

Journal of Organometallic Chemistry, 367 (1989) 197–204
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09720

Reaktivität der Metall–Metall-Mehrfachbindung in Übergangsmetall-Komplexen

XIV *. Reaktion von $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit Schwefel oder Selen und Molekülstruktur von $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})_2$

Henri Brunner, Norbert Janietz, Joachim Wachter *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,
 D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Dezember 1988)

Abstract

The reaction of $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$ ($M=M$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with elemental sulfur or selenium gives the complexes $\text{Cp}_2^* \text{CoRhS}_8$ and $\text{Cp}_2^* \text{CoRhSe}_5$, both are distinguished by a high chalcogen content. The only CO containing intermediate product $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\text{CO})_2\text{Se}_2$ that was isolated has been characterized by an X-ray diffraction study. The compound contains a rhombohedral, planar M_2E_2 four-membered ring (angle Co–Se–Rh $101.3(1)^\circ$) bonded to *anti*-oriented Cp^* and CO ligands. Other CO-containing intermediates can be detected only spectroscopically. Thus the Co atom in the M–M double bond exerts an accelerating influence on the reaction rate when compared to Rh.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$ ($M=M$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit elementarem Schwefel oder Selen führt zu den chalcogenreichen Komplexen $\text{Cp}_2^* \text{CoRhS}_8$ und $\text{Cp}_2^* \text{CoRhSe}_5$. Als einziges CO-haltiges Zwischenprodukt konnte $\text{Cp}_2^* \text{CoRh}(\text{CO})_2\text{Se}_2$ in Substanz isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

* XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

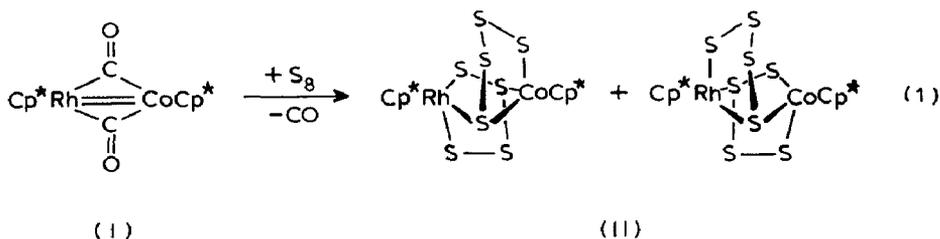
Die Verbindung enthält einen rhomboedrischen, planaren M_2E_2 -Vierring (Winkel Co–Se–Rh $101.3(1)^\circ$) mit dazu *anti*-ständigen Cp^* - und CO-Liganden. Weitere CO-haltige Zwischenstufen können nur spektroskopisch erfaßt werden. Hieraus kann auf einen reaktionsbeschleunigenden Einfluß des Co-Atoms in der M–M-Doppelbindung im Vergleich zu Rh geschlossen werden.

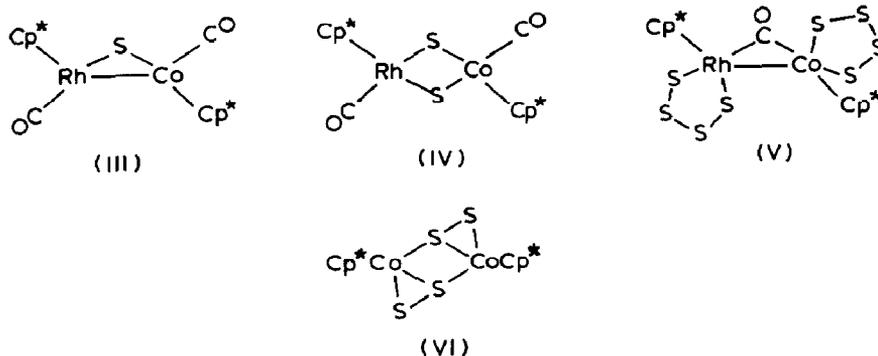
Einleitung

Die M–M-Doppelbindungen der Komplexe $Cp_2^*M_2(\mu-CO)_2$ ($M = Co, Rh$; $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) sind in der Lage, ein oder zwei Äquivalente an elementarem Schwefel oder Selen zu addieren [1]. Bei Verwendung von überschüssigem Chalkogen erhält man dagegen CO-freie, diamagnetische Verbindungen von erheblich höherem Chalkogengehalt [1,2]. Da sowohl die Konstitution als auch die Stabilität der gebildeten Produkte nicht nur vom eingesetzten Chalkogen, sondern auch von der Natur des Übergangsmetalls bestimmt werden, lag es nunmehr nahe, die Reaktion des gemischt kernigen Komplexes $Cp_2^*CoRh(\mu-CO)_2$ (I) mit den entsprechenden Chalkogenen zu untersuchen. Unterschiede in der Reaktivität von $3d$ - und $4d$ -Übergangsmetallmehrfachbindungssystemen gegenüber Chalkogenen sind außer für die Elemente Co und Rh bisher nur für die Elemente Cr, Mo und W untersucht worden [2,3]. Untersuchungen über gemischt kernige Komplexe liegen dagegen nicht vor.

Die Reaktion von $Cp_2^*CoRh(CO)_2$ mit Schwefel

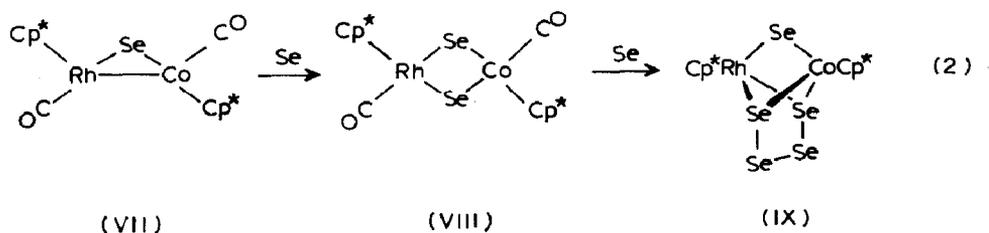
Setzt man die blaugrüne THF-Lösung von I mit einem Moläquivalent S_8 bei Raumtemperatur um, so bildet sich unter rascher Farbänderung ein CO-freier, rotbrauner Komplex II (Gl. 1). Analytische und massenspektroskopische [4] Untersuchungen belegen, daß es sich hierbei um einen schwefelreichen Komplex der Zusammensetzung $Cp_2^*CoRhS_8$ handelt, der analog zu dem bereits röntgenstrukturanalytisch gesicherten $Cp_2^*Rh_2S_8$ [5] aufgebaut sein könnte. Komplex II wäre demnach durch je einen CoS_4 - und einen RhS_4 -Chelatring charakterisiert. Bedingt durch die asymmetrische Verknüpfung zu einem $CoRhS_3$ -Fünfring wären die zwei in Gl. 1 aufgeführten Strukturisomere möglich. Im 1H -NMR-Spektrum lassen sich jedoch anstelle der erwarteten vier Signale für die CH_3 -Protonen nur zwei Singulets, nämlich bei 1.63 und 1.67 ppm beobachten, was auf die Existenz nur eines Isomeren hindeutet und eventuell auf einen steuernden Einfluß des Co-Atoms zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang muß vermerkt werden, daß die Präsenz zweier Co-Atome in M–M-Doppelbindungssystem zur Bildung nur eines einzigen Produkts ($Cp_2^*Co_2S_4$, VI) führt [6].





Schema 1

Vergleicht man die Reaktivität der Co=Rh-Bindung in I mit derjenigen des analogen Rh=Rh-Komplexes, so findet man eine drastische Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Co: Die Addukte III–V (Schema 1) bilden sich bereits bei -60°C , was sich IR-spektroskopisch beweisen läßt ($\nu(\text{CO})$: III: 1960; IV: 2020; V: 1812 cm^{-1}). Im Gegensatz zu den analogen Dirhodiumkomplexen disproportionieren ihre Lösungen entweder bereits bei tiefen Temperaturen oder reagieren zu II weiter.



Die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{CoRh}(\text{CO})_2$ mit Selen

Die Addition von Selen an die Co=Rh-Bindung von I verläuft stufenweise (Gl. 2). Allerdings ist das zuerst gebildete Monoaddukt VII nur IR-spektroskopisch nachzuweisen ($\nu(\text{CO})$ 1955 cm^{-1}), es disproportioniert in Lösung rasch zu I und dem Diaddukt VIII. Damit ist VII bezüglich seiner Stabilität in etwa zwischen seine beiden homonuklearen Homologen einzuordnen: während $\text{Cp}^*_2\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})$ bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte, gelang die Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})$ problemlos [1,7]. Strukturell ist dieser Komplex durch einen Rh_2Se -Dreiring charakterisiert, in dem Se als 2-e-Ligand fungiert [8]. Die Beteiligung von Co in diesem Bindungssystem könnte jedoch bedeuten, daß die M–M-Bindung zugunsten von M–Chalkogendoppelbindungen aufgegeben wird, womit die Brückenliganden formal zu 4-e-Liganden umgewandelt würden. Dieser unterschiedliche Sachverhalt für strukturell analoge 3d- bzw. 4d-Komplexe konnte am Beispiel der Verbindungsklasse $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) stichhaltig belegt werden [9].

Der grünblaue Komplex VIII läßt sich gezielt durch Umsetzung von drei Äquivalenten gealtertem roten Selen (frisch hergestelltes rotes Selen ist zu reaktiv

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe II-V, VII-IX

	IR (cm ⁻¹ , KBr)		¹ H-NMR ^c ($\delta(\text{CH}_3)$)
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{M-CO})$	
II	—		1.63, 1.67
III	1960 ^a		^a
IV	2020 ^a		^a
V	1812 ^a		^a
VII	1955 ^b		^a
VIII	1990vs	500s, 490m, 480m	1.82, 1.91
IX	—		1.57, 1.61

^a Siehe Text. ^b THF-Lösung. ^c CDCl₃-Lösung, i-TMS; Varian EM-360L Spektrometer (33° C).

und führt sofort zu Totalsubstitution von CO) mit I bei Raumtemperatur darstellen. Im FD-Massenspektrum läßt sich die sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen vom Molekülpeak verfolgen. Die massenspektroskopisch festgestellte Labilität der terminalen CO-Liganden ($\nu(\text{CO})$ 1990 cm⁻¹) ist auch präparativ nachvollziehbar. Beim Erwärmen einer Toluollösung von I bildet sich ein Komplex der Zusammensetzung Cp₄^{*}Co₂Rh₂Se₄, dessen Struktur Gegenstand derzeitiger Untersuchungen ist.

Der CO-freie Komplex IX ist aus I mit überschüssigem Selen darstellbar. Wie bereits in Cp₂^{*}Co₂Se₅ [1] und Cp₂^{*}Rh₂Se₅ [10] sollten die beiden Metallatome durch einen Se₄²⁻- und einen Se²⁻-Liganden verbrückt sein unter Ausbildung eines nahezu planaren Pseudofünfrings, der die Co-Rh-Achse halbiert und auf dieser senkrecht steht. Trotz der symmetrischen Anordnung der Liganden werden im ¹H-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die CH₃-Protonen gefunden (Tab. 1), was wie in VIII auf die unterschiedliche Natur der Metallatome zurückzuführen ist.

Tabelle 2

Lageparameter ($\times 10^4$) sowie Temperaturfaktoren ($\times 10^3$; U_{equiv} für M, Se; U_{isotrop} für C, O) von Cp₂^{*}CoRh(CO)₂Se₂ (VIII)^a

Atom	x	y	z	U^a
M	925(2)	273(2)	9048(1)	35(1)
Se(1)	1690(2)	154(3)	10640(1)	50(1)
C(11)	1234(37)	-1587(19)	9020(18)	116(16)
O(11)	1475(25)	-2723(15)	8985(14)	131(11)
C(1)	2426(22)	998(18)	8186(11)	41(7)
C(2)	816(22)	1028(18)	7738(11)	36(7)
C(3)	-52(25)	2029(23)	8106(16)	54(9)
C(4)	1176(35)	2531(18)	8872(17)	59(11)
C(5)	2766(24)	1875(18)	8984(12)	47(8)
C(6)	3844(22)	118(22)	7959(14)	78(10)
C(7)	68(26)	285(28)	6853(14)	106(13)
C(8)	-1732(23)	2462(32)	7747(20)	131(16)
C(9)	931(43)	3668(21)	9539(22)	170(22)
C(10)	4297(25)	2122(23)	9628(14)	71(11)

^a $U_{\text{equiv}} = 1/3$ Spur U ; M steht für Rh und Co (1/1 statistisch verteilt).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $Cp_2^*CoRh(CO)_2Se_2$ (VIII)^a

M–Se(1)	2.406(2)	Se(1)–M–Se(1')	78.7(1)
M–Se(1')	2.411(3)	Se(1)–M–C(11)	88.7(9)
M–C(1)	2.18(2)	Se(1')–M–C(11)	89.1(1.1)
M–C(2)	2.15(2)	M–Se(1)–M'	101.3(1)
M–C(3)	2.24(2)		
M–C(4)	2.18(2)		
M–C(5)	2.20(2)		
M–C(11)	1.80(2)		
Se(1)···(Se(1'))	3.055(3)		

^a Da Co und Rh statistisch 1/1 verteilt sind, entspricht M dem Mittel der Elektronendichten aus beiden Elementen.

Die Molekülstruktur von $Cp_2^*CoRh(CO)_2Se_2$ (VIII)

Komplexe des Typs $Cp_2^*M_2(CO)_2E_2$ (M = Co, Rh; E = S, Se, Te) können prinzipiell entweder zwei Se^{2-} - oder eine $\eta^1-Se_2^{2-}$ -Brücke enthalten, die zwar beide je acht Elektronen zur Gesamtelektronenbilanz beitragen (letztere u. a. über $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkungen), jedoch unterschiedliche Formalladungen der Zentralmetallatome zur Folge haben. Während der zweite Ligandentyp bereits in Komplexen vom Typ $[C_5R_5M(CO)_2]E_2$ (M = Mn, Re; E = S, Se [11]) nachgewiesen werden konnte, steht eine strukturelle Klärung für die VIII zugehörige Verbindungsklasse noch aus.

Einkristalle von VIII wurden aus $CH_2Cl_2/Hexan$ (3/2) gewonnen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 2 und 3 aufgelistet. Bedingt durch die geringe Zahl von Reflexen und die statistische Verteilung der Co- und Rh-Atome von 1/1 ist die Aussagekraft der Bindungsparameter etwas eingeschränkt. Eindeutig jedoch ist die Präsenz eines planaren M_2Se_2 -Vierrings mit hierzu *anti*-ständigen C_5Me_5 - und CO-Liganden (Fig. 1). Eine analoge Stereochemie ist für $Cp_2^*Rh_2(CO)_2Se$ in Bezug auf den M_2Se -Dreiring gefunden worden [1]. Ein prinzipiell denkbare *syn*-Isomer konnte bei der Insertion eines Se-Atoms in die Rh–Rh-Bindung nicht isoliert

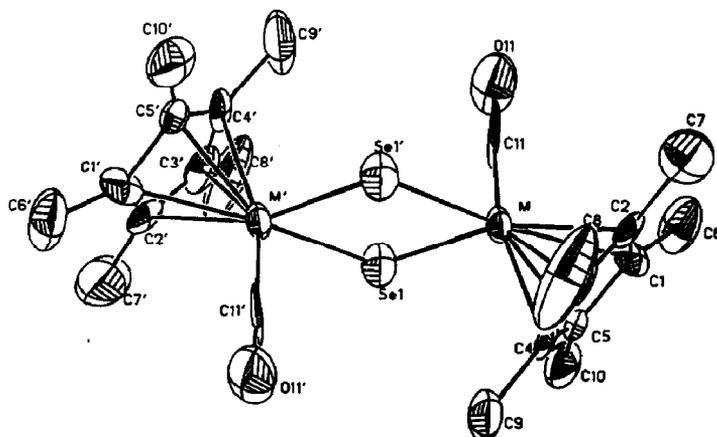


Fig. 1. Struktur von $(C_5Me_5)_2CoRh(CO)_2Se_2$ (VIII) im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. M steht für Rh und Co (1/1 statistisch verteilt).

werden. Überraschend groß ist der Winkel an den Selenbrücken ($101.3(1)^\circ$). Strukturell charakterisierte M_2E_2 -Vierringe, die weder eine M–M- noch eine E–E-Wechselwirkung besitzen (E = Se, Te) sind extrem selten. Sie zeichnen sich durch M–E–M-Winkel von etwas weniger als 90° am Chalkogen E und E–E-Abstände über 3.5 \AA aus [12]. Dagegen liegen dieselben Winkel in $(PMe_3)_6Co_2(\mu-Se)_2$ bei 103.6° und der Se–Se-Abstand beträgt $2.893(2) \text{ \AA}$ [13]. Da der Komplex entgegen den EAN-Regeln diamagnetisch ist, muß ein Spinaustausch über die Liganden erfolgen. Entsprechend verkürzt sind auch die M–Se-Abstände. In VIII erreichen zwar beide Metallatome Edelgaskonfiguration, dennoch scheint der Se–Se-Abstand von $3.055(3) \text{ \AA}$ auf intramolekulare Kontakte zwischen beiden Se-Atomen hinzuweisen. Ähnliche elektronische Verhältnisse wie in VIII liegen in $Cp_4Ni_4Se_2(PPh_3)_2$ vor, wo $d(Se \cdots Se)$ $3.117(1) \text{ \AA}$ beträgt [14].

Eine weitergehende Analyse des Bindungssystems in VIII wird durch die Fehlordnung der beiden Metallatome leider verhindert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß und unter Verwendung von trockenen N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Weitere Angaben zur Arbeitstechnik finden sich in Ref. [1]. Bei allen Versuchen wurde unter N_2 "gealtertes" rotes, amorphes Selen verwendet. $Cp_2^*CoRh(CO)_2$ (I) wurde durch Reaktion von $Cp^*Rh(CO)_2$ mit $Cp^*Co(C_2H_4)_2$ hergestellt (Petrolether 60/40; 110 min bei $55^\circ C$; 84% Ausbeute nach Chromatographie an SiO_2 /Toluol) [15].

*Darstellung von $Cp_2^*CoRhS_8$ (II)*

Die blaugrüne Lösung von 150 mg (0.31 mmol) $Cp_2^*CoRh(CO)_2$ und 79 mg (0.31 mmol) S_8 in 70 ml THF wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach braun ändert. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und an Al_2O_3 (Säule $8 \times 3 \text{ cm}$) chromatographiert. Mit Toluol/ Et_2O (15/1) eluiert man eine rotbraune Zone, die II in 60% Ausbeute enthält. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1/1) erhält man schwarzbraune Kristalle.

Elementaranalyse: Gef.: C, 35.21; H, 4.43. $C_{20}H_{30}CoRhS_8$ (688.8) ber.: C, 34.87; H, 4.39%. Molmasse 656 (FD-MS aus Toluol; entspricht $[M - S]^+$).

*Darstellung von $Cp_2^*CoRh(CO)_2Se_2$ (VIII)*

Die Lösung von 120 mg (0.25 mmol) I und 59 mg (0.75 mmol) Selen in 50 ml THF wird 5 min bei $20^\circ C$ gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand wird an Al_2O_3 (Säule $15 \times 3 \text{ cm}$) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man VIII als grünbraune Zone in 84% Ausbeute. Das so erhaltene Produkt wird aus CH_2Cl_2 /Hexan (3/2) umkristallisiert.

Elementaranalyse: Gef.: C, 40.81; H, 4.89; $C_{22}H_{30}O_2CoRhSe_2$ (646.2) ber.: C, 40.89; H, 4.68%. Molmasse 648 (FD-MS aus Toluol; bzgl. ^{80}Se).

*Darstellung von $Cp_2^*CoRhSe_5$ (IX)*

Ein Gemisch aus 130 mg (0.27 mmol) I, 168 mg (2.13 mmol) Selen und 80 ml THF wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung des überschüssigen Selens wird die braune Lösung über Al_2O_3 (Säule $7 \times 3 \text{ cm}$) filtriert, wobei mit 50

ml THF nachgewaschen wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 100 ml Toluol auf und chromatographiert an SiO₂ (Säule 18 × 3 cm). Mit Toluol eluiert man zunächst Spuren nicht identifizierbarer Verbindungen und dann mit Toluol/Et₂O (15/1) den gewünschten Komplex als braune Zone (Ausbeute 64%). IX erhält man analysenrein durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan (1/1).

Elementaranalyse: Gef.: C, 28.50; H, 3.64. C₂₀H₃₀CoRhSe₅ (827.1) ber.: C, 29.04; H, 3.66%. Molmasse 832 (FD-MS aus Toluol; bzgl. ⁸⁰Se).

Röntgenographische Daten von Komplex VIII

Grünbrauner Kristall (0.38 × 0.46 × 0.53 mm³), monoklin C_{2h}-P2₁/n; Zellkonstanten: *a* 8.439(7), *b* 9.517(7), *c* 15.61(1) Å, β 104.64(7)°; *V* 1213.0 Å³, *Z* = 2; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan Messung: 4 Reflexe 9.9 < 2θ < 33.0°, Transmiss. Fakt. (min/max) 0.78/1.00), μ = 43.4 cm⁻¹, *F*₀₀₀ = 636, *d*(röntg) = 1.77 g cm⁻³; AED II der Fa. Siemens-Stoe [16]. Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, Ω-scans, *h*(0/11), *k*(0/12), *l*(-20/20), im vermessenen Bereich mögliche Reflexe 2180, 1350 ≥ 2σ(*I*), unabhängige 1161(*I* ≥ 2.5σ(*I*)). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [17] fixiert; *R*_{anisotrop} = 0.068, *R*_w = 0.057 (*R*_w = [Σ_w(|*F*_o - *F*_c)²/Σ_w*F*_o²]^{1/2}); Restelektronendichte (max/min) 1.01/-1.87e/Å³, shift/esd(mean/max) = 0.05/-0.48, *Goof* = [Σ_w(|*F*_o - *F*_c)²/NO - NV]^{1/2} = 4.45.

Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [17], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [18].

Literatur

- 1 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 237.
- 2 J. Wachter, *J. Coord. Chem. B*, 15 (1987) 219.
- 3 K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadli, M.L. Ziegler und R.P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 323.
- 4 Wie auch für Cp₂*Rh₂S₈ [5] wird für II im FD-Massenspektrum nur der um ein S-Atom verringerte Molekülpeak beobachtet.
- 5 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 708.
- 6 H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1986) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1060.
- 7 W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1271; W.A. Herrmann und J. Weichmann, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 287.
- 8 Bei dieser Betrachtungsweise sind die Brückenliganden formal als ungeladen anzusehen.
- 9 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 301.
- 10 H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 908.
- 11 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 12 F. Bottomley, T.-T. Chin, G.O. Egharevba, L.M. Kane, D.A. Pataki und P.S. White, *Organometallics*, 7 (1988) 1214; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Nolte, J.L. Petersen, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) C21.
- 13 H.F. Klein, M. Gaß, U. Koch, B. Eisenmann und H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 830.
- 14 D. Fenske, A. Hollnagel und K. Merzweiler, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 965.

- 15 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 757.
- 16 STRUCSY, Structure System Program Package, Fa. Stoe, Darmstadt, FRG, 1984.
- 17 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen, FRG, 1983.
- 18 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.