

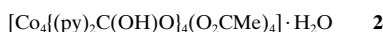
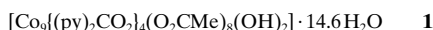
- [2] a) D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, **1971**, S. 355; b) G. B. Payne, P. H. Deming, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 659.
- [3] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, J. Blümel, H. B. Friedrich, R. W. Fischer, D. C. Apperley, J. Mink, O. Berkesi, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 120, 197.
- [4] a) R. A. Sheldon in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1983**, S. 161; b) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, 140, 71; c) T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martinez, J. A. Perdigon-Melon, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 75; d) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 70, 905; e) R. Neumann, M. Cohen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1738; f) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638; g) J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6189.
- [5] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. Lempers, R. Martens, U. S. Racherla, S. Russell, T. Swarthoff, M. van Vliet, J. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, 369, 637.
- [6] a) D. E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917; b) D. E. De Vos, J. L. Meinershagen, T. Bein, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2211; c) Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, T. Bein, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **1997**, 355.
- [7] D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3221.
- [8] Verwandte Katalysen mit Triazacyclononan-Komplexen: a) J. M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. Fish, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2346; b) C. Bolm, D. Kadereit, M. Valacchi, *Synlett* **1997**, 687; c) J. R. Lindsay Smith, G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4909.
- [9] a) C. Flassbeck, K. Wiegardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 60; b) J. H. Koek, S. W. Russell, L. van der Wolf, R. Hage, J. B. Warnaar, A. L. Spek, J. Kerschner, L. DelPizzo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 353; c) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227.
- [10] R. Hage, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 385.
- [11] J. S. Beck, J. S. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [12] Ein EPR-Signal für das Cu²⁺-Ion bei $g_{\parallel} \approx 2.22$ deutet auf sechs N-Atome (zwei Triazaringe) in der Metall-Koordinationsphäre hin, während weniger N-Atome am Cu²⁺-Ion zu größeren Werten führen. Bei Cu²⁺-versetztem Sil-gp-dmtacn betragen die EPR-Parameter $g_{\parallel} = 2.282$, $A_{\parallel} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2.05$. Zum Vergleich: [Cu(tacn)₂] $g_{\parallel} = 2.229$; [Cu(tacn)Br₂]: $g_{\parallel} = 2.278$. a) R. D. Bereman, M. R. Churchill, P. M. Schrabar, M. E. Winkler, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3122; b) P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wiegardt, J. Weiss, J. Reedijk, W. Hinrichs, J. Wood, A. Ozarowski, H. Stratemaier, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2951.
- [13] Bei einer mit Mn-tmtacn katalysierten Oxidation entstand das Diol von Styrylessigsäure; es wurde jedoch explizit darauf hingewiesen, daß dieses Produkt von der Epoxidhydrolyse stammt: V. C. Quee-Smith, L. DelPizzo, S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Hage, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6461.
- [14] a) N. A. Milas, J. H. Trepagnier, J. T. Nolan, M. I. Iliopolus, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4730; b) M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 187; c) H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483; d) T. K. M. Shing, V. W. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2312.
- [15] a) A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; b) M. A. Pietsch, T. V. Russo, R. B. Murphy, R. L. Martin, A. K. Rappé, *Organometallics* **1998**, 17, 2716; c) H. Tan, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 467.
- [16] a) P. Chaudhuri, K. Oder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1597; b) A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wiegardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 906.
- [17] Wie von einem Gutachter vorgeschlagen wurde, kann die Hypothese durch Zugabe von Oxalat zum heterogenisierten Mn-Katalysator überprüft werden. Dadurch wird die Dihydroxylierung vollständig unterdrückt, während die Epoxidierung noch etwas weiterläuft.

Die *gem*-Diol-Form von (py)₂CO als Ligand in Cobalt(II)-carboxylat-Clustern: ein Cubankomplex und eine neuartige neunkernige Verbindung, in der zwei quadratische Pyramiden mit gemeinsamem Scheitelpunkt vorliegen

Alexandros Tsohos, Stavroula Dionyssopoulou, Catherine P. Raptopoulou, Aris Terzis,* Evangelos G. Bakalbassis* und Spyros P. Perlepes*

Seit kurzem stößt man bei der Untersuchung mehrkerniger Komplexe von Metallen in mittleren Oxidationsstufen nicht nur auf neue Metallpolyeder, sondern auch auf interessante physikalische Eigenschaften. So gibt es Polyeisen- und Polymangankomplexe von Nanometergröße und mit High-spin-Grundzuständen, die nur aus einer einzigen magnetischen Domäne bestehen und Hystereseeffekte rein molekularen Ursprungs zeigen können.^[1] Um derartige Phänomene zu verstehen und zu nutzen, bedarf es weiterer vielkerniger Cluster – eine Herausforderung für den Syntheschemiker. Mehrere Forschungsgruppen verfolgen bereits Wege zu solchen Komplexen.^[2]

Die von uns entwickelte Reaktion von Kupfer- und Mangancarboxylaten mit (py)₂CO (Di-2-pyridylketon) liefert unter unvollständigem Ersatz der Carboxylatliganden große mehrkernige Einheiten.^[3, 4] Da die einfach und zweifach deprotonierten Anionen der *gem*-Diol-Form von (py)₂CO und seinen Derivaten verschiedenartig koordinieren können – teilweise liegen zwei unterschiedliche Koordinationsarten innerhalb desselben Komplexes vor –, weisen die Strukturen dieser Komplexe eine große Mannigfaltigkeit auf. Die Hoffnung, daß dieser Weg sich allgemein auf die 3d-Metalle anwenden ließe, erfüllte sich tatsächlich für Cobalt(II). Wir beschreiben hier die Cobalt(II)-Komplexe **1** und **2**, die ungewöhnliche Strukturmerkmale und interessante magnetische Eigenschaften haben.



Der Verlauf der Reaktion zwischen Co(O₂CMe)₂ · 4H₂O und (py)₂CO in MeCN unter Rückfluß ist vom Molverhältnis abhängig: Bei einem Reaktantenverhältnis von 2:1 entsteht

[*] Dr. A. Terzis, A. Tsohos, Dr. C. P. Raptopoulou
Institute of Materials Science, NCSR „Demokritos“
GR-15310 Aghia Paraskevi Attikis (Griechenland)
Fax: (+30) 1-651-9430
E-mail: aterzis@ims.ariadne-t.gr
Prof. Dr. E. G. Bakalbassis
Laboratory of Applied Quantum Chemistry
Department of Chemistry
Aristotle University of Thessaloniki
GR-54006 Thessaloniki (Griechenland)
Fax: (+30) 31-997738
E-mail: bakalb@chem.auth.gr
Prof. Dr. S. P. Perlepes, S. Dionyssopoulou
Department of Chemistry, University of Patras
GR-26500 Patras (Griechenland)
Fax: (+30) 61-997118

eine schwach violette Lösung, aus der der neunkernige Komplex **1**, der als Liganden zweifach deprotonierte $(\text{py})_2\text{-C}(\text{OH})_2$ -Ionen trägt, isoliert werden kann – eine Folge des großen Überschusses an MeCO_2^- in der Reaktionslösung (4:1). Setzt man dagegen äquimolare Mengen der Reaktanten ein, gelingt die Kristallisation des vierkernigen Komplexes **2** mit einfach deprotoniertem $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ als Ligand.

Im Komplex **1** (Abbildung 1)^[5] liegen eine durch Co1 gehende zweizählige Achse vor sowie als Liganden zwei μ_4 -

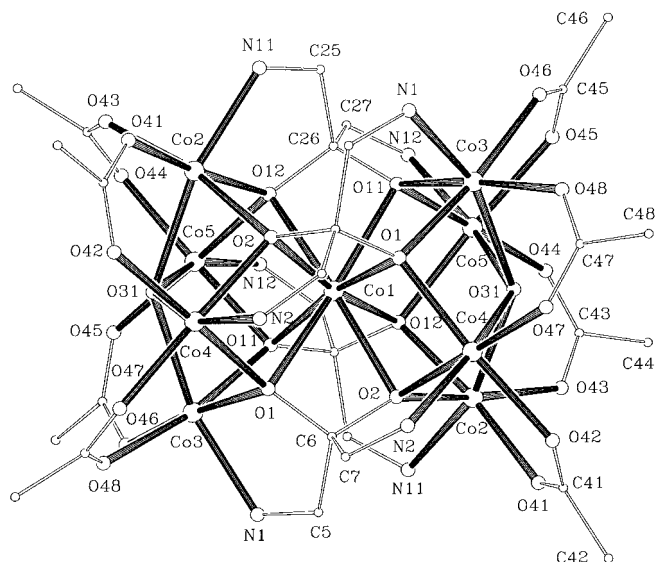
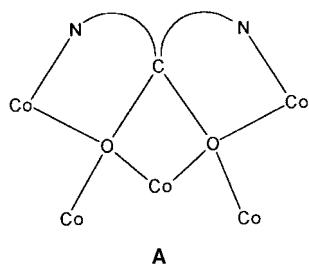


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall. Die Wassermoleküle und die meisten Kohlenstoffatome der Pyridinringe wurden der besseren Übersicht halber weggelassen. Abstände [Å]: Co-Co 3.10–6.52, Co1-O 2.24–2.27, Co2,3,4,5-O 2.02–2.31, Co-N 2.12–2.13.



OH⁻-Ionen, acht $\text{syn},\text{syn-}\mu_2:\eta^1:\eta^1\text{-MeCO}_2^-$ -Gruppen und vier $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ -Liganden mit der neuartigen $\mu_5:\eta^1:\eta^3:\eta^3:\eta^1$ -Koordination (**A**). Die Struktur von **1** läßt sich sowohl als zwei quadratische Pyramiden mit einer gemeinsamen Spitze (Co1)

beschreiben als auch als quadratisches Prisma, das im Zentrum ein zusätzliches interstitielles Cobalt(II)-Ion (Co1) trägt. Jede Metall-Metall-Kante der Grundflächen ist durch einen Acetatliganden, ein Hydroxid-Sauerstoffatom und ein von einem $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ -Liganden stammendes Sauerstoffatom überbrückt. An vier der fünf kristallographisch unabhängigen Co-Positionen (Co2–Co5) liegt annähernd eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie vor (CoNO₅-Chromophor). Das herausragendste Strukturmerkmal ist die ausgesprochen seltene^[6] Achtfachkoordination um Co1. Die durchschnittliche Co1-O_{(py)₂CO₂²⁻}-Bindungslänge ist – wie für eine höhere Koordinationszahl erwartet – mit 2.26 Å etwa 0.2 Å länger als die durchschnittliche Co2,3,4,5-O_{(py)₂CO₂²⁻}-Bindungslänge von 2.07 Å. Die Koordinationsgeometrie um Co1 wird am besten als ein quadratisches Antiprisma beschrieben. Die Winkel O1-Co1-O11 und O2-Co1-O12 betragen 47.3 bzw. 46.4° (der ideale Wert für ein perfektes quadratisches Antiprisma ist 45°). Ein weiteres unerwartetes Merkmal von **1** sind

die beiden $\mu_4\text{-OH}^-$ -Liganden über den Böden der quadratischen Pyramiden, 0.70 Å außerhalb der mittleren Ebene durch die vier Co-Ionen, an die sie auf der von Co1 abgewandten Seite gebunden sind. In der Chemie der 3d-Metalle sind derartige μ_4 -Hydroxoeinheiten äußerst ungewöhnlich.^[7] Uns ist nur eine weitere nichtmetallorganische, diskrete neunkernige Co^{II}-Verbindung mit O- und/oder N-Ligandenverknüpfung bekannt.^[8a] Von Interesse ist auch die Struktur des Anions $[\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$, in dem ein neunkerniger Co^{II}-Cluster in ein Polyoxometallat eingekapselt ist.^[8b] Das große Anion enthält neun CoO₆-Oktaeder, die Sauerstoffatome miteinander und mit drei $\alpha\text{-B-PW}_9\text{O}_{34}$ -Einheiten sowie zwei PO₄-Gruppen teilen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2**^[5] ergab ein Cuban (Abbildung 2), wobei die Würfecken alternierend durch

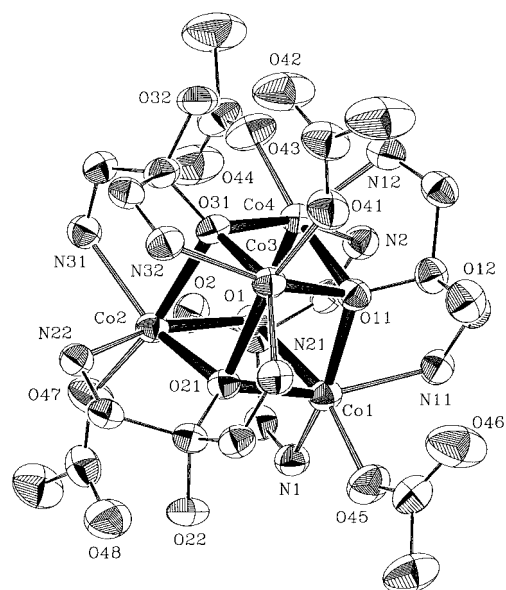
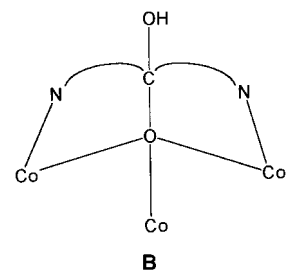


Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall. Das Wassermolekül und die meisten Kohlenstoffatome der Pyridinringe wurden der besseren Übersicht halber weggelassen. Abstände [Å]: Co-Co 3.22–3.25, Co-O 1.99–2.27, Co-N 2.10–2.18.

Co- und deprotonierte Sauerstoffatome der $\mu_3:\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-(py)}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ -Liganden besetzt sind (**B**). Ein einzähniger Acetatligand vervollständigt jeweils die verzerrt oktaedrische N₂O₄-Koordinationsumgebung der Metallzentren. Dieser Komplex gehört zur sehr kleinen Familie der Co^{II}-Cubankomplexe.^[9]



Die magnetische Suszeptibilität der Komplexe **1** und **2** wurde bei mehreren Temperaturen gemessen (SQUID-Magnetometer, Feldstärke 1.0 und 6.0 kG; Abbildung 3). Im Fall von **1** nimmt das Produkt $\chi_M T$ (χ_M ist die molare magnetische Suszeptibilität pro Formeleinheit) bei der Temperaturerniedrigung von 300 auf 5 K von 27.0 auf 6.0 emu mol⁻¹ K ab, was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet. Es ist

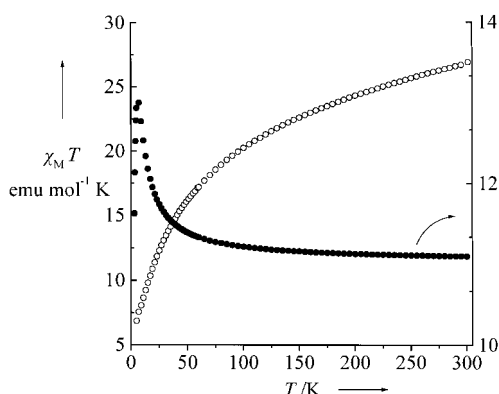


Abbildung 3. Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für **1** (○) und **2** (●).

beim derzeitigen Stand der Theorie nicht möglich, das Verhalten einer Anordnung aus neun oder vier (siehe unten) Co^{II} -Zentren mit Orbitalentartungen theoretisch zu modellieren.

Bei **2** nimmt $\chi_M T$ von 11.2 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$ bei 300 K auf 13.1 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$ bei 7.0 K zu und fällt dann auf 11.6 $\text{emu mol}^{-1} \text{K}$ bei 3 K (Abbildung 3), was durch einen $S = 3$ -Grundzustand, der ferrimagnetisch gekoppelt ist, erklärt werden kann. Smit et al.^[10] haben Hochfeld-Magnetisierungsdaten des Cubankomplexes $[\text{Co}_4(\text{OME})_4(\text{acac})_4(\text{MeOH})_4]$ beschrieben, die mit einem ferromagnetisch gekoppelten Co^{II} -Cluster in Einklang sind.

Die hier beschriebenen Ergebnisse mit Cobalt(II)-Komplexen belegen wieder einmal die außergewöhnliche strukturelle Flexibilität gemischter $\text{RCO}_2^-/(\text{py})_2\text{CO}$ -Systeme.

Experimentelles

1: Eine Mischung aus 0.27 g (1.08 mmol) $\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 0.10 g (0.54 mmol) $(\text{py})_2\text{CO}$ wurde mit 45 mL MeCN versetzt und 2 h unter Rückfluß gerührt, wobei sich die Feststoffe unter Bildung einer schwach violetten Lösung lösten. Aus ihr schieden sich innerhalb von ca. 12 h bei Raumtemperatur langsam gutgeformte, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, violette Kristalle von **1** ab, die abfiltriert, mit etwas kaltem EtOH gewaschen und an Luft getrocknet wurden (30% Ausbeute). Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{872}\text{N}_8\text{O}_{406}\text{Co}_9$; gef. (ber.): C 34.4 (34.3), H 4.1 (4.2), N 5.5 (5.3), Co 25.7 (25.3).

2: Festes $\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.24 g, 0.95 mmol) wurde unter Rückfluß und Rühren in einer Lösung von 0.17 g (0.92 mmol) $(\text{py})_2\text{CO}$ in 40 mL MeCN gelöst und die erhaltene violette Lösung mit 45 mL einer 1:1-Mischung von Et_2O und n -Hexan überschichtet. Beim langsamen Mischen der Phasen entstanden in 35% Ausbeute große, rote, prismenförmige Kristalle von **2**, die isoliert, mit wenig kaltem EtOH und Et_2O gewaschen und an Luft getrocknet wurden. Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Co}_4$; gef. (ber.): C 48.0 (48.2), H 4.0 (3.9), N 8.5 (8.7), Co 18.4 (18.2).

Eingegangen am 23. Juni,

veränderte Fassung am 22. Dezember 1998 [Z 12037]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 983–985

Stichwörter: Cluster • Cobalt • Magnetische Eigenschaften • O-Liganden

- [1] a) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; b) D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 101; c) A.-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, 25, 101; d) H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.

- [2] a) S. Drücke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, E. L. Bominaar, A. Sawaryn, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4477; b) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2119; c) E. Libby, K. Folting, C. J. Huffman, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2549; d) A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1379; e) S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 89; f) J. A. Real, G. De Munno, R. Chiappetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J.-C. Colin, G. Blondin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1184; g) S. Teipel, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 456.
- [3] a) V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, S. Paschalidou, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, A. Terzis, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1083; b) V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. Paschalidou, S. P. Perlepes, E. G. Bakalbassis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3996; c) V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, S. Paschalidou, A. E. Tsohos, E. G. Bakalbassis, A. Terzis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5270.
- [4] E. Kefalloniti, A. E. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J. C. Huffman, S. P. Perlepes, G. Christou, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Kristallstrukturanalysen: **1**: $\text{C}_{60}\text{H}_{872}\text{Co}_9\text{N}_8\text{O}_{406}$, $0.10 \times 0.10 \times 0.30$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 14.37(1)$, $b = 39.28(3)$, $c = 16.62(1)$ Å, $\beta = 115.69(3)^\circ$, $V = 8451(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.651$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), θ - 2θ -Scan, $T = 298$ K, 7637 gemessene, 7369 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0384$), die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden. Lorentz-, Polarisations- und Ψ -Scan-Absorptionskorrekturen, $\mu = 1.814$ mm⁻¹, $[\Delta/\sigma]_{\text{max}} = 0.075$, 560 Parameter verfeinert, $R1 = 0.0642$ (für 5734 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1712$ (gegen $|F^2|$). Max./min. Restelektronendichte 0.840/–0.901 e Å⁻³. **2**: $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{Co}_4\text{N}_8\text{O}_{17}$, $0.15 \times 0.30 \times 0.50$ mm, monoklin, Raumgruppe $I2/a$, $a = 27.49(1)$, $b = 19.020(7)$, $c = 20.744(7)$ Å, $\beta = 91.31(1)^\circ$, $V = 10841.9(6)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.586$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), θ - 2θ -Scan, $T = 298$ K, 9833 gemessene, 9550 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0221$), die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden. Lorentz-, Polarisations- und Ψ -Scan-Absorptionskorrekturen, $\mu = 1.282$ mm⁻¹, $[\Delta/\sigma]_{\text{max}} = 0.025$, 923 Parameter verfeinert, $R1 = 0.0404$ (für 6908 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1056$ (gegen $|F^2|$). Max./min. Restelektronendichte 0.993/–0.349 e Å⁻³. Die Kristalle wurden in mit Mutterlauge gefüllten Kapillaren (**1**) bzw. an Luft (**2**) vermessen. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93). In beiden Fällen wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Alle H-Atome der Liganden in **1** wurden auf berechneten Lagen mit dem Riding-Modell einbezogen, die H-Atome der Wassermoleküle wurden nicht einbezogen. Alle H-Atome in **2** wurden mit Hilfe von Elektronendichtedifferenzkarten lokalisiert und isotrop verfeinert. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-102038 (**1**) bzw. CCDC-102039 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336–033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] a) J. G. Bergman, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1208; b) W. O. Koch, J. T. Kaiser, H.-J. Krüger, *Chem. Commun.* **1997**, 2237.
- [7] E. K. Brechin, A. Graham, S. G. Harris, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3405, zit. Lit.
- [8] a) E. K. Brechin, S. G. Harris, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1967; b) T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1406.
- [9] a) K. S. Murray, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 261; b) E. K. Brechin, S. G. Harris, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1996**, 1439.
- [10] J. J. Smit, G. M. Nap, L. J. De Jongh, J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, *Physica* **1979**, 97B, 365.