

- [1] a) H. G. Garg, K. von dem Bruch, H. Kunz, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 277–310; b) R. R. Schmidt, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 21–123; c) S. Umezawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1974**, *30*, 111–182.
- [2] J. Banoub, P. Boullanger, D. Lafont, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1167–1195.
- [3] R. U. Lemieux, T. Takeda, B. Y. Chung, *A.C.S Symp. Ser.* **1976**, *39*, 90–115.
- [4] J.-C. Michalski, J. Peter-Katalinic, H. Egge, J. Paz-parente, J. Montreuil, G. Strecker, *Carbohydr. Res.* **1984**, *134*, 177–189.
- [5] a) M. Lergenmüller, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1381–1394; b) J. S. Debenham, R. Madson, C. Robert, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3302–3303; c) J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *30*, 5343–5346; d) U. Ellervik, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.* **1996**, *280*, 251–260; e) G. Blatter, J.-M. Beau, J.-C. Jacquinot, *Carbohydr. Res.* **1994**, *260*, 189–202; f) A. J. Acher, D. Shapiro, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2652–2654; g) T. Ziegler, *Carbohydr. Res.* **1994**, *262*, 195–212; h) W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1792–1796; i) D. A. Griffith, S. J. Danishesky, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5811–5819; j) J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6871–6874; k) W. Dullenkopf, J. C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* **1996**, *296*, 135–147; l) X. Qian, O. Hindsgaul, *Chem. Commun.* **1997**, 1059–1060.
- [6] a) O. Kanie, S. C. Crawley, M. M. Palcic, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* **1993**, *243*, 139–164; b) M. Kobayashi, F. Yamazaki, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1990**, *201*, 51–67.
- [7] N. M. Spijker, C. A. A. van Boeckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 179–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 180–183.
- [8] a) A. Hasegawa, T. Nagahama, H. Ohki, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, *11*, 699–714; b) H. Jiao, O. Hindsgaul, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Y. Ito, S. Nunomura, S. Shibayama, T. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1821–1831, zit. Lit.
- [10] M. M. Palcic, L. D. Heerze, M. Pierce, O. Hindsgaul, *Glycoconjugate J.* **1988**, *5*, 49–63.

## [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>L(NCS)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]: der erste Cobalt-komplex mit Austauschwechselwirkungs- und Spin-Crossover-Effekten\*\*

Sally Brooker,\* Paul G. Plieger, Boujema Moubaraki und Keith S. Murray\*

Die Herstellung von Molekülverbindungen mit Verwendungsmöglichkeiten im nanotechnologischen Bereich ist von großem Interesse.<sup>[1, 2]</sup> Damit Moleküle als Schalter, Sensoren oder Speichereinheiten fungieren können, muß die Eigenschaft der Bistabilität gegeben sein. Klassische Beispiele für

[\*] Dr. S. Brooker, P. G. Plieger

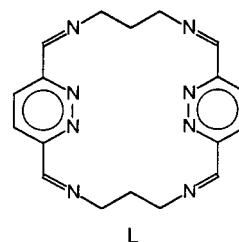
Department of Chemistry  
University of Otago  
PO Box 56, Dunedin (Neuseeland)  
Fax: (+64) 3-479-7906  
E-mail: sbrooker@alkali.otago.ac.nz  
Prof. K. S. Murray, Dr. B. Moubaraki  
Department of Chemistry  
Monash University  
Clayton, Victoria 3168 (Australien)  
Fax: (+61) 3-990-545-97  
E-mail: keith.s.murray@sci.monash.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Otago, vom Australian Research Council und vom Bilateral Research Activities Programme (International Science and Technology Linkages Fund) gefördert. Wir danken Professor W. T. Robinson (University of Canterbury) für die Aufnahme der Röntgendiffrakten.

Bistabilität findet man bei Spin-Crossover-Verbindungen, bei denen der Übergang vom Low-spin- zum High-spin-Zustand mit einer meßbaren Veränderung des magnetischen Verhaltens und oft auch mit einem Farbwechsel verbunden ist.<sup>[1–5]</sup> Ein solches Merkmal ist besonders wichtig, da es anzeigen, daß überhaupt eine Veränderung stattgefunden hat. Für die Verwendung als Komponenten müssen zahlreiche Bedingungen erfüllt sein, unter anderem sollte der Crossover in einem sehr engen Bereich nahe bei Raumtemperatur erfolgen, im Idealfall mit reproduzierbaren, von einer polymeren Struktur herrührenden Hystereseschleifen (Memory-Effekt).<sup>[1]</sup> Die meisten Untersuchungen in diesem Bereich betreffen Eisen(II)-Verbindungen (d<sup>6</sup>), aber von anderen Übergangsmetallen ist ebenfalls bekannt, daß unter geeigneten Bedingungen Spinübergänge stattfinden. Wir befassen uns hier mit Cobalt(II)-verbindungen (d<sup>7</sup>).

Seit einiger Zeit untersuchen wir Komplexe mit Chelatliganden, die sich von 3,6-Diformylpyridazin ableiten.<sup>[6–9]</sup> Die wenigen bisher untersuchten Pyridazin- oder Phthalazin-verbrückten Dicobalt(II)-Komplexe<sup>[10]</sup> weisen im untersuchten Temperaturbereich alle eine High-spin-Konfiguration auf. Die Struktur und Elektrochemie eines neuartigen makrocyclischen, Pyridazin-verbrückten Dicobaltkomplexes wurde kürzlich veröffentlicht.<sup>[8]</sup> Wir berichten hier über einen luftstabilen Dicobalt(II)-Komplex mit der makrocyclischen Schiff-Base L als Ligand. Die Verbindung hat für einen Cobaltkomplex außergewöhnliche magnetische Eigenschaften, und ihre Synthese ist ein erster Schritt in Richtung Entwicklung eines „brauchbaren“ Spinübergang-Polymers.<sup>[1]</sup>

Kristalle von [Co<sub>2</sub>L(NCS)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] **1** werden einfach in quantitativer Ausbeute durch Diffusion einer Acetonitril-Lösung von [Co<sub>2</sub>L(MeCN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[8]</sup> in eine Lösung von NaNCS erhalten. Das IR-Spektrum von **1** zeigt, daß der Makrocyclus bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Eine Kristallstrukturanalyse wurde bei 160 K mit einem aus der Reaktionsmischung erhaltenen Kristall durchgeführt (Abbildung 1). Die asymmetrische Einheit des makrocyclischen Komplexes setzt sich formal aus zwei Molekülhälften zusammen, wobei die eine Hälfte durch Inversion aus der anderen hervorgeht. Die Co<sup>II</sup>-Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert: Zwei N-Atome der Pyridazinbrücken und zwei Imin-Stickstoffatome bilden die äquatoriale Ebene jedes Zentralatoms. Zwei Thiocyanatoliganden besetzen die axialen Koordinationsstellen, wobei einer über das N-Atom, der andere über das S-Atom koordiniert. Unseres Wissens wurden S-gebundene Thiocyanatoliganden in Co<sup>II</sup>-Komplexen bisher nicht gefunden.<sup>[11]</sup> Es ist bemerkenswert, daß die Co-N<sub>Makro</sub>-Bindungslängen (Mittelwert von Co-N<sub>Makro</sub>: 1.951(4) Å) denen des Perchlorats **2** (Mittelwert von Co-N<sub>Makro</sub>: 1.972(4) Å bei 170 K) ähneln.<sup>[8]</sup> In **1** sind die Abstände von den Co-Zentren zu den N-Atomen der axialen Thiocyanatoliganden etwas größer als zu den N-Donoren des Makrocyclus, wie bei einem oktaedrischen d<sup>7</sup>-Low-spin-Komplex mit axialer Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten ist (Co-N<sub>NCS</sub> 2.115(3) Å, Differenz



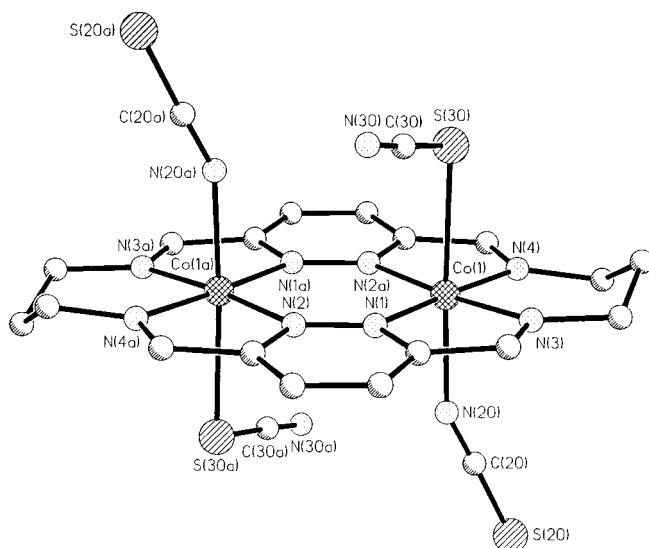


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Co(1)-N(4) 1.922(3), Co(1)-N(3) 1.933(3), Co(1)-N(1) 1.966(3), Co(1)-N(2a) 1.983(3), Co(1)-N(20) 2.115(3), Co(1)-S(30) 2.5843(10), Co(1)...Co(1a) 3.813(1); N(4)-Co(1)-N(3) 93.80(12), N(4)-Co(1)-N(1) 175.87(11), N(3)-Co(1)-N(1) 82.07(11), N(4)-Co(1)-N(2a) 81.94(11), N(3)-Co(1)-N(2a) 174.70(11), N(1)-Co(1)-N(2a) 102.19(11), N(4)-Co(1)-N(20) 88.59(12), N(3)-Co(1)-N(20) 90.28(12), N(1)-Co(1)-N(20) 91.21(11), N(2a)-Co(1)-N(20) 92.76(11), N(4)-Co(1)-S(30) 87.49(9), N(3)-Co(1)-S(30) 89.87(9), N(1)-Co(1)-S(30) 92.69(8), N(2a)-Co(1)-S(30) 86.80(8), N(20)-Co(1)-S(30) 176.08(9), N(2)-N(1)-Co(1) 128.5(2), N(1)-N(2)-Co(1a) 129.3(2).

0.164(7)  $\text{\AA}$ ); eine ähnliche Differenz wird bei **2** beobachtet (Mittelwert von Co-N<sub>MeCN</sub>: 2.143(4)  $\text{\AA}$ , Differenz 0.171(8)  $\text{\AA}$ ). Diese Bindungslängen unterscheiden sich stark von denen in [Co(Pyridazin)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, einem abgeflachten oktaedrischen High-spin-Co<sup>II</sup>-Komplex (Co-N<sub>Pyrid</sub> 2.199(2) und 2.208(2), Co-N<sub>NCS</sub> 2.057(2)  $\text{\AA}$ ).<sup>[12]</sup> Wie in **2** ist der Makrocyclus in **1** nahezu planar, nur das mittlere C-Atom der lateralen -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Gruppierungen ragt deutlich aus der Makrocyclenebene heraus. Die Ebenen der Pyridazinringe und die äquatorialen Koordinationsebenen der Co-Atome sind fast coplanar: Sie schneiden sich unter einem Winkel von 3.3°.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer Probe von **1** wurde bei einer magnetischen Flußdichte von 1 T im Bereich 4.5–350 K bestimmt. In Abbildung 2 sind die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  und das effektive magnetische Dipolmoment pro Co-Ion gegen die Temperatur aufgetragen. Messungen bei 0.10 und bei 0.05 T ergaben identische Werte, was zeigt, daß keine Sättigungseffekte auftreten. Die molare Suszeptibilität nimmt von 350 K bis 240 K leicht ab, steigt auf einen Höchstwert bei 10 K und fällt bei tieferen Temperaturen rapide ab. Nach diesem Kurvenverlauf liegt eine antiferromagnetische Kopplung vor, wobei der bei 10 K auftretende  $\chi_{\max}$ -Wert auf eine schwache Kopplung schließen läßt. Das magnetische Dipolmoment nimmt von 3.15  $\mu_B$  pro Co-Ion bei 350 K auf 0.70  $\mu_B$  pro Co-Ion bei 4.5 K ab (Abbildung 2). Im Bereich von ca. 40 K (1.74  $\mu_B$ ) bis 221 K (1.98  $\mu_B$ ) weist die  $\mu_{\text{eff}}$ -Kurve ein Plateau auf. Oberhalb von 221 K steigt das magnetische Dipolmoment merklich an. Dies läßt erkennen, daß ein partieller Spinübergang von  $S=\frac{1}{2}$  nach  $S=\frac{3}{2}$  stattgefunden hat. Die hohe

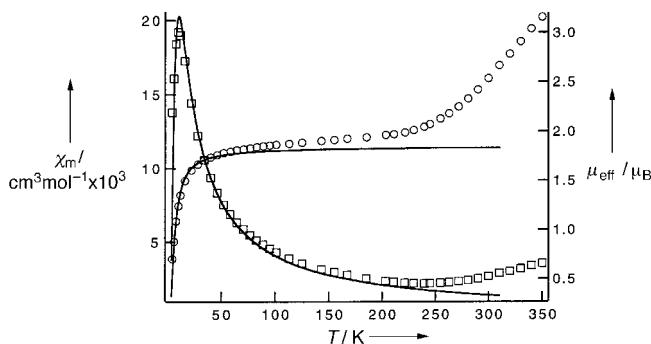


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m$  (□) und  $\mu_{\text{eff}}$  (○) pro Co-Ion von **1**. Die geschätzten experimentellen Fehler betragen für  $\mu_{\text{eff}} \pm 0.02 \mu_B$  und für die Temperatur  $\pm 0.05$  K. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Ergebnis einer berechneten Anpassung an die experimentellen Werte mit einem dimeren  $S=\frac{1}{2}$ -Modell:  $2J = -11.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.13$ .

Temperatur, bei der dieser Übergang erfolgt, ist zwar recht vielversprechend, aber er ist nicht scharf ausgeprägt, sondern erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich, was für viele, wenn auch nicht für alle, einkernigen  $d^7$ -Co<sup>II</sup>-Crossover-Komplexe typisch ist.<sup>[4, 13, 14]</sup> Die Form der  $\mu_{\text{eff}}$ -Kurve im Übergangsbereich wird sehr wenig, wenn überhaupt, durch Bahnbeiträge der High-spin-Form beeinflußt, wie wir aus einem Vergleich mit einem High-spin-Analogon von **1** schließen (siehe oben). Eine Hysterese wurde im Übergangsbereich nicht beobachtet. Dies deutet auf ein Fehlen von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Dimeren hin.<sup>[1]</sup> Die Spinzustände der Co<sup>II</sup>-Ionen mit  $S=\frac{3}{2}$  sind bei 350 K nicht vollständig besetzt. Es gibt keine Anzeichen für zwei getrennte Spinübergänge pro Dicobalt(II)-Komplex.

Um den Grad der Austauschkopplung bei tiefen Temperaturen abzuschätzen, führten wir Rechnungen mit einem Modell mit gekoppelten Co<sup>II</sup>-Ionen im Low-spin-Zustand durch. Unter Verwendung der Daten im Bereich von 4.5 bis 200 K erhielten wir die in Abbildung 2 wiedergegebene Anpassung, aus der die Werte  $g = 2.13$  und  $2J = -11.7 \text{ cm}^{-1}$  abgeleitet wurden. Der  $g$ -Wert wurde durch ein EPR-Spektrum einer festen Probe von **1** bestätigt: Bei 77 K trat ein einziges breites Signal auf ( $g = 2.14$ ). Die Anpassung der Tieftemperaturdaten ist zufriedenstellend, die Abweichungen oberhalb ca. 50 K weisen darauf hin, daß ein Spinzustand mit  $S=\frac{3}{2}$  und eine  $\frac{3}{2}-\frac{3}{2}$ -Kopplung vorliegen. Für einen Vergleich mit **1** sind nur wenige zweikernige Low-spin-Komplexe mit Co<sup>II</sup>-Zentralatom bekannt,<sup>[14, 15]</sup> die zudem unterschiedliche Koordinationszahlen und infolgedessen keine vergleichbare Geometrie aufweisen. Beim fünffach koordinierten Low-spin-Komplex  $[\text{Co}(\text{salen})]_2$  (salen<sup>2-</sup> = Bis(salicylidene)ethylen-diamin-Dianion) wurde z.B. für  $2J$  ein Wert von  $-42 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt.<sup>[15]</sup>

Bei 350 K beträgt das magnetische Moment 3.15  $\mu_B$  pro Co-Ion und ist immer noch ansteigend (Abbildung 2). Ein Vergleich mit entsprechenden monomeren Komplexen mit  $S=\frac{1}{2}$  läßt ein Kurvenplateau bei ca. 4.2  $\mu_B$  erwarten.<sup>[4, 5]</sup> Die beiden Zentralatome sind jedoch über die beiden Diazinbrücken antiferromagnetisch gekoppelt, so daß der Wert durch diese Wechselwirkungen wahrscheinlich etwas verringert wird. Interessanterweise deutet auch ein Vergleich mit entsprechenden zweikernigen Pyridazin/Phthalazin-ver-

brückten Komplexen,<sup>[10]</sup> die im untersuchten Temperaturbereich alle eine High-spin-Konfiguration aufweisen, auf einen Wert im Bereich von 4.2–4.8  $\mu_B$  hin.

Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß mit ähnlichen Komplexen wie **1** nach entsprechender Modifizierung Verbindungen mit magnetischer Fernkopplung und Spin-Crossover zur Verfügung stehen.<sup>[9]</sup>

### Experimentelles

**1:** Eine rote Lösung von **2**<sup>[8]</sup> (0.063 g, 0.073 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (30 mL) wurde in einen Schenkel eines H-Rohrs gefüllt. Der andere Schenkel wurde mit festem NaSCN (1.00 g, 12.3 mmol) gefüllt. Das H-Rohr wurde anschließend vorsichtig mit wasserfreiem Acetonitril gefüllt (ca. 75 mL). Nach drei Tagen enthielt die farblose Lösung schwarze Kristalle von **1** (0.050 g, 98%). Elementaranalyse für  $C_{22}H_{20}N_{12}S_4Co_2$ : gef. (ber.): C 37.6 (37.8), H 2.8 (2.9), N 23.8 (24.1), S 18.1 (18.4); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2074, 1624  $\text{cm}^{-1}$ .

Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{22}H_{20}N_{12}S_4Co_2$ ; schwarze quadratische Plättchen, Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.0179(5)$ ,  $b = 10.7406(5)$ ,  $c = 13.7628(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.872(1)^\circ$ ,  $V = 1332.3(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 1.60 \text{ mm}^{-1}$ . Die Datensammlung wurde bei  $T = 160 \text{ K}$  mit einem Bruker-SMART-Diffraktometer unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter  $Mo_K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. 7790 Reflexe mit  $4 < 2\theta < 53^\circ$  wurden gemessen, 2568 unabhängige Reflexe wurden zur Strukturanalyse verwendet, nachdem eine semiempirische Absorptionskorrektur vorgenommen wurde. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[16]</sup> und gegen  $F^2$  (SHELXL-97)<sup>[17]</sup> verfeinert ( $R1 = 0.047$  für 2321 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ;  $wR2 = 0.131$ ; GOF = 1.035 für alle 2568  $F^2$ ; 191 Parameter; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102124“ 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).

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem MPMS-SQUID-Magnetometer (Quantum Design) bei einer magnetischen Flußdichte von 1 T durchgeführt. Die pulverisierte Probe befand sich in einer kalibrierten Gelatinekapsel, die im Mittelpunkt eines am Ende des Probenstabs befestigten Trinkhalms fixiert wurde. Das Gerät wurde mit einer von Quantum Design bezogenen standardisierten Pd-Probe sowie mit  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{S}_2\text{O}_3)$  (en = Ethyleniamin) kalibriert.

Eingegangen am 7. Juli 1998 [Z 12107]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 408–410

**Stichwörter:** Cobalt • Magnetische Eigenschaften • Makrocyclen • Schiff-Basen • Spin-Crossover

- [1] Siehe z.B.: O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44; Struktur eines  $\text{Cu}^{II}$ -Triazol-Analogs: Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Oravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. I. Casciaro, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6357.
- [2] Siehe z.B.: H. Toftlund in *Magnetism: A Supramolecular Function* (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer Academic, Amsterdam, **1996**, S. 323.
- [3] A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2939.
- [4] B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 580.
- [5] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1175.
- [6] S. Brooker, R. J. Kelly, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 487; S. Brooker, R. J. Kelly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2117.
- [7] S. Brooker, R. J. Kelly, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **1996**, 2579.
- [8] S. Brooker, R. J. Kelly, P. G. Plieger, *Chem. Commun.* **1998**, 1079.
- [9] S. Brooker, R. J. Kelly, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. Bill, E. Bothe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] J. E. Andrew, P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 143; P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 852; T. Wen, L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4190; A. Escuer, R. Vicente, B. Mernari, A. E. Gueddi, M. Pierrot, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2511.
- [11] Dagegen wurden über das S-Atom gebundene Thiocyanatoliganden bei  $\text{Co}^{III}$ -Komplexen beobachtet; siehe z.B.: C. Hedtmann-Rein, M. Hanack, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2647.
- [12] F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 135.
- [13] R. L. Martin, A. H. White, *Trans. Met. Chem.* **1968**, *4*, 113.
- [14] P. Thuery, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2001; D. Onggo, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 151, Zit. Lit.
- [15] K. S. Murray, A. van den Bergen, B. J. Kennedy, B. O. West, *Austral. J. Chem.* **1986**, *39*, 1479; C. Daul, C. W. Schläpfer, A. von Zelewsky, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, *36*, 129, Zit. Lit.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 467.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Universität Göttingen, **1997**.