

Synthese und Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, einem Komplex mit $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung

Synthesis and Crystal Structure of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$,
a Complex with $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ Bonding

Kay Jansen, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn
Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt

Z. Naturforsch. **42b**, 1097–1101 (1987); eingegangen am 2. März 1987

Tetrabenzoato-tetrachloro-dimolybdate, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

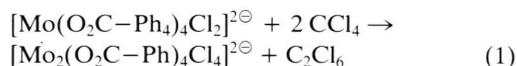
The title compound has been prepared from $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_2]$ and CCl_4 in CH_2Cl_2 solution as moisture sensitive crystals, which are black in reflexion and yellow in transmission. $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ was characterized by a X-ray crystal structure determination (7873 observed independent reflexions, $R = 0.048$). It crystallizes in the space group $\text{P}\bar{1}$ with one formula unit in the unit cell; the lattice constants are $a = 1186.4$; $b = 1404.0$; $c = 1451.0$ pm; $\alpha = 61.98^\circ$; $\beta = 78.91^\circ$; $\gamma = 78.26^\circ$. The structure consists of PPh_4^{\oplus} ions, CH_2Cl_2 molecules and centrosymmetric anions $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ containing a molybdenum $d^3 d^3$ unit with a relatively long $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ bond of 249.6 pm. The $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ group is spanned in a chelate manner by four O atoms of two benzoate groups and by two further single O atoms of two further benzoate groups. Two terminal Cl atoms on each Mo atom complete the pentagonal bipyramidal coordination spheres about the Mo atoms.

1. Einleitung

Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Metall-Bindung, für die Beispiele von $\text{M}-\text{M}$ -Einfachbindung bis $\text{M}\equiv\text{M}$ -Vierfachbindung bekannt sind, haben in den vergangenen Jahren wegen ihrer vielseitigen Chemie und auch aus theoretischen Gründen weitgespannte Interessen geweckt [1]. Besonders variationenreich ist die Chemie der Komplexe mit Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen, von denen allerdings nur wenige Beispiele strukturell untersucht sind [2]. In diesen überwiegt die MO -Konfiguration $\sigma^2 \pi^4$ für die $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung mit einem Bereich von 220–240 pm für den MoMo -Abstand [2], doch wurde unlängst auch über ein Beispiel mit der MO -Konfiguration $\pi^4 \delta^2$ berichtet, in dem die $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindungslänge mit 213 pm extrem kurz ist [3]. Vielfach sind in diesen Komplexen die MM -Hanteln durch geeignete Chelate überspannt. Wir berichten im folgenden über einen $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Komplex, in dem ein bisher unbekanntes Verknüpfungsprinzip der Benzoatoliganden realisiert ist.

2. Synthese und IR-Spektrum von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ausgehend von dem $d^4 d^4$ -Komplex $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, den wir unlängst kristallographisch charakterisiert haben [4], läßt sich durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan in exothermer Reaktion glatt eine Oxidation zu dem $d^3 d^3$ -Komplex der Titelverbindung erreichen:

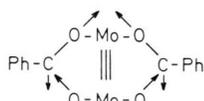


Überschüssiges CCl_4 bewirkt zugleich eine Verringerung der Löslichkeit, so daß sich das Tetraphenylphosphoniumsalz in guter Ausbeute durch Filtration gewinnen läßt. Zur Herstellung von Einkristallen läßt man CCl_4 über die Gasphase in eine gesättigte Lösung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Dichlormethan eindiffundieren. Das Produkt von Reaktion (1) bildet in der Aufsicht schwarze, in der Durchsicht und beim Verreiben gelbe, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die sich gut in CH_2Cl_2 lösen.

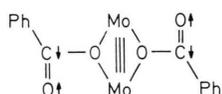
Im IR-Spektrum des $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ tritt im Bereich von $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ des mit beiden O-Atomen gebun-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/87/0900-1097/\$ 01.00/0

denen Benzoatrestes (s.u.) nur eine Bande bei 1602 cm^{-1} auf, die der Gegentaktschwingung

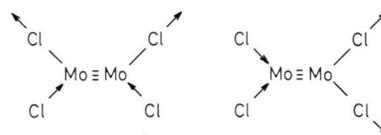


entspricht, während $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ des Gleichakttyps für C_{2h} -Symmetrie IR-inaktiv ist [5]. Demgegenüber beobachtet man in den IR-Spektren von $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4$ [6] und im $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ion [4] mit jeweils vier gleichartig gebundenen Benzoatliganden entsprechend den Auswahlregeln [5] je zwei asymmetrische CO_2 -Valenzschwingungen bei 1592 und 1606 cm^{-1} . Zusätzlich tritt im IR-Spektrum des $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2-}$ eine starke Absorption bei 1706 cm^{-1} auf, die nach allen Erfahrungen [5] einer $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung entspricht, und die wir der Gegentaktschwingung des über ein O-Atom gebundenen Benzoatliganden zuordnen:



In Einklang mit der röntgenographischen Strukturanalyse (s.u.) ist auch das Auftreten zweier MoCl -Valenzschwingungen bei 322 und 299 cm^{-1} ,

die von den beiden IR-aktiven Gegentaktschwingungen herrühren:



Ihre Frequenzlage entspricht den Erfahrungen bei anderen anionischen Chlorokomplexen des Molybdäns, deren MoCl -Valenzschwingungen im Bereich von 270 – 360 cm^{-1} angetroffen werden [7].

3. Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

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

Die Struktur besteht aus PPh_4^+ -Ionen, eingelagerten CH_2Cl_2 -Molekülen und zentrosymmetrischen dimeren Anionen $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2-}$ mit C_{2h} -Sym-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52551, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

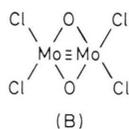
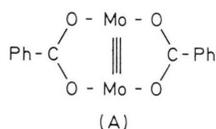
Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Gitterkonstanten	$a = 1186,4(3)$; $b = 1404,0(3)$; $c = 1451,0(3) \text{ pm}$;
Zellvolumen	$\alpha = 61,98(3)^\circ$; $\beta = 78,91(2)^\circ$; $\gamma = 78,26(2)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$V = 2075,9 \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	$Z = 1$
Kristallsystem, Raumgruppe	$1,22 \text{ g/cm}^3$
Meßgerät	triklin, $\text{P}\bar{1}$
Strahlung	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Meßtemperatur	$\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	20°C
Meßbereich, Abtastungsmodus	25
Zahl der unabhängigen Reflexe	2θ : 3,0 bis $56,0^\circ$
Korrekturen	7873 mit $I > 2\sigma(I)$
Strukturaufklärung	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorptionskorrektur, ψ -scan
Verfeinerung	$\mu(\text{MoK}\alpha) 5,95 \text{ cm}^{-1}$
Verwendete Rechenprogramme	Patterson-Methoden
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Alle Atome außer Wasserstoff anisotrop
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	[17, 18]
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	International Tables 1974
	4,8%
	5,0%

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad].

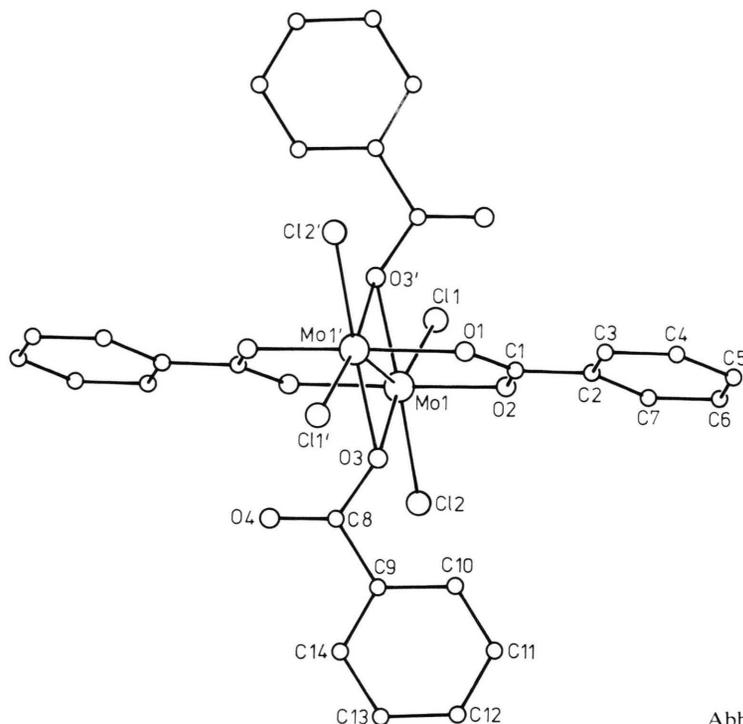
Mo(1)–Cl(1)	243.6(1)	Cl(1)–Mo(1)–Cl(2)	88.7(0)
Mo(1)–Cl(2)	243.0(1)	Cl(1)–Mo(1)–O(2)	94.5(1)
Mo(1)–O(2)	211.0(2)	Cl(2)–Mo(1)–O(2)	93.2(1)
Mo(1')–O(1)	209.6(2)	Cl(1)–Mo(1)–O(3)	170.7(1)
Mo(1)–O(3)	210.6(3)	Cl(1)–Mo(1)–O(3')	81.7(1)
Mo(1')–O(3)	209.8(3)	Cl(2)–Mo(1)–O(3)	82.8(1)
Mo(1)–Mo(1')	249.6(0)	O(2)–Mo(1)–O(3)	82.2(1)
		O(1')–Mo(1)–O(2)	173.2(2)
C(1)–O(1)	127.3(3)	Mo(1')–Mo(1)–Cl(1)	135.3(1)
C(1)–O(2)	127.6(3)	Mo(1')–Mo(1)–Cl(2)	135.9(1)
C(1)–C(2)	148.5(4)	Mo(1)–Mo(1')–O(1)	86.7(1)
C(2)–C(3)	138.4(5)	Mo(1')–Mo(1)–O(2)	86.6(1)
C(3)–C(4)	138.7(7)	Mo(1')–Mo(1)–O(3)	53.5(1)
C(4)–C(5)	135.7(7)	Mo(1)–Mo(1')–O(3)	53.7(1)
C(5)–C(6)	137.5(7)		
C(6)–C(7)	138.7(6)	Mo(1)–O(3)–Mo(1')	72.8(1)
C(2)–C(7)	138.1(5)	Mo(1)–O(3)–C(8)	130.1(2)
		Mo(1')–O(3)–C(8)	128.0(2)
C(8)–O(3)	133.8(5)	Mo(1)–O(2)–C(1)	121.0(2)
C(8)–O(4)	120.6(4)	Mo(1')–O(1)–C(1)	121.4(2)
C(8)–C(9)	148.0(7)	Mo(1)–O(2)–C(1)	121.0(2)
C(9)–C(10)	137.8(5)		
C(10)–C(11)	137.9(8)	O(3)–C(8)–O(4)	123.7(4)
C(11)–C(12)	136.4(10)	O(3)–C(8)–C(9)	112.2(3)
C(12)–C(13)	136.9(10)	O(4)–C(8)–C(9)	124.1(4)
C(13)–C(14)	136.4(13)	O(1)–C(1)–O(2)	124.0(3)
C(9)–C(14)	138.7(9)	O(1)–C(1)–C(2)	117.6(2)
		O(2)–C(1)–C(2)	118.4(2)
P–C(15)	180.4(4)	C(1)–C(2)–C(7)	120.1(3)
P–C(21)	179.7(3)	C(1)–C(2)–C(3)	120.6(3)
P–C(27)	179.0(5)	C(8)–C(9)–C(10)	121.9(4)
P–C(33)	179.3(3)	C(8)–C(9)–C(14)	119.9(4)
LC(1)–Cl(3)	174.0(8)	C(15)–P–C(21)	108.1(2)
LC(1)–Cl(4)	172.3(9)	C(15)–P–C(27)	110.2(2)
LC(2)–Cl(5)	159(1)	C(15)–P–C(33)	108.5(2)
LC(2)–Cl(6)	185(2)	C(21)–P–C(27)	110.4(2)
		C(21)–P–C(33)	110.7(2)
		C(27)–P–C(33)	109.0(2)
		Cl(3)–LC(1)–Cl(4)	111.4(4)
		Cl(5)–LC(2)–Cl(6)	106(1)

metrie (Abb. 1). In ihnen sind die MoMo-Hanteln einerseits über zwei Benzoatgruppen mit beiden O-Atomen überbrückt (A), mit coplanar angeordneten Phenylgruppen, andererseits senkrecht hierzu von je einem O-Atom der beiden übrigen Benzoatgruppen, deren Phenylgruppen senkrecht zur MoMo-Achse orientiert sind (Typ B):

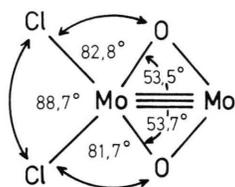
Tab. III. Atomkoordinaten $\times 10^4$ und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [19].

Atom	x	y	z	U $\cdot 10^{-1}$
Mo(1)	4520(0)	4427(0)	0886(0)	28(1)
Cl(1)	3937(1)	4579(1)	2520(1)	41(2)
Cl(2)	3859(1)	2647(1)	1754(1)	45(2)
O(1)	3810(2)	6276(2)	-1319(2)	34(1)
O(2)	2934(2)	5228(2)	0268(2)	35(1)
C(1)	2910(3)	5959(2)	-0682(2)	33(2)
C(2)	1765(3)	6476(3)	-1076(3)	38(1)
C(3)	1691(4)	7305(4)	-2086(3)	54(2)
C(4)	0612(4)	7786(5)	-2431(4)	63(2)
C(5)	-0377(4)	7448(5)	-1803(4)	59(2)
C(6)	-0308(4)	6615(5)	-0804(4)	63(2)
C(7)	0760(3)	6130(4)	-0435(3)	52(2)
O(3)	4824(2)	4118(2)	-0434(2)	34(1)
O(4)	6355(2)	2877(2)	-0422(3)	55(2)
C(8)	5349(3)	3229(3)	-0536(3)	40(1)
C(9)	4562(3)	2747(3)	-0828(3)	42(1)
C(10)	3384(3)	3075(3)	-0796(3)	46(2)
C(11)	2668(4)	2609(4)	-1068(4)	60(2)
C(12)	3120(6)	1828(5)	-1392(5)	79(3)
C(13)	4287(6)	1490(6)	-1414(7)	89(3)
C(14)	5007(4)	1948(5)	-1154(5)	67(2)
P	1248(1)	7329(1)	4019(1)	37(1)
C(15)	0050(3)	7771(3)	4765(3)	40(1)
C(16)	-0274(3)	8857(3)	4492(3)	49(2)
C(17)	-1209(4)	9166(4)	5077(4)	59(3)
C(18)	-1822(4)	8408(4)	5896(3)	55(3)
C(19)	-1500(4)	7319(4)	6172(3)	52(2)
C(20)	-0559(4)	6996(4)	5614(3)	48(2)
C(21)	2220(3)	6316(3)	4921(3)	40(1)
C(22)	2399(4)	6429(4)	5784(3)	51(2)
C(23)	3196(4)	5693(4)	6456(4)	58(2)
C(24)	3793(4)	4831(4)	6289(4)	57(2)
C(25)	3617(4)	4718(4)	5445(4)	58(2)
C(26)	2837(3)	5454(3)	4750(3)	50(2)
C(27)	0734(3)	6777(3)	3313(3)	39(1)
C(28)	-0387(3)	6519(3)	3536(3)	45(1)
C(29)	-0731(4)	6039(4)	3004(3)	52(2)
C(30)	0037(4)	5813(4)	2276(3)	54(2)
C(31)	1149(4)	6073(4)	2043(3)	51(2)
C(32)	1500(3)	6562(4)	2552(3)	46(2)
C(33)	1959(3)	8485(3)	3099(3)	42(2)
C(34)	2852(4)	8768(4)	3362(4)	52(2)
C(35)	3312(4)	9721(4)	2682(4)	59(3)
C(36)	2915(4)	10371(4)	1735(4)	62(3)
C(37)	2014(5)	10098(4)	1455(4)	67(3)
C(38)	1537(4)	9162(4)	2133(3)	57(3)
Cl(3)	6170(2)	1059(2)	4390(2)	107(1)
Cl(4)	4246(2)	1930(2)	5416(2)	134(2)
LC(1)	4856(7)	1905(6)	4248(6)	97(5)
Cl(5)	2192(5)	0092(3)	7592(3)	185(2)
Cl(6)	1084(5)	9121(5)	9597(4)	253(4)
LC(2)	2437(18)	9131(7)	8714(11)	163(6)

Coplanar zu dem Mo_2O_2 -Gerüst sind die terminal gebundenen Chloratome koordiniert, so daß sich für die Molybdänatome insgesamt die Koordinations-

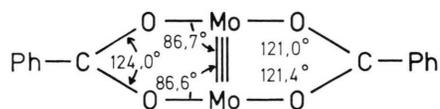
Abb. 1. Ansicht des $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ions.

zahl sieben ergibt mit einer verzerrt pentagonal-bipyramidalen Anordnung:



Die $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung ist länger als in anderen Molybdänkomplexen vom d^3d^3 -Typ [1, 2]. Beispiele sind Verbindungen mit ethanähnlichem Gerüst Mo_2X_6 ($\text{X} = \text{CH}_2-\text{SiMe}_3$ [8], NMe_2 [9], $\text{OCH}_2-t\text{-Bu}$ [10] und SAr [11, 12]), bei denen die MoMo -Abstände nahe bei 220 pm liegen und dem $\sigma^2\pi^4$ -Typ zuzuordnen sind. Strukturuntersuchungen an $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Komplexen mit chelatisierenden, die MoMo -Hantel überspannenden Liganden liegen vor von dem d^3d^3 -Komplex $\text{Mo}_2(\text{CH}_2-t\text{-Bu})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$ mit $\pi^4\delta^2$ -Konfiguration und dem sehr kurzen MoMo -Abstand von 213 pm [3], sowie von dem d^5d^5 - $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Komplex $\text{Mo}_2[\text{F}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{PF}_2]\text{Cl}_2$ mit $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ -Konfiguration und dem sehr langen MoMo -Abstand von 246 pm [13].

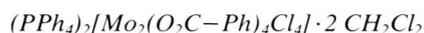
In unserem Beispiel des Anions $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2-}$ ist der MoMo -Abstand mit 249,6 pm noch etwas länger. Wir führen dies vor allem auf die Ringspannung der Mo_2O -Dreiringe (Typ B) zurück. Eine MoMo -Bindungslänge von 249,8 pm wird auch in dem μ -CO-Komplex $\text{Mo}_2(\text{O}-t\text{-Bu})_6(\text{CO})$ beobachtet, in dem die MoMo -Achse zusätzlich noch über zwei O-Atome zweier *t*-Butylgruppen überspannt wird [14]. Allerdings wird in diesem Fall die MoMo -Bindung als Doppelbindung gedeutet [1, 14]. Die $\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungslängen sind für beide Brückentypen (A, B) im $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ion mit etwa 210 pm gleich lang; sie entsprechen damit auch denen im $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ -Ion (~ 212 pm [4]). Die Dehnung des MoMo -Abstandes von 213 pm [4] auf 249,6 pm hat nur eine geringfügige Erweiterung des $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -Bindungswinkels der Brückenbenzoatliganden von $122,8^\circ$ [4] auf $124,0^\circ$ (Typ A) zur Folge.



Die CO-Bindungslängen des Benzoattyps A sind mit 127,3 bzw. 127,6 pm praktisch gleich lang, die des Brückenbenzoattyps B sind mit 133,8 pm und 120,6 pm naturgemäß verschieden, was recht gut einer C–O-Einfach- bzw. einer C=O-Doppelbindung entspricht [15]. Im Mittel sind jedoch die CO-Abstände beider Brückentypen exakt gleich lang.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. CH_2Cl_2 und CCl_4 wurden über P_4O_{10} destilliert. PPh_4Cl war ein handelsübliches Produkt (Fluka); es wurde i. Vak. bei 100 °C entwässert. Tetrakis(benzoato)dimolybdän erhielten wir wie beschrieben [16] aus Molybdänhexacarbonyl und Benzoesäure. Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 577 registriert. CsI-Scheiben, Nujolverreibung.



Man löst 1,60 g $(PPh_4)_2[Mo_2(O_2C-Ph)_4Cl_2] \cdot 2 CH_2Cl_2$ [4] (1,0 mmol) bzw. äquivalente Mengen von $Mo_2(O_2C-Ph)_4$ und PPh_4Cl in 50 ml CH_2Cl_2 und tropft unter Rühren 10 ml CCl_4 hinzu. Innerhalb weniger Sekunden ändert sich die Farbe der Lösung unter Erwärmen von dunkelrot nach schwarz. Man beläßt den Ansatz 24 h bei R.T. und filtriert 1,50 g Reaktionsprodukt (90%), das man filtriert, mit CH_2Cl_2/CCl_4 wäscht und kurz i. Vak. trocknet. Größere Kristalle erscheinen schwarz, feinteiliges Material gelb. Zur Züchtung von Einkristallen läßt man CCl_4 langsam über die Gasphase in die CH_2Cl_2 -Lösung des $(PPh_4)_2[Mo_2(O_2C-Ph)_4Cl_2]$ eindiffundieren.



Gef. C 56,65 H 3,97 Cl 17,11 Mo 10,96 P 3,30,
Ber. C 56,20 H 3,88 Cl 17,01 Mo 11,51 P 3,72.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit großzügig mit Sachmitteln.

-
- [1] F. A. Cotton und R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore (1982).
- [2] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **98**, 21 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 21 (1986).
- [3] M. H. Chisholm, J. C. Huffman und W. van der Sluys, *Inorg. Chim. Acta* **116**, L13 (1986).
- [4] K. Jansen, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **40b**, 13 (1985).
- [5] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1982).
- [6] E. W. Abel, A. Singh und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3097.
- [7] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1986).
- [8] F. Huq, W. Mowat, A. Shortland, A. C. Skapski und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1079 (1971).
- [9] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz, W. W. Reichert, L. W. Shive und B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4469 (1978).
- [10] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo und W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **16**, 1801 (1977).
- [11] M. H. Chisholm, J. F. Corning, K. Folting und J. C. Huffman, *Polyhedron* **4**, 383 (1985).
- [12] P. J. Blower, J. R. Dilworth und J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **24**, 2866 (1985).
- [13] F. A. Cotton, W. H. Ilsley und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1918 (1980).
- [14] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine und R. L. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7645 (1979).
- [15] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford (1984).
- [16] T. A. Stephenson, E. Banister und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2538.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [18] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [19] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).