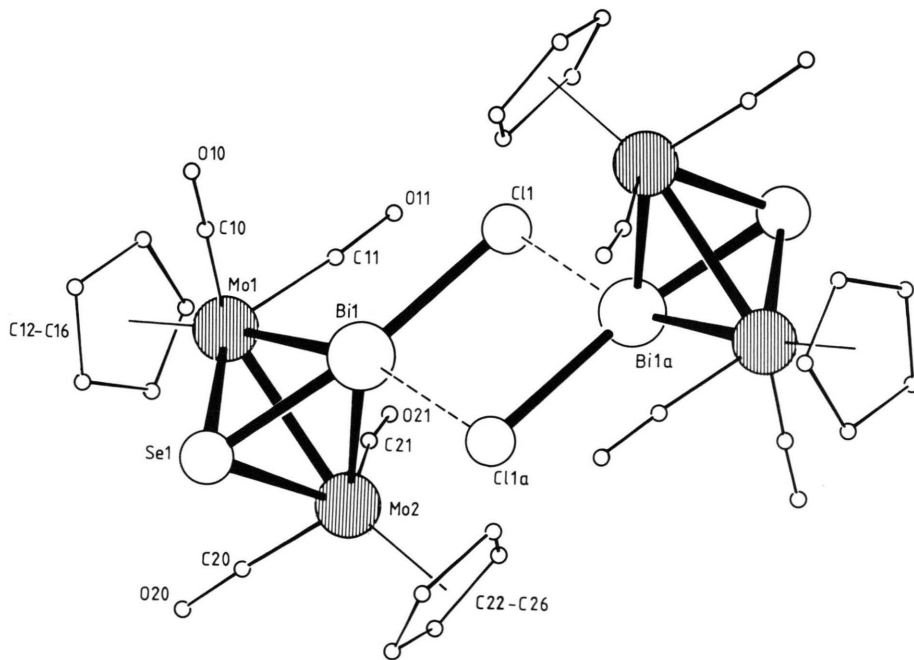
Tab. III. Wichtigste Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **3** (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungswinkel

Mo 1–Bi 1–Mo 2	64,3(1)	Mo 1–Bi 1–Cl 1	168,8(1)
Mo 1–Bi 1–S 1	52,0(1)	Mo 1–Bi 1–Cl 1a	112,0(1)
Mo 2–Bi 1–Cl 1	107,3(1)	Mo 2–Bi 1–Cl 1a	99,7(1)
Mo 2–Bi 1–S 1	53,9(1)	S 1–Bi 1–Cl 1	152,1(1)
Bi 1–Mo 1–Mo 2	55,9(1)	Bi 1–Mo 1–S 1	56,9(1)
Bi 1–Mo 2–Mo 1	59,8(1)	Bi 1–Mo 2–S 1	58,6(1)
Mo 1–Mo 2–S 1	51,2(1)	Bi 1–S 1–Mo 1	71,1(1)
Bi 1–S 1–Mo 2	67,5(1)	Mo 1–S 1–Mo 2	77,2(1)
Cl 1–Bi 1–Cl 1a	75,8(1)	Bi 1–Cl 1–Bi 1a	104,2(1)
Mo–C–O	171(1)–175(1)		
C–C–C(Cp)	106(2)–111(2)		

Tab. IV. Typische Bi-Chalkogen-Bindungslängen (pm).

Verbindung	Bi–E	Lit.
[AsPh ₄][Bi ₂ S ₃₄]	268,3–281,7	[16]
[{Cp(CO) ₂ Fe} Bi{SC(S)NEt ₂ }]	271,9–300,0	[17]
[Bi(S ₂ PET ₂) ₃]	278,2–279,4	[18]
[Ph ₂ BiSePh]	270,4	[19]
[BaBiSe ₃]	268,4–340,5	[20]
[Cs ₃ Bi ₇ Se ₁₂]	277,7–319,7	[21]

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. (Bezifferung der Bi-, Mo-, S- und Cl-Atome in **3** analog).

Tab. V. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{SeBiCl}] \cdot \text{THF}$ (**2**) (ohne Atome des Lösungsmittels, $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Bi 1	0,21020(6)	0,52840(4)	0,41736(3)	0,0324(1)
Mo 1	0,3467(1)	0,5025(1)	0,23371(6)	0,0280(2)
Mo 2	0,2339(1)	0,7779(1)	0,34053(7)	0,0311(3)
Se 1	0,5129(1)	0,6600(1)	0,40677(8)	0,0340(3)
Cl 1	−0,1187(5)	0,3683(5)	0,3643(3)	0,070(1)
O 10	0,408(2)	0,229(1)	0,3115(8)	0,062(4)
O 11	−0,041(1)	0,371(1)	0,1379(7)	0,057(3)
O 20	0,521(1)	0,929(1)	0,2650(9)	0,063(4)
O 21	0,006(1)	0,693(1)	0,1180(7)	0,065(4)
C 10	0,387(2)	0,333(1)	0,289(1)	0,043(4)
C 11	0,099(2)	0,422(1)	0,1811(8)	0,041(4)
C 12	0,321(2)	0,499(2)	0,0623(9)	0,053(4)
C 13	0,444(3)	0,612(2)	0,117(1)	0,068(6)
C 14	0,596(2)	0,564(2)	0,176(1)	0,074(6)
C 15	0,566(2)	0,425(2)	0,160(1)	0,060(5)
C 16	0,392(2)	0,381(2)	0,0871(9)	0,048(4)
C 20	0,418(2)	0,871(1)	0,292(1)	0,045(4)
C 21	0,097(2)	0,713(1)	0,199(1)	0,044(4)
C 22	0,113(2)	0,983(1)	0,357(1)	0,050(4)
C 23	0,254(2)	0,990(1)	0,447(1)	0,052(4)
C 24	0,206(2)	0,891(1)	0,501(1)	0,050(4)
C 25	0,037(2)	0,821(1)	0,445(1)	0,059(5)
C 26	−0,018(2)	0,878(2)	0,356(1)	0,053(4)

Tab. VI. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{SBiCl}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) (ohne Atome des Lösungsmittels, $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Bi 1	0,21776(7)	0,42461(6)	0,90544(4)	0,0263(1)
Mo 1	0,3323(1)	0,2523(1)	0,71464(8)	0,0235(3)
Mo 2	0,1859(2)	0,5273(1)	0,7301(1)	0,0249(3)
Cl 1	0,1255(5)	0,6770(4)	0,1155(3)	0,044(1)
S 1	0,4623(4)	0,5081(4)	0,8293(3)	0,030(1)
O 11	0,011(2)	0,049(1)	0,708(1)	0,048(4)
O 12	0,506(2)	0,155(1)	0,9011(9)	0,048(4)
O 13	−0,079(2)	0,260(1)	0,559(1)	0,058(4)
O 14	0,359(2)	0,543(2)	0,546(1)	0,067(6)
C 1	0,504(2)	0,263(2)	0,597(1)	0,041(5)
C 2	0,342(2)	0,215(2)	0,531(1)	0,041(5)
C 3	0,276(2)	0,079(2)	0,537(1)	0,040(5)
C 4	0,403(2)	0,047(2)	0,608(1)	0,041(5)
C 5	0,548(2)	0,162(2)	0,644(1)	0,041(5)
C 6	−0,051(3)	0,620(2)	0,746(2)	0,071(9)
C 7	0,022(3)	0,674(2)	0,679(1)	0,056(7)
C 8	0,172(4)	0,761(2)	0,736(2)	0,07(1)
C 9	0,197(4)	0,762(2)	0,849(2)	0,11(1)
C 10	0,055(5)	0,674(3)	0,850(2)	0,09(1)
C 11	0,125(2)	0,134(1)	0,716(1)	0,031(4)
C 12	0,440(2)	0,197(1)	0,836(1)	0,030(4)
C 13	0,028(2)	0,350(2)	0,623(1)	0,038(5)
C 14	0,301(2)	0,528(2)	0,612(1)	0,039(5)

Die Bi–Cl-Abstände differieren innerhalb des Bi_2Cl_2 -Ringes sehr stark und betragen 283,1(5) und 326,8(4) pm im Selenderivat **2**. In **3** liegen die entsprechenden Werte bei 285,5(5) und 338,3(5) pm. Offensichtlich bestehen nur schwache Wechselwirkungen zwischen beiden $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{EBiCl}]$ -Molekülen. Eine Assoziation von metallorganisch substituierten Bismut-Chloriden über verbrückende Chloratome wird häufig beobachtet. In bisher untersuchten Strukturen wurden beispielsweise Bi_2Cl_2 -Vierringe ($[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{BiCl}]$) [5], Bi_3Cl_3 -Sechsringe ($[\{\text{RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{BiCl}]$, R = H, Me) [6, 7] und unendliche Bi–Cl-Ketten ($[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{BiCl}]$) [8] gefunden.

In den Mo_2BiE -Gerüsten von **2** und **3** findet man Bi–E-Abstände von 271,3(2) pm für **2** und 263,2(4) pm im Fall des Schwefelanalogs **3**. Diese Werte fallen in einen Bereich, der auch für andere Bismut-Chalkogen-Verbindungen typisch ist, wie ein Vergleich mit den Daten der Tab. IV zeigt. Die Bi–Mo-Abstände betragen in **2** 289,6(2)–296,8(2) pm, in **3** 289,6(2)–297,3(2) pm. Ähnliche Bi–Mo-Bindungslängen konnten auch in $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{BiCl}]$ (292,1(1)–298,3(1) pm) [8], $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{tBuNC})\text{Mo}\}_2\text{BiCl}]$ (293,1(1)–297,8(1) pm) [9], $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{Bi}_2]$ (284,8(1)–298,5(1) pm) [10] und $[\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}_2\text{BiEt}]$ (299,4(1)–299,6(1) pm) [11] beobachtet werden. Die Mo–Mo-Abstände ergeben sich in **2** und **3** zu 313,7(2) pm bzw. 310,0(3) pm und sind mit einer Mo–Mo-Einfachbindung konsistent. Eine vergleichbare Mo–Mo-Bindungslänge wird in $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{Bi}_2]$ (316,2(2) pm) gefunden (Cp': $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) [10].

Setzt man die Gültigkeit der 18-Elektronenregel voraus, so können **2** und **3** als Komplexe des 4-Elektronendonators $\text{E}=\text{Bi}-\text{Cl}$ aufgefaßt werden, der „side on“ an das 32-Valenzelektronenfragment $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2$ gebunden ist.

Isoelektronische Analoga zu $\text{E}=\text{Bi}-\text{Cl}$ sind Thioxaphosphane, deren Koordinationsverhalten beispielsweise in den Komplexen $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\eta^2, \mu^2\text{-PMeS})\text{Mn}(\text{CO})_5]$ [12], $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})(\eta^2, \mu^2\text{-PRS})]$ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) [13] und $[\text{Os}(\eta^2\text{-PHS})(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ [14] untersucht wurde.

In freier Form sind Thioxaphosphane und auch entsprechende O-Analoga, z. B. POCl , hoch reaktive Verbindungen, zu deren Studium spezielle Matrixisolationstechniken erforderlich sind [15].

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter Argon- oder Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch von Wasser- und Sauerstoff-Spuren befreit.

$[\{Cp(CO)_2Mo\}_2SeBiCl]$ **2**

Zu einer Lösung von 2,05 g (2,79 mmol) $[\{Cp(CO)_3Mo\}_2BiCl]$ [8] in 80 ml THF gibt man 315 mg (1,4 mmol) $Se(SiMe_3)_2$, gelöst in 20 ml THF. Die Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb von 10 min von dunkelgrün nach braun, und es fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Nach 1 d Reaktionszeit wird vom Unlöslichen (380 mg) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkonzentriert. Anschließend nimmt man den Rückstand in einem Gemisch THF/ CH_2Cl_2 (1:1) auf. Bei 243 K erhält man **2** in Form schwarzer Kristalle. Ausbeute: 0,2 g (11%).

$C_{14}H_{10}O_4BiClMo_2Se$ (710,60)
Ber. C 23,66 H 1,42,
Gef. C 24,0 H 1,39.

IR-Spektrum (KBr), ν_{CO} (cm^{-1}): 1985 (st), 1950 (st), 1920 (st), 1865 (st).

$[\{Cp(CO)_2Mo\}_2S BiCl]$ **3**

3,82 g (5,2 mmol) $[\{Cp(CO)_3Mo\}_2BiCl]$ werden in 100 ml frisch destilliertem THF gelöst und unter Rühren mit 464 mg (2,6 mmol) $S(SiMe_3)_2$ versetzt. Im Laufe von 24 h färbt sich die ursprünglich grüne Lösung braun. Man filtriert vom Unlöslichen ab, engt das Filtrat auf 20 ml ein und läßt es auf Kieselgur aufziehen. Eine anschließende Chromatographie an Kieselgur mit einem Pentan/Toluol-Gemisch (1:3) als Laufmittel liefert eine tiefrote Lösung. Beim Abkühlen auf 243 K fällt **3** in Form schwarzer Kristalle aus. Ausbeute: 0,4 g (10%).

$C_{14}H_{10}O_4BiClMo_2S$ (757,50)
Ber. C 22,20 H 1,33,
Gef. C 21,8 H 1,40.

IR-Spektrum (KBr), ν_{CO} (cm^{-1}): 1975 (st), 1950 (st), 1930 (st), 1920 (st), 1890 (st), 1880 (sst), 1830 (m), 1790 (st).

- [1] K. Merzweiler und L. Weisse, Z. Naturforsch. **45b**, 971 (1990).
- [2] K. Merzweiler und L. Weisse, Z. Naturforsch. **46b**, 695 (1991).
- [3] H. Horn, F. Rudolph, R. Ahlrichs und K. Merzweiler, Z. Naturforsch. **47b**, 1 (1992).
- [4] K. Merzweiler, F. Rudolph und L. Brands, Z. Naturforsch. **47b**, 470 (1992).
- [5] J. v. Seyerl und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **195**, 207 (1980).
- [6] J. M. Wallis, G. Müller und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. **325**, 159 (1987).
- [7] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington und N. C. Norman, Polyhedron, **6**, 2031 (1987).
- [8] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, A. J. Tucker und M. J. Winter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1988**, 2941.
- [9] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington und N. C. Norman, J. Organomet. Chem. **335**, C1 (1987).
- [10] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington und N. C. Norman, Polyhedron **7**, 2239 (1988).
- [11] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman und N. Wishart, J. Organomet. Chem. **399**, C21 (1990).
- [12] E. Linder, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **96**, 287 (1984).
- [13] H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani und A. C. Wills, Organometallics **2**, 1422 (1983).
- [14] D. S. Bohle, C. E. Rickard, W. R. Roper, Angew. Chem. **100**, 308 (1988).
- [15] M. Binnewies, H. Schnöckel, Chem. Rev. **90**, 321 (1990).
- [16] A. Müller, M. Zimmermann und H. Bögge, Angew. Chem. **98**, 259 (1986).
- [17] M. Wieber, D. Wirth und C. Burschka, Z. Naturforsch. **40b**, 258 (1985).
- [18] D. B. Sowerby und I. Haiduc, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1987**, 1257.
- [19] F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pellizi, R. Poli und F. Ungari, Inorg. Chem. **27**, 3730 (1988).
- [20] K. Volk, G. Cordier, R. Cook und H. Schäfer, Z. Naturforsch. **35b**, 136 (1980).
- [21] G. Cordier, H. Schäfer und C. Schwidetzky, Rev. Chim. Mineral. **22**, 676 (1985).
- [22] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [23] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).