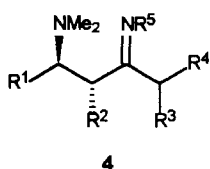
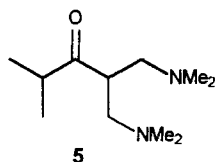


Deutliche Unterschiede zu verwandten Reaktionen, z.B. zur Alkylierung von Iminen mit Michael-Acceptoren^[8] oder zur Aminomethylierung von Ketonen mit Methyleniminiumsalzen^[6a] sind folgende: Während bei diesen in der Regel bevorzugt das höher substituierte α -C-Atom angegriffen wird, greift das Iminiumsalz hoch regioselektiv an der sterisch weniger gehinderten α -Position des Imins an, und es werden selbst dann noch gute Regioselektivitäten erzielt, wenn sich beide α -C-Atome nur marginal unterscheiden (Tabelle 1, Nr. 7 und 9, 8 und 10). Soweit von uns untersucht, haben das Lösungsmittel, das Gegenion des Iminiumsalzes und die Temperatur keinen signifikanten Einfluß auf die Regio- und Diastereoselektivität der Reaktion (Tabelle 1, Fußnoten [d] und [e]). Lediglich, wenn aus elektronischen Gründen nahezu ausschließlich das sterisch gehindertere tautomere Enamin gebildet werden dürfte, tritt



erwartungsgemäß eine Umkehrung der Regioselektivität ein (Tabelle 1, Nr. 11, 12). Außer den bereits erwähnten Vorzügen bietet die Umsetzung von Iminen mit Iminiumsalzen auch eine Reihe beachtlicher Perspektiven. So sind die primär gebildeten Imine **4** interessante Synthesebausteine, die einen leichten Zugang zu vielen wertvollen Produkten (z.B. β -Lactamen oder 1,3-Diaminen) ermöglichen könnten. Zudem zeigen erste Versuche, daß man Mannich-Basen wie **5** hoch regioselektiv und in guten Ausbeuten durch Bisaminomethylierung erhalten kann. Darüber hinaus lassen die exzellenten Resultate, die bei der Alkylierung chiraler Imine mit Michael-Acceptoren erzielt wurden^[8], erwarten, daß sich unsere Methode auch gut zur enantioselektiven Synthese von β -Aminoketonen eignen dürfte.



Experimentelles

3a: Die Reaktionen wurden in wasserfreien Apparaturen unter Argon ausgeführt. Eine Lösung des Imins **2** (2.5 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (2.5 mL) wird auf -80°C gekühlt. Dann gibt man das Iminiumsalz **1** (2.5 mmol) auf einmal zu und rührt 3–4 h, wobei man die Temperatur auf ca. -30°C ansteigen läßt. Um in jedem Fall eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es vorteilhaft, die Reaktionsmischung ca. 15 h bei dieser Temperatur im Eisschrank zu lagern, bevor man aufarbeitet. Hierzu versetzt man mit wäßriger AcOH-Lösung (2 N, 5 mL) und Et_2O (50 mL), rührt 3–4 h bei 25°C , gibt Salzsäure (6 N, 5 mL) zu und rührt weitere 10 min. Danach dekantiert man die organische Phase und wäscht die wäßrige Lösung mit Et_2O (2 \times 50 mL). Anschließend gibt man unter kräftigem Rühren verdünnte NH_3 -Lösung (25 mL, 25% NH_3 ; $\text{H}_2\text{O} = 1:4$) zu, extrahiert mit Et_2O (3 \times 50 mL, je 1 min), trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, ohne zu erwärmen.

Eingegangen am 8. September 1995 [Z 8382]

Stichworte: Aminoalkylierungen · Asymmetrische Synthesen · Imine · Mannich-Basen

- [1] N. Risch, M. Arend, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2422.
- [2] M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703; M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1791.
- [3] E. F. Kleinman in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 893; E. Winterfeldt, *J. Prakt. Chem.* **1994**, 336, 91.
- [4] N. Risch, A. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 233.
- [5] D. Seebach, M. Schiess, W. B. Schweizer, *Chimia* **1985**, 39, 272; A. R. Katritzky, P. A. Harris, *Tetrahedron* **1990**, 46, 987; E. G. Nolen, A. Allocco, M. Broody, A. Zuppa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 73; G. Oszbach, A. Neszmélyi, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 211; M. R. Saidi, A. Heydari, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1761.

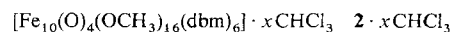
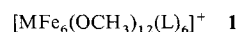
- [6] a) G. Kinast, L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 239; Y. Jasor, M. Gaudry, M. J. Luche, A. Marquet, *Tetrahedron* **1977**, 33, 295; b) J. Hooz, J. N. Bridson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 602; S. Danishefsky, M. Prisbylla, B. Lipisko, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 805; S. Danishefsky, M. Kahn, M. Silvestri, *ibid.* **1982**, 23, 1419; C. Rochin, O. Babot, J. Dunoguès, F. Duboudin, *Synthesis* **1986**, 667.
- [7] N. Risch, M. Arend, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E21 b **1995**, S. 1925, zit. Lit.
- [8] J. d'Angelo, D. Desmaële, F. Dumas, A. Guingant, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, 3, 459; P. W. Hickmott in *The Chemistry of Enamines* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1994**, S. 843, zit. Lit.

Struktur und magnetische Eigenschaften eines zehnkernigen Oxoeisen(III)-Clusters – ein Beitrag zum Verständnis von Aggregationsprozessen bei Eisenverbindungen**

Andrea Caneschi, Andrea Cornia, Antonio C. Fabretti und Dante Gatteschi*

Die Hydrolyse von Eisensalzen kann mit organischen Liganden gezielt beeinflusst werden; auf diese Weise sind lösliche molekulare Aggregate mit Abmessungen im Nanometerbereich erhältlich, die häufig in kristalliner Form isoliert und strukturell charakterisiert werden können^[1–3]. Mehrkernige Cluster sind zwar auch aus wäßriger Lösung zugänglich, jedoch konnte in nichtwäßrigen Lösungsmitteln mit nur geringem Wassergehalt eine unerwartete Vielzahl von mehrkernigen Clustern hergestellt werden.

Unsere Arbeitsgruppe isolierte cyclische Hexaeisen(III)-Komplexe der Zusammensetzung **1**^[1,4] ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{HL} = \text{Hdbm}, \text{Hpmdbm}$ ^[5]). Diese Komplexe sind Strukturmodelle für OH-verbrückte mehrkernige Komplexe, von denen man annimmt, daß sie in wäßriger Lösung vorliegen. Wir haben auch Fe_2 -^[4], Fe_3 -^[6] und Fe_4 -Komplexe^[4] isoliert. Obgleich die Komplexe **1** CH_3O - und L -Liganden enthalten, erinnert ihre Struktur an die Gitterstrukturen von Eisenoxiden und -hydroxiden^[6]. Wir berichten hier von der Synthese, der Struktur und den magnetischen Eigenschaften eines neuartigen Dekaeisen(III)-Clusters **2** $\cdot x\text{CHCl}_3$. Dieser Cluster erweitert die Reihe der Verbindungen **1**. Der anorganische Clusterkern wurde auf hydrolytischem Weg erhalten.



Kristalle von **2** $\cdot x\text{CHCl}_3$ ^[7] enthalten die Fe_{10} -Cluster **2** und deutlich fehlgeordnete Chloroform-Moleküle^[7]. Die Struktur von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt, eine Ansicht des aus Eisen und Sauerstoff bestehenden Clustergerüsts in Abbildung 2. Der Cluster **2** läßt sich formal in zwei fünfkernige Untereinheiten aufspalten, die sich über ein Inversionszentrum ineinander über-

[*] Prof. Dr. D. Gatteschi, Dr. A. Caneschi
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze
I-50144 Firenze (Italien)
Telefax: Int. + 55/354845
E-mail: gatteschi@chimati1.unifi.it

Dr. A. Cornia, Prof. A. C. Fabretti
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Modena (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica gefördert. Die Autoren danken dem Centro Interdipartimentale di Calcolo Automatico e Informatica Applicata an der Universität Modena für die Bereitstellung von Rechnerkapazitäten.

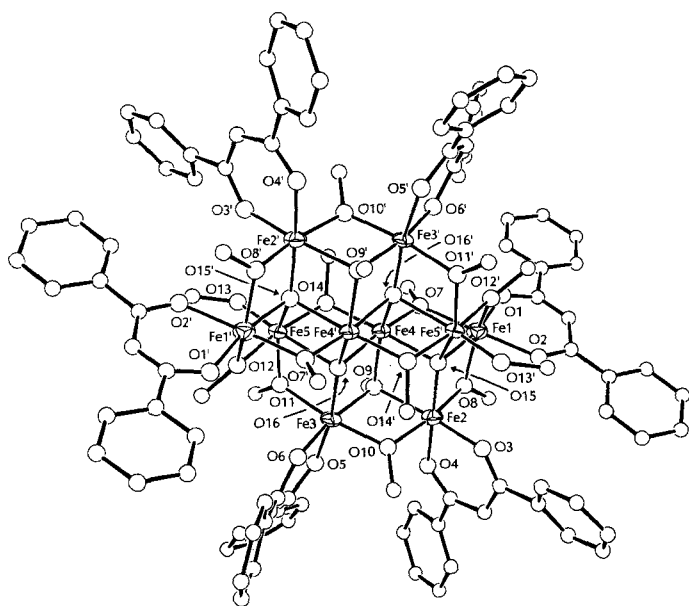


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung, mit Kennzeichnung der einzelnen Atome). Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Die jeweils mit einem Hochstrich gekennzeichneten Atome sind über ein Inversionszentrum mit den entsprechenden ungestrichelten Atomen verknüpft. Die thermischen Ellipsoide für die Eisenatome bezeichnen eine Wahrscheinlichkeit von 35 %. Die restlichen Atome sind als Kreise mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1-Fe1 2.07(3), O2-Fe1 2.06(3), O7-Fe1 2.00(3), O8-Fe1 2.05(2), O15-Fe1 2.07(3), O12'-Fe1 1.97(3), O3-Fe2 1.98(3), O4-Fe2 2.07(2), O8-Fe2 2.00(3), O9-Fe2 2.15(2), O10-Fe2 2.02(3), O15-Fe2 1.96(2), O5-Fe3 2.00(2), O6-Fe3 2.00(3), O9-Fe3 2.15(3), O10-Fe3 1.99(3), O11-Fe3 2.00(3), O16-Fe3 1.89(2), O7-Fe4 1.94(3), O9-Fe4 2.17(2), O14-Fe4 1.98(2), O15-Fe4 2.04(2), O16-Fe4 2.09(3), O16'-Fe4 2.00(3), O16-Fe5 2.20(3), O11-Fe5 1.97(2), O12-Fe5 2.05(3), O13-Fe5 1.90(3), O14-Fe5 2.03(3), O15'-Fe5 2.04(2); Fe₂-O₁₅-Fe₁ 99(1), Fe₂-O₁₅-Fe₅ 148(1), Fe₄-O₁₅-Fe₅ 99(1), Fe₁-O₁₅-Fe₅ 100(1), Fe₄-O₁₅-Fe₁ 98(1), Fe₄-O₁₅-Fe₂ 103.7(9), Fe₄-O₁₆-Fe₃ 105(1), Fe₄-O₁₆-Fe₅ 155(2), Fe₄-O₁₆-Fe₄ 94(1), Fe₄-O₁₆-Fe₅ 95(1), Fe₃-O₁₆-Fe₅ 100(1), Fe₄-O₁₆-Fe₅ 96(1), O12'-Fe1-O8 152(1), O16'-Fe4-O9 157(1).

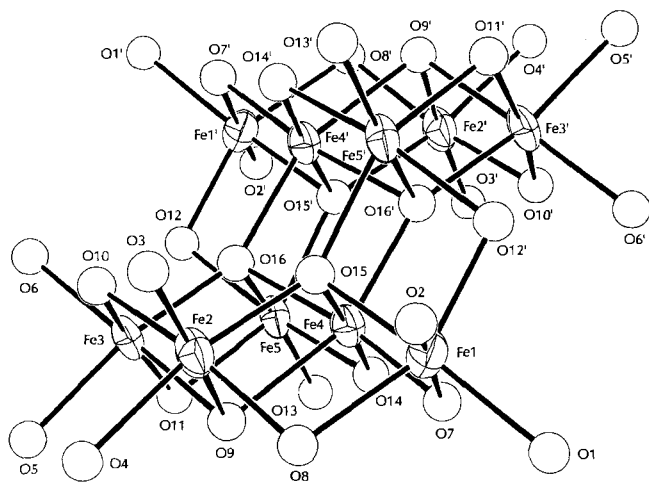


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Eisen-Sauerstoff-Clusterkerns von **2**. Die genauen Angaben sind der Legende zu Abb. 1 zu entnehmen.

führen lassen (in den Abb. 1 und 2 sind die einander entsprechenden Atome mit 1 und 1' usw. gekennzeichnet). Die Eisen(III)-Ionen der Untereinheiten liegen jeweils in einer Ebene (größte Abweichung 0.08 Å). Die Fe-Fe-Abstände innerhalb einer Untereinheit betragen 3.07–3.20 Å, der kürzeste Fe-Fe-Abstand tritt jedoch zwischen zwei Metall-Ionen aus unterschiedlichen Ebenen auf (Fe4-Fe4' 2.99 Å). Die Eisen(III)-Ionen

sind über μ_2 -OCH₃⁻, μ_3 -OCH₃⁻ und μ_4 -O-Liganden miteinander verbunden, die als Schlüsselkomponenten beim Aufbau des Clusterkerns fungieren. Lediglich die beiden Fe-Atome Fe4 und Fe5 sind sowohl an CH₃O- als auch an O-Liganden gebunden. Die beiden Untereinheiten sind über die Atome O12, O15, O16 und deren symmetrieäquivalente Atome miteinander verbunden. Die sich daraus ergebenden massiven Verzerrungen beeinflussen die Bindungsgeometrie der μ_4 -O-Liganden und die Koordinationssphäre von Fe1 und Fe4.

In Abbildung 2 ist gut erkennbar, daß die Sauerstoffatome der beiden fünfkernigen Fragmente jeweils in zwei Ebenen, oberhalb und unterhalb der Fe₅-Einheiten angeordnet sind. Die Ebenen *a* (O1, O4, O5, O7, O8, O9, O11, O13, O14) und *b* (O2, O3, O6, O10, O12, O15, O16) bilden einen Diederwinkel von 7° und verlaufen nahezu parallel zur besten Ebene durch die Fe-Zentren (Abweichung 5°). Die durchschnittlichen O-O-Abstände innerhalb der Ebenen betragen für die *a*-Ebene 3.0(2) Å und für die *b*-Ebene 3.1(2) Å.

Die Gesamtstruktur des Eisen-Sauerstoff-Gerüsts ist wohl am besten über die Anordnung der Sauerstoffatome zu beschreiben, die eine idealisierte kubisch dichteste Packung (ccp) bilden (Abb. 3)^[8]. Die zu den Ebenen *b* und *b'* gehörenden Sauerstoffatome kommen dabei auf der gedachten Ebene *b + b'* zu liegen, die nun aus 14 Atomen besteht. Die Eisenatome besetzen die zwischen der Ebene *b + b'* und den Ebenen *a* und *a'* gebildeten Oktaederlücken.

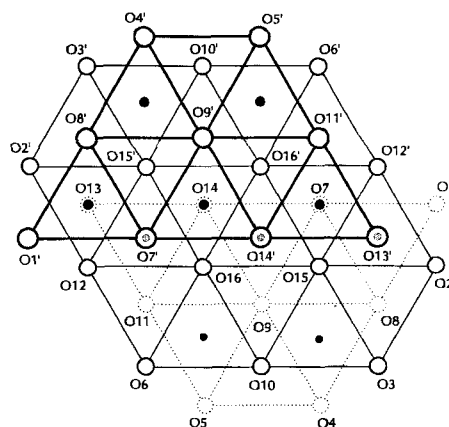
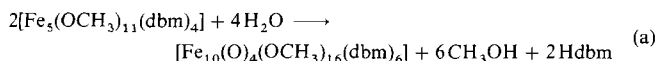


Abb. 3. Anordnung der Sauerstoffatome im Kern von **2**. Die obere Ebene (*a'*) ist mit fetten Linien gekennzeichnet, die mittlere Ebene (*b + b'*) mit normal dicken Linien und die untere (*a*) mit gepunkteten Linien. Die schwarz gefüllten Kreise stellen die Eisenatome dar. Die gestrichen und nicht gestrichen gekennzeichneten Atome sind durch ein Inversionszentrum miteinander verknüpft. Drei Eisenatome (schraffiert eingezeichnet) sind unter den Sauerstoffatomen O13', O14' und O7' verborgen.

Solche gut definierten Doppelschichten aus dichtgepackten Sauerstoffatomen konnten bei einer Reihe von Alkoxido-eisen(III)-Clustern mit β -Diketonat-Liganden nachgewiesen werden^[1, 4, 6]. [Fe₁₇(O)₄(OH)₁₆(heidi)₈(H₂O)₁₂]³⁺ und [Fe₁₉(O)₆(OH)₁₄(heidi)₁₀(H₂O)₁₂]³⁺^[3, 5], die sich in Wasser/Pyridin bilden, enthält eine analoge Doppelschicht aus dichtgepackten Sauerstoffatomen, die aus OH-Liganden stammen. Eine dichte Packung, ähnlich wie die in **2**, die jedoch aus mehr als zwei Schichten Sauerstoffatomen besteht, liegt bei einigen wenigen Polyeisen(III)-Aggregaten vor. Beispiele sind die oktaedrischen Cluster [N(CH₃)₄]₂[Fe₆O(thme)₆] · 4CH₃OH und Na₂[Fe₆O(OCH₃)₁₈] · 6CH₃OH^[5, 9] sowie zwei gemischtwertige Dodekaeisen-Cluster^[4, 10]. Die Strukturen dieser Verbindungen erinnern an die Festkörperstrukturen von Eisenoxiden und

-hydroxiden wie FeO (Wüstit) und γ -FeOOH (Lepidokrokit)^[6]. Die Struktur von α -FeOOH (Goethit) basiert dagegen auf einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) von Sauerstoffatomen. Unter den Produkten, die durch Methanolyse von Fe^{II}/Fe^{III}-Verbindungen in Gegenwart von β -Diketonaten entstehen, nimmt der Komplex **2** eine Sonderstellung ein, denn sein Gerüst enthält O-Liganden aus hydrolytischem Ursprung^[11]. Die Isolierung und Charakterisierung von **2** ist wahrscheinlich für die Untersuchung von Aggregationsprozessen von Eisen(III)-Verbindungen von besonderer Bedeutung. Die beiden Metallatomschichten in **2** lassen vermuten, daß **2** durch eine durch Wasser induzierte Kondensationsreaktion von zwei fünfkernigen Clustern der vorläufigen Zusammensetzung [Fe₅(OCH₃)₁₁(dbm)₄] hervorgeht [Gl. (a)]. Die fünfkernigen Cluster haben die gleiche CdI₂-Struktur wie Tri-, Tetra- und Hexaeisen(III)-Spezies mit jeweils denselben Liganden.



Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von **2** wurde bei einer Feldstärke von 1 T untersucht. Dabei steigt χ bei abnehmender Temperatur kontinuierlich an. Der Wert von χT sinkt langsam von 18.8 emu K mol⁻¹ bei 260 K auf 9 emu K mol⁻¹ bei 60 K. Unterhalb von etwa 60 K fallen die Werte stärker ab bis 1.2 emu K mol⁻¹ bei 2.7 K. Der bei 260 K gemessene χT -Wert ist deutlich kleiner als der für zehn ungekoppelte Spins berechnete Wert ($S = 5/2$; berechnet: 43.8 emu K mol⁻¹, $g = 2.00$). Oberhalb von 150 K gilt im wesentlichen das Curie-Weiss-Gesetz ($C = 33.90$ emu K mol⁻¹; $\theta = -210.5$ K). Insgesamt deutet das magnetische Verhalten auf relativ starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Eisen(III)-Zentren mit $S = 5/2$ hin. Im Grundzustand nimmt S einen kleinen Wert an, wahrscheinlich $S = 0$. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Cluster-molekülen spielen wohl eine untergeordnete Rolle, denn die Analyse der Kristallpackung ergab keinen merklichen, auf magnetische Wechselwirkungen zurückführbaren Kontakt zwischen den einzelnen Clustern. In Anbetracht der komplexen Möglichkeiten von Austauschwechselwirkungen läßt sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Natur des Grundzustandes noch nicht angeben. Der Verlauf der Suszeptibilität weist kein Maximum auf, vermutlich liegen also Spinfustrations-Effekte vor. Damit in Übereinstimmung wären auch die vielen in der Spintopologie auftretenden Dreiecksformationen. Einige Hinweise auf die Natur des tiefsten Spinzustandes liefert die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 4.2 K. Im Bereich von 0–7 T erhöht sich die Magnetisierung kontinuierlich und nahezu linear; auch bei den höchsten angelegten Feldstärken zeigen sich keine Sättigungseffekte. Diese Beobachtung könnte man damit erklären, daß in der Nähe des Grundzustandes eine Reihe nahe beieinanderliegender Spinzustände vorliegen. Das Verhalten von **2** im festen Zustand steht also vermutlich mit der kompakten Struktur des Clusterkerns im Zusammenhang^[12].

Experimentelles

Eisen(III)-chlorid (1.622 g, 10 mmol), 1 Äquivalent Hdbm (2.243 g, 10 mmol) und 4 Äquivalente Natriummethoxid wurden in 150 mL Methanol (kurz vor Gebrauch über Mg/I₂ destilliert) zur Reaktion gebracht. Der dabei entstehende gelbe Feststoff ist in organischen Lösungsmitteln löslich. Eine Lösung des Feststoffs in Chloroform wurde längere Zeit Methanoldämpfen ausgesetzt, wobei sich gelborange, blockförmige Kristalle in sehr geringer Ausbeute (5–10%) bildeten. Die im Gitter eingebauten Chloroform-Moleküle wurden durch Destillation im Vakuum entfernt. Die Zusammensetzung des Produkts lautet [Fe₁₀(O)₄(OCH₃)₁₆(dbm)₈] **2**. Die Elementaranalyse (C, H, Fe) ergab zufriedenstellende Werte. Die Kristalle sind extrem

luftempfindlich. Ein großer, einzelner Kristall wurde in einer dünnwandigen, mit Mutterlauge gefüllten Glaskapillare eingeschmolzen. Dieser Kristall wurde für Röntgenbeugungsuntersuchungen verwendet.

Eingegangen am 21. Juli 1995 [Z 8236]

Stichworte: Aggregationsprozesse · Eisenverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Magnetische Eigenschaften

- [1] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 467, zit. Lit.
- [2] V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 185; J.-M. Vincent, S. Ménage, J.-M. Latour, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, A. Decian, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 205.
- [3] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- [4] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, S. J. Lippard, W. Malavasi, R. Grandi, L. Schenetti, R. Sessoli, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Abkürzungen: Hdbm = Dibenzoylmethan (1,3-Diphenyl-1,3-propanolion); Hpmdbm = 1,3-Di(*p*-methoxyphenyl)-1,3-propanolion; Hdpm = Dipivaloylmethan (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion); H₃thme = 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan; H₃heidi = N(CH₂COOH)₃(CH₂CH₂OH).
- [6] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [7] Kristallstrukturdaten von **2** ($x = 1$): Fe₁₀C₁₀H₁₁O₃₂Cl₃, $M_r = 2577.9$, Kristallmaße: $0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 15.072(2)$, $b = 18.047(3)$, $c = 29.105(4)$ Å, $\alpha = 91.02(1)^\circ$, $\beta = 94.72(1)^\circ$, $\gamma = 112.77(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 7264(3)$ Å³, $T = 298$ K, $5 < 2\theta < 40^\circ$, ω - 2θ -Scan, $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$ g cm⁻³, $\mu = 10.2$ cm⁻¹, 9740 beobachtete Reflexe, davon 9520 unabhängige (4028 mit $I > 4\sigma(I)$); Lorentz-Polarisation, jedoch keine Absorptionskorrektur; Direkte Methoden (SHELX86); 742 Parameter verfeinert bis $R(F_o) = 0.121$ und $R_w(F_o) = 0.128$. Die Metall- und Chloratome wurden anisotrop und die Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit $B(H) = 1.2$ B(C) verfeinert. Zwei zentrosymmetrische Cluster sind um Inversionszentren bei (0,0,5,0,5) und (0,5,0,0,0) angeordnet. Die Unterschiede in den metrischen Parametern der beiden Cluster sind nicht signifikant. Die relativ großen R -Werte spiegeln die schlechte Röntgenbeugungsqualität der Kristalle und eine starke Fehlordnung der im Kristallgitter vorliegenden Chloroformmoleküle wider. Pro Cluster konnte ein fehlgeordnetes Chloroform-Molekül eindeutig lokalisiert werden, jedoch waren in der Schlußaufstellung von ΔF noch einige Peaks geringer Intensität vorhanden (< 1.2 e Å⁻³). Die experimentell bestimmte relative Formelmass und die berechnete Dichte (sie ist für diesen Verbindungstyp ziemlich gering) sind also wohl als Untergrenzen aufzufassen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 258.
- [9] K. Hegetschweiler, H. W. Schmalte, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625; K. Hegetschweiler, H. W. Schmalte, H. M. Streit, V. Gramlich, H.-U. Hund, I. Erni, *ibid.* **1992**, *31*, 1299.
- [10] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510; *Science* **1993**, *259*, 1302.
- [11] Der Wassergehalt des verwendeten Methanols betrug nach der Destillation über Mg/I₂ ungefähr 0.01 %. Dieses in Spuren vorhandene Wasser ist vermutlich die Oxidionen-Quelle, die zur Bildung des Clustergerüsts führt.
- [12] W. Micklitz, V. McKee, R. L. Rardin, L. E. Pence, G. C. Papaefthymiou, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8061.