

Oxidationspotential, eingeht.<sup>[12]</sup> Einige Beispiele für offensichalige Radikale, die sechsstufige Redoxreaktionssequenzen eingehen, sind ebenfalls bekannt.<sup>[13]</sup> Dariüber hinaus haben wir festgestellt, daß durch Einbeziehung von Dicyanmethylen- und Carbonylgruppen in Trichinoidsysteme offensichtlich erfolgreich neuartige und einzigartige Redoxsysteme erhalten werden können.

Eingegangen am 19. Januar 1998 [Z11375]

**Stichwörter:** Chinone · Heterocyclen · Radikalionen · Redoxchemie

- [1] Neuere Beispiele: K. Takahashi, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 127; G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1119; M. Munakata, L. P. Wu, T. K. Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Furuichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3305; M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206; T. Saika, T. Iyoda, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 591; S. Tarutani, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, K. Takahashi, *Chem. Lett.* **1997**, 627.
- [2] a) K. Takahashi, A. Gunji, K. Yanagi, M. Miki, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4784; b) K. Takahashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5483.
- [3] Neuere Beispiele: T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolo, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 648; F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8090; J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fisher, H. Kunkey, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1494; A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2664.
- [4] P. Jordens, G. Rawson, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 273.
- [5] K. Takahashi, T. Suzuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4576.
- [6] Zufriedenstellende Elementaranalysen und spektroskopische Daten wurden für alle neuen Verbindungen erhalten. Ausgewählte physikalische Daten für **2**: metallisch grünes Pulver; Schmp. >300°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (36 H, s, tBu), 4.42 (4 H, s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.14 (2 H, s, H-3', H-5'), 7.18 (2 H, d, J = 2.5 Hz, H-2, H-2''), 7.32 (2 H, d, J = 2.5 Hz, H-6, H-6''), <sup>13</sup>C-NMR, IR und Vis/NIR: siehe Tabelle 1; MS: m/z (%): 642 (100) [M<sup>+</sup>]. – **3**: goldene Nadeln; Schmp. 291–292°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.34 (18 H, s, tBu), 1.35 (18 H, s, tBu), 7.16 (2 H, d, J = 2.6 Hz, H-2, H-2''), 7.31 (2 H, d, J = 2.6 Hz, H-6, H-6''), 7.50 (2 H, s, H-3', H-5'); <sup>13</sup>C-NMR, IR und Vis/NIR: siehe Tabelle 1; MS: m/z (%): 598 (100) [M<sup>+</sup>]. – **4**: goldene Kristalle; Schmp. 264–265°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (36 H, s, tBu), 7.12 (2 H, d, J = 2.5 Hz, H-2, H-2''), 7.33 (2 H, d, J = 2.5 Hz, H-6, H-6''), 7.92 (2 H, s, H-3', H-5'); <sup>13</sup>C-NMR, IR und Vis/NIR: siehe Tabelle 1; MS: m/z (%): 646 (100) [M<sup>+</sup>].
- [7] Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle von **4**, die entlang der *a*-Achse Fläche-auf-Fläche-gestapelt vorliegen, wobei die Dicyanmethylengruppen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die Elementarzelle enthält 1.5 Moleküle des Lösungsmittels Benzol. Kristallstrukturdaten von **4** (C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> · 1.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): M<sub>r</sub> = 764.07, triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2); a = 11.211(2), b = 20.738(3), c = 10.006(2) Å, α = 97.76(1), β = 106.54(1), γ = 91.04(1)°; V = 2211.2(6) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.147 g cm<sup>-3</sup>; Z = 2; F(000) = 814; CuK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 1.54178 Å); T = 296 K. Von allen 7029 aufgenommenen Reflexionen wurden 6558 unabhängige und 3227 mit I > 3σ(I) gefunden. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms DIRIF92 erhalten. Der endgültige R-Faktor ist 0.054, und der R<sub>w</sub>-Faktor ist 0.073. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101013“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] J. J. Stewart, *J. Compt. Chem.* **1989**, 10, 211.
- [9] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 79.
- [10] Die hfs-Konstante für H-2/2''/6/6'' (4H) wurde eindeutig bei den Radikalionen von Heterotribenzochinonen beobachtet, trotz der recht geringen Spindichte an den Galvinoxyl-ähnlichen Einheiten.<sup>[5]</sup> Die NLUMO-Koeffizienten dieser Einheiten sind bei den Tetra-*tert*-butyl-Derivaten kleiner, wie die Rechnungen ergaben. Die g-Werte von **4**<sup>-</sup>, **4**<sup>3-</sup> und **3**<sup>3-</sup> unterscheiden sich kaum voneinander. Dies kann hauptsächlich der fehlenden Spindichte an den Schwefelatomen zugeschrieben werden.
- [11] E<sub>1</sub><sup>sum</sup> beschreibt die Spanne zwischen dem Oxidations- und dem Reduktionspotential. Ein kleiner E<sub>1</sub><sup>sum</sup>-Wert ist dabei mit einer hohen Amphoterie der Verbindung gleichzusetzen: K. Nakasui, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1432; Lit. [2b], zit. Lit.
- [12] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 202.
- [13] J. Rieser, G. A.-Elenien, K. Wallenfels, H. Baumgärtel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2363; T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasui, T. Takui, I. Murata, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 439.

## Drei neuartige Strukturtypen von polymeren Mo/Ag/S-Komplexen\*\*

Heng Yu, Wenjian Zhang, Xintao Wu,\* Tianlu Sheng, Quanming Wang und Ping Lin

Schwefelkomplexe von Übergangsmetallen sind von großer biologischer und industrieller Bedeutung.<sup>[1]</sup> Die bahnbrechenden Arbeiten von Müller et al.<sup>[2]</sup> haben vor allem die Forschungen über Mo(W)/Cu(Ag)/S-Verbindungen weit vorangebracht. Seit der ersten Charakterisierung von [PPh<sub>4</sub>]<sub>n</sub>[MoAgS<sub>4</sub>]<sub>n</sub> durch Raman-Spektroskopie<sup>[3]</sup> sind viele eindimensionale polymere W/Ag/S-Verbindungen synthetisiert worden. Ihre Strukturen werden durch die Ladungszahl und die Größe der Kationen kontrolliert; dabei gibt es eine Vielzahl von Strukturtypen, z. B. einfache lineare Ketten,<sup>[4a]</sup> Doppelketten,<sup>[5]</sup> Zickzack-Ketten,<sup>[6]</sup> eindimensionale Ketten, in denen quadratische Einheiten über Ag-Atome<sup>[7]</sup> verbunden sind, und helicale Ketten.<sup>[8]</sup> Nur wenige polymere Mo/Ag/S-Komplexe sind bisher röntgenkristallographisch charakterisiert worden.<sup>[4]</sup> Wir berichteten über die Selbstorganisation von [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[WS<sub>4</sub>] und AgNO<sub>3</sub>, die zu verschiedenen polymeren Ketten führte.<sup>[5–8]</sup> Nachdem es uns nicht gelang, eine analoge Selbstorganisation von [MoS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und AgNO<sub>3</sub> zu erreichen, haben wir jetzt eine neue Methode entwickelt:

[\*] Prof. X. Wu, H. Yu, W. Zhang, T. Sheng, Q. Wang, P. Lin  
State Key Laboratory of Structural Chemistry und  
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter  
Chinese Academy of Sciences  
Fuzhou 350002 (China)  
Fax: (+86) 591-371-4946  
E-mail: wxt@ms.fjirsm.ac.cn

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom State Key Laboratory of Structural Chemistry am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter der Chinesischen Akademie der Wissenschaften, von der nationalen Wissenschaftsstiftung sowie von den Wissenschaftsstiftungen der Chinesischen Akademie der Wissenschaften und der Provinz Fujian gefördert.

Durch den Einsatz von  $\text{Ag}_2\text{S}$  anstelle von  $\text{AgNO}_3$  als Ausgangsmaterial erhielten wir bei der Reaktion von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  drei neue polymere Komplextypen mit bislang unbekannten Konfigurationen. Die Anionen der Verbindungen **1–3** (DMF = Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid) haben wellenförmige, zickzackförmige bzw. helicale Strukturen.



Die Kristallstruktur von **1**, das durch Reaktion von  $[\text{NH}_4]_2[\text{MoS}_4]$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$  in DMF erhalten wurde, wurde bestimmt (Abb. 1).<sup>[9]</sup> Das polymere

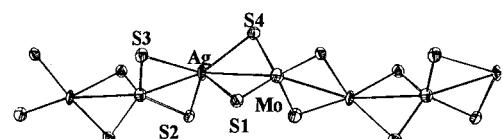


Abb. 1. Struktur des polymeren Anions von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Mo-Ag 2.893(1), 2.916(1); Mo-S 2.918(3), 2.216(4), 2.200(3), 2.193(3); Ag-S 2.601(3), 2.560(3), 2.460(4), 2.559(3); Mo-Ag-Mo 156.47(5), Ag-Mo-Ag 157.14(5).

Anion hat eine wellenartige Kettenstruktur mit einem Ag-Mo-Ag-Bindungswinkel von  $157.14(5)^\circ$  und einem Mo-Ag-Mo-Bindungswinkel von  $156.47(5)^\circ$ . Im Unterschied dazu sind die Anionenketten in anderen Komplexen nahezu linear: In  $[\text{AgMoS}_4(\gamma\text{-MePyH})]_n$  und  $[\text{AgMoS}_4(\alpha\text{-MePyH})]_n$ <sup>[4a]</sup> (Py = Pyridin) betragen die Ag-Mo-Ag- und Mo-Ag-Mo-Bindungswinkel  $179.3(2)$ – $180.0(1)^\circ$ , und in der linearen Kette von  $[\text{WAgS}_4]^-_n$  wurden Werte von  $176.4(5)^\circ$  und  $176.4(3)^\circ$  für die Ag-W-Ag- bzw. die W-Ag-W-Bindungswinkel gemessen.<sup>[5]</sup> Im Fall der letztgenannten Verbindung wird die lineare Struktur durch die Größe des Kations  $\text{H}_3\text{NC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3^+$  hervorgerufen. Daher ist es überraschend, daß die Anionen-Kette in **1** eine wellenförmige Struktur aufweist, die stark von der Linearität abweicht. Im Cluster sind alle Ag-Atome jeweils an vier  $\mu_2$ -S-Atome gebunden, die ihrerseits Bindungen zu den Mo-Atomen bilden; auf diese Weise tritt jedes Ag-Atom mit zwei Mo-Atomen in Wechselwirkung. Alle Mo- und Ag-Atome liegen nahezu in einer Ebene. Die Ketten haben zwei Orientierungen: Die eine verläuft parallel zur kristallographischen *b*-Achse, die andere parallel zur *a*-Achse.

Wenn  $\text{Ca}^{2+}$  anstelle von  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$  als Gegenkation verwendet wird, liefert die Reaktion von  $[\text{NH}_4]_2[\text{MoS}_4]$  mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  die Verbindung **2**, deren polymere Anionen eine zickzackförmige Geometrie aufweisen (Abb. 2).<sup>[10]</sup> Die Mo- und Ag-Atome liegen wie bei **1** beinahe in einer Ebene. Jedes Mo-Atom ist über drei  $\mu_2$ -S-Atome mit zwei Ag-Atomen verbunden, so daß eine stark verzerrte tetraedrische  $\text{AgS}_4^-$ -Einheit entsteht (Tetraederwinkel 93.6–118.8°). Die ganze Kette sieht aus wie aneinander gereihte Schmetterlinge, und alle Mo- und Ag-Atome einer Kette bilden eine gleichmäßige

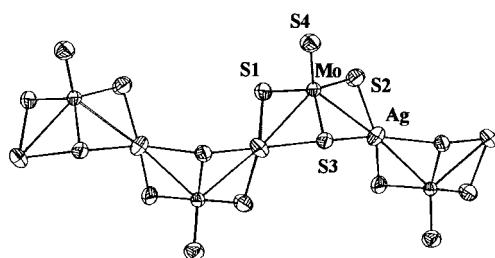


Abb. 2. Struktur des polymeren Anions von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Ag-Mo 2.9603(5), 2.9611(5); Ag-( $\mu_2$ -S) 2.5098(3), 2.5503(13); Ag-( $\mu_3$ -S) 2.5591(12), 2.5920(12); Mo-S<sub>0</sub> 2.1447(12); Mo-( $\mu_2$ -S) 2.150(5), 2.223(12); Mo-( $\mu_3$ -S) 2.2551(12); Mo-Ag-Mo 173.30(2), Ag-Mo-Ag 96.964(10). S<sub>0</sub> = terminales S-Atom.

Zickzackanordnung. Zwar gibt es zu Vergleichszwecken keine entsprechende polymere W/Ag/S-Verbindung mit dem gleichen Kation, doch ein ähnliches Kation,  $[\text{Ca}(\text{dmso})_6]^{2+}$ , ist in der Verbindung  $\{[\text{Ca}(\text{dmso})_6](\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16})\}_n$ <sup>[6]</sup> enthalten; deren Anionen-Ketten haben eine ungleichmäßige Zickzackstruktur, in der W-Ag-W-Einheiten senkrecht zu W-Ag-W-Ag-W-Ag-Einheiten angeordnet sind. Im Vergleich zu den linearen M/Ag/S-Ketten (M=W, Mo), deren Geometrie durch die einwertigen Kationen bestimmt wird, deutet diese Anionenstruktur darauf hin, daß mit höhergeladenen Kationen kompaktere Strukturen der anionischen Kette resultieren.

Verbindung **3** wurde durch die Reaktion von  $[\text{NH}_4]_2[\text{MoS}_4]$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  hergestellt und enthält als Gegenkationen  $[\text{Nd}(\text{dmso})_8]^{3+}$  (Abb. 3).<sup>[10]</sup> **3** hat andere Struktureigenschaften als die polymere Verbindung  $[\text{Nd}(\text{dmso})_8\text{W}_2\text{Ag}_2\text{S}_1]_{\infty}$ .

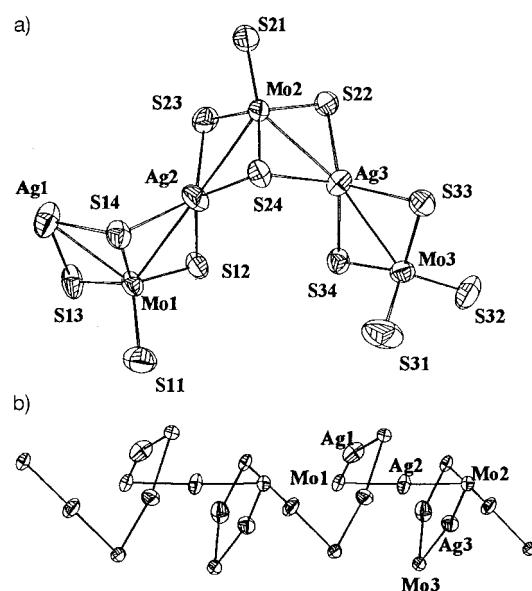


Abb. 3. a) Struktur der Grundeinheit des polymeren Anions von **3** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). b) Struktur des polymeren Anions von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag-Mo 2.9220(13)–2.9625(12); Ag-( $\mu_2$ -S) 2.463(3)–2.617(4); Ag-( $\mu_3$ -S) 2.546(3)–2.592(3); Mo-S<sub>1</sub> 2.139(4), 2.154(3), 2.157(4); Mo-( $\mu_2$ -S) 2.193(3)–2.212(3); Mo-( $\mu_3$ -S) 2.237(3), 2.244(3), 2.249(3); Ag-Mo-Ag 82.53(4), 86.18(4), 88.08(4); Mo-Ag-Mo 177.43(5), 162.69(5), 166.04(5); Diederwinkel (Mo2-S24-Ag2)-(Mo2-S24-Ag3) 60.12.

die durch Selbstorganisation aus  $[\text{NH}_4]_2[\text{WS}_4]$  und  $\text{AgNO}_3$  entsteht. Sowohl in **3** als auch in **4** liegen helicale Ketten vor, die aus  $\text{SMS}_3\text{Ag}_2$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) vom Schmetterlingsstyp aufgebaut sind. Während in **3** jede Kette aus zwei Gruppen von Helices besteht, die sich alternierend entlang der Kette fortsetzen (diese bemerkenswerte Struktureinheit ist in Abb. 3a dargestellt), ist die Helixstruktur in **4** eher unregelmäßig. Diese Unterschiede können von der unterschiedlich starken Ausbreitung der „Flügel“ des Schmetterlings herrühren. Der kleinere Diederwinkel ( $\text{Ag}_2\text{-Mo}_2\text{-S}_24$ )-( $\text{Ag}_3\text{-Mo}_2\text{-S}_24$ ) von  $60.12^\circ$  in **3** (gegenüber  $69.45^\circ$  in **4**) bewirkt eine wesentlich kompaktere anionische Teilstruktur in **3** (Abb. 3b). Die Topologie von **3** stimmt mit der von **2** überein, was zusätzlich die sterischen Beschränkungen verdeutlicht, die die Kationen in polymeren  $\text{Mo}/\text{Ag}/\text{S}$ -Verbindungen ausüben. Darüber hinaus wird anhand der Strukturen von **3** und **4** ersichtlich, wie die anionischen Bestandteile dieser Verbindungen sich auf unterschiedliche Art den Erfordernissen eines bestimmten Kations anpassen.

Es ist bekannt, daß  $\text{Ag}^+$ -Ionen zu  $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Ionen eine höhere Affinität haben als zu  $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Ionen. Deswegen ist die Selbstorganisation von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und  $\text{AgNO}_3$  schwieriger zu kontrollieren als die von  $[\text{WS}_4]^{2-}$  und  $\text{AgNO}_3$ . Daß aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  nur in geringem Maß  $\text{Ag}^+$ -Ionen in Lösung freigesetzt werden, ist daher für die Reaktionskontrolle sehr vorteilhaft.

### Experimentelles

**1:** Ein Gemisch aus  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$  (2 mmol),  $[\text{NH}_4]_2[\text{MoS}_4]$  (2 mmol) und  $\text{Ag}_2\text{S}$  (2 mmol) in DMF (10 mL) wurde 30 h lang gerührt und dann filtriert. Das dunkle Filtrat wurde mehrere Tage bei Raumtemperatur an der Luft stehengelassen; dabei bildeten sich dunkelrote Kristalle von **1** (0.30 g, 50%). IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{Mo-S}) = 459.0$  (vs),  $439.7\text{ cm}^{-1}$  (sh).

**2:** Die Synthese von **2** folgte dem für **1** beschriebenen Verfahren; anstelle von  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$  wurde jedoch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in DMF (10 mL) eingesetzt. Dabei wurden dunkelrote Kristalle von **2** in 30% Ausbeute erhalten. IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{Mo-S}) = 501.4$  (m),  $455.1$  (s),  $416.6\text{ cm}^{-1}$  (w).

**3:** Die Synthese von **3** folgte dem für **1** beschriebenen Verfahren; es wurde jedoch  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in DMSO eingesetzt. Die Ausbeute betrug ca. 50%. IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{Mo-S}) = 495.6$  (s),  $453.29$  (vs),  $405.5\text{ cm}^{-1}$  (s),  $\tilde{\nu}(\text{S=O}) = 1004.7$ ,  $954.6$ ,  $935.3\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 11. März 1998 [Z11573]

**Stichwörter:** Anorganische Polymere • Cluster • Molybdän • Schwefel • Silber

- [1] „Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significances“: *ACS Symp. Ser.* **1996**, 653.
- [2] a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 934, zit. Lit.; b) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, M. Penk, K. Nieradzik, M. Dartman, E. Krickemeyer, J. Schimanski, C. Römer, H. Dornfeld, U. Wienböker, W. Hellmann, M. Zimmermann, *Monatsh. Chem.* **1989**, 120, 367, zit. Lit.
- [3] a) A. Müller, W. Jaegemann, W. Hellmann, *J. Mol. Struct.* **1983**, 100, 559; b) A. Müller, W. Hellmann, *Spectrochim. Acta A* **1985**, 41, 359.
- [4] a) J.-P. Lang, J.-G. Li, S.-A. Bao, X.-Q. Xin, *Polyhedron* **1993**, 12, 801; b)  $[\text{PPh}_3]_2[\text{MoAgS}_4]_n$ : A. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Q. Huang, X.-T. Wu, T.-L. Sheng, Q.-M. Wang, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4931.
- [6] Q. Huang, X.-T. Wu, J.-X. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7445.

[7] Q. Huang, X.-T. Wu, Q.-M. Wang, T.-L. Sheng, J.-X. Lu, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 868.

[8] Q. Huang, X.-T. Wu, J.-X. Lu, *Chem. Commun.* **1997**, 703.

[9] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit  $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$  gesammelt. Roter Kristall,  $0.25 \times 0.12 \times 0.12\text{ mm}$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_12_2$ ,  $a = 11.15(9)$ ,  $c = 29.84(3)\text{ \AA}$ ,  $V = 3711.1(7)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_\text{ber.} = 1.5\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 9.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_\text{max} = 50^\circ$ ,  $T = 296\text{ K}$ . Von 3719 gemessenen Reflexen waren 3719 unabhängig, 2887 wurden berücksichtigt ( $I > 3\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms MolEN/PC gelöst. Es wurde eine Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte verwendet, aber keine Absorptionskorrektur. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt (181 Parameter).  $R = 0.055$ ,  $Rw = 0.067$ ; max./min. Elektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Synthese  $1.53/ -0.62\text{ e \AA}^{-3}$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102085 (**1**), -102086 (**2**) und -102087 (**3**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[10] Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Flächenzähler mit  $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$  gesammelt. **2**: Roter, prismenförmiger Kristall,  $0.10 \times 0.12 \times 0.15\text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.4600(1)$ ,  $b = 24.6284(4)$ ,  $c = 8.8526(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.1230(10)^\circ$ ,  $V = 2054.28(6)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_\text{ber.} = 1.847\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.104\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_\text{max} = 46.48^\circ$ ,  $T = 293\text{ K}$ . Von 7994 gemessenen Reflexen waren 2943 unabhängig, 2639 wurden berücksichtigt ( $I > 2\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL-93 gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt (196 Parameter). Der letzte Cyclus der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung konvergierte bei  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0287$  und  $Rw = [\Sigma w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma w[(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0750$ ,  $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0346 P)^2 + 3.7068 P]^{-1}$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Max./min. Elektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Synthese  $0.396/ -0.661\text{ e \AA}^{-3}$ . **3**: Roter Kristall,  $0.25 \times 0.15 \times 0.20\text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.4879(3)$ ,  $b = 23.7262(4)$ ,  $c = 19.2383(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.7040(10)^\circ$ ,  $V = 5537.9(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_\text{ber.} = 2.111\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.235\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_\text{max} = 50.06^\circ$ ,  $T = 296\text{ K}$ . Von 19625 gemessenen Reflexen waren 9378 unabhängig, 6908 wurden berücksichtigt ( $I > 2\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL-93 gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt (460 Parameter). Der letzte Cyclus der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung konvergierte bei  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0589$  und  $Rw = [\Sigma w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma w[(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.1561$ ,  $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0947 P)^2 + 17.2245 P]^{-1}$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Max./min. Elektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Synthese  $2.767/ -0.1439\text{ e \AA}^{-3}$ .<sup>[9b]</sup>