

## Isomerie und blaue Elektrolumineszenz einer neuartigen Organoborverbindung: $B_2^{III}(O)(7\text{-azain})_2Ph_2^{**}$

Qingguo Wu, Mohammad Esteghamatian,  
Nan-Xing Hu, Zoran Popovic, Gary Enright,  
Steven R. Breeze und Suning Wang\*

In letzter Zeit wurden Elektrolumineszenz(EL)-Bauelemente interessant, die auf organischen oder metallorganischen Werkstoffen basieren, da sie bei geringer Treibspannung eine hohe Leuchtdichte aufweisen und leicht hergestellt werden können.<sup>[1-4]</sup> Zur Darstellung aller Farben sind die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau nötig. Rot- und Grünstrahler für organische EL-Bauelemente sind mittlerweile gut erhältlich, aber brauchbare und effiziente Blaustrahler aus organischen oder metallorganischen Materialien sind noch sehr selten. Bei früher beschriebenen Blaustrahlern aus metallorganischen oder Koordinationsverbindungen in organischen EL-Einheiten wurden entweder Derivate von 8-Hydroxychinolin oder Azomethin als strahlende Liganden verwendet.<sup>[5, 6]</sup> Gemeinsam ist diesen Liganden, daß sie Chelatliganden sind und sowohl über Stickstoff als auch über Sauerstoff als Donoratome an das Zentralatom gebunden sind. Wir interessieren uns für metallorganische und Koordinationsverbindungen in EL-Einheiten, weil Eigenschaften wie Flüchtigkeit und Stabilität bei diesen Verbindungsklassen leicht modifiziert werden können, indem man die Koordinationsverhältnisse am Zentralatom verändert.<sup>[5]</sup> Kürzlich haben wir festgestellt, daß 7-Azaindol- und Di-2-pyridylaminliganden stark blau lumineszieren, wenn sie an Aluminium- oder Borzentren gebunden sind.<sup>[6]</sup> Die 7-Azaindol- und Di-2-pyridylaminliganden enthalten nur Stickstoffdonoratome und können mit dem Zentralatom entweder Brücken- oder Chelatbindungen eingehen. Sie unterscheiden sich daher stark von den früher beschriebenen blaustrahlenden Liganden. Außerdem waren die gängigen Zentralionen in bisher bekannten blaustrahlenden metallorganischen oder Koordinationsverbindungen  $Al^{III}$ ,  $Zn^{II}$  und  $Be^{II}$ . Blaustrahler mit Bor als Zentralatom waren bisher unbekannt, obwohl kürzlich über einige blaustrahlende photolumineszierende borhaltige Polymere, kleine Moleküle und Organoborverbindungen mit Elektronentransport-eigenschaften berichtet wurde.<sup>[7]</sup> Bor hat gegenüber Aluminium den großen Vorteil, daß Bor-Ligand-Bindungen im allgemeinen wesentlich stärker kovalent sind als Aluminium-Ligand-Bindungen.<sup>[8]</sup> Folglich sind Borverbin-

dungen meist viel stabiler als die sonst analogen Aluminiumverbindungen,<sup>[8]</sup> was sie zu interessanteren und für EL-Anwendungen potentiell nützlichen Verbindungen macht. Kürzlich berichteten wir über Synthese und Struktur der Verbindung  $B_2^{III}(O)(7\text{-azain})_2(C_2H_5)_2$ .<sup>[6a]</sup> Obwohl diese Verbindung strahlend blau luminesziert, ist sie für EL-Anwendungen nicht stabil genug. Um zu stabileren, für EL-Anwendungen geeigneten Borverbindungen zu gelangen, untersuchten wir die Synthesen neuartiger  $B_2^{III}(O)(7\text{-azain})_2R_2$ -Verbindungen, wobei die Reste R Arylgruppen sind. Wir konnten das neue  $B_2^{III}(O)(7\text{-azain})_2Ph_2$  **1** synthetisieren, das nicht nur stabil ist und blau elektroluminesziert, sondern auch ungewöhnliche Strukturisomere bildet. Hier berichten wir über die Synthese, die Struktur und die blaue Elektrolumineszenz von **1**.

Die Verbindung **1** ist auf mehreren Synthesewegen zugänglich; am besten läßt man  $PhBCl_2$  mit 7-Azaindol und Wasser im Verhältnis 2:1:1 in Gegenwart einer Base wie Triethylamin reagieren und erhält **1** in 50% Ausbeute. **1** liegt in zwei isomeren Formen vor. Das Isomer **A** weist ungefähr zweizählige Rotationssymmetrie auf, während das Isomer **B** etwa spiegelsymmetrisch ist (Abbildung 1), wie NMR-spektrosko-

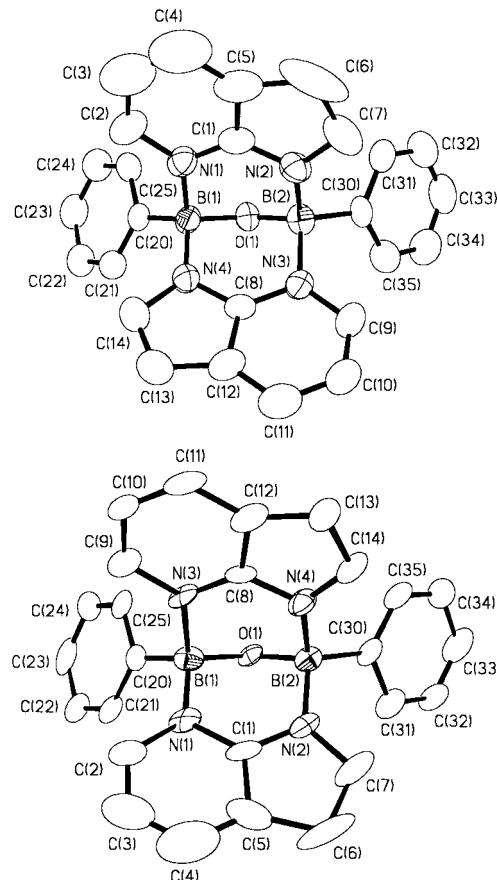


Abbildung 1. Ansicht der Strukturen von **A** (oben) und **B** (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit gezeichnet). Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: **A**: B(1)-O(1) 1.429(6), B(2)-O(1) 1.414(6), B(1)-N(1) 1.619(6), B(1)-N(4) 1.582(7), B(2)-N(2) 1.591(7), B(2)-N(3) 1.628(7), B(1)-C(20) 1.584(7), B(2)-C(30) 1.625(7); B(1)-O(1)-B(2) 120.4(4). **B** (es gibt zwei ähnliche, unabhängige Moleküle **B** in der asymmetrischen Einheit; eine der beiden ist gezeigt): B(1)-O(1) 1.399(12), B(2)-O(1) 1.422(12), B(1)-N(1) 1.611(11), B(1)-N(3) 1.648(12), B(2)-N(2) 1.578(12), B(2)-N(4) 1.613(12), B(1)-C(20) 1.591(14), B(2)-C(30) 1.589(14); B(1)-O(1)-B(2) 120.4(7).

[\*] Prof. Dr. S. Wang, Q. Wu

Department of Chemistry

Queen's University

Kingston, Ontario, K7L 3N6 (Kanada)

Fax: (+1) 613-533-6669

E-mail: wangs@chem.queensu.ca

M. Esteghamatian, N.-X. Hu, Z. Popovic

Xerox Research Center of Canada, Mississauga, Ontario (Kanada)

G. Enight, S. R. Breeze

Steacie Institute for Molecular Science, National Research Council, Ottawa (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council und von der Xerox Research Foundation unterstützt. 7-azain = Anion von 7-Azaindol.

pisch, elementaranalytisch sowie röntgenographisch festgestellt wurde.<sup>[9]</sup> Diese beiden Isomere können durch wiederholtes Kristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan getrennt werden (**A** ist weniger löslich als **B**). Beide Isomere weisen zwei über ein Sauerstoffatom verbrückte Boratome auf. Eine ähnliche Oxobrücke liegt in der von Niedenzu et al.<sup>[10a]</sup> beschriebenen Verbindung B<sub>4</sub><sup>III</sup>(2,2'-biimidazol)<sub>2</sub>(O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub> vor. Die B-O-, B-N- und B-C-Bindungslängen in **A** und **B** sind einander ähnlich und weisen erwartete Werte auf.<sup>[10, 11]</sup> Die Struktur von **A** ähnelt der von B<sub>2</sub><sup>III</sup>(O)(7-azain)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wobei die Umgebungen der Boratome jeweils identisch sind. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **A** ist nur je ein Signalsatz der Phenylgruppen enthalten, und das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **A** weist ein Signal auf, demzufolge **A** in Lösung und im festen Zustand dieselbe Struktur einnimmt. Die Struktur von **B** ist sehr ungewöhnlich: Eines der Boratome ist an die beiden Stickstoffatome der Sechsringe der beiden Indoleinheiten gebunden, das andere an die beiden negativ geladenen Stickstoffatome der Fünfringe der Indoleinheiten. Demzufolge sind die beiden Boratome und die beiden Phenylgruppen in **B** chemisch verschieden. Tatsächlich weist das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **B** zwei Signale mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf. Es gibt auch zwei Sätze von chemischen Verschiebungen für die Protonen und Kohlenstoffatome an den 2,6-Positionen der beiden Phenylringe im <sup>1</sup>H-NMR- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **B**, was darauf hinweist, daß **B** seine Struktur in Lösung behält. NMR-spektroskopisch ließ sich in Lösung keine Umwandlung von **A** in **B** oder umgekehrt nachweisen. Diese ungewöhnliche Strukturisomerie, wie sie bei B<sub>2</sub><sup>III</sup>(O)(7-azain)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> auftritt, konnte vorher weder bei Bor- noch bei Aluminium-7-azaindolkomplexen beobachtet werden.

In festem Zustand sind **A** und **B** luftbeständig, was sich auf die Existenz der Oxobrücke und der kovalenten B-N- und B-C-Bindungen zurückführen lässt. Die thermische Stabilität der beiden Isomere ist jedoch sehr verschieden. **A** schmilzt bei 274 °C und lässt sich leicht sublimieren. Hingegen zersetzt sich **B** oberhalb von 150 °C, wie differentialkalorimetrische und thermogravimetrische Analysen ergaben. Unter den Zersetzungspräprodukten befanden sich das Isomer **A** und B<sub>3</sub><sup>III</sup>O<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>(7-azainH).<sup>[12]</sup> Der Mechanismus der thermischen Zersetzung von **B** ist noch nicht im Detail verstanden.

Die andere interessante Eigenschaft der Isomere **A** und **B** ist deren intensive Photolumineszenz (PL), wenn sie in Lösung oder im festen Zustand mit UV-Licht bestrahlt werden. Die PL-Spektren beider Isomere sind einander sehr ähnlich und weisen Emissionsmaxima bei  $\lambda = 450$  nm auf, die einem  $\pi^* \rightarrow \pi$ -Übergang des 7-Azaindol-Anions zugeordnet werden können. Wir gehen davon aus, daß in **1** die Boratome das 7-Azaindol-Anion stabilisieren, ähnlich dem Aluminiumatom in früher beschriebenen, ähnlichen 7-Azaindolverbindungen.<sup>[6b,c]</sup> Die hohe Luft- und Hitzebeständigkeit sowie die intensive blaue Photolumineszenz machen **A** zu einer idealen Verbindung als Blaustrahler in EL-Bauelementen.

Um die EL-Eigenschaften von **A** zu untersuchen, wurde mit Vakuumbeschichtungstechniken ein EL-Bauelement hergestellt, dessen lichtemittierende Schicht aus **A** bestand und Indiumzinnoxid (ITO) als Substrat aufwies. Tris(8-Hydroxychinolino)aluminium (Alq<sub>3</sub>) und *N,N'*-Di-1-naphthyl-*N,N'*-

diphenylbenzidin (NPB), dotiert mit 1 % 9,10-Diphenylanthracen, wurden als elektronen- bzw. lochtransportierende Schicht genutzt. Als Kathode diente eine Magnesium-Silber-Legierung (Mg<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>). Bei positiver Vorspannung an der ITO-Elektrode emittierte das EL-Bauelement helles, blaues Licht mit einem Maximum bei 450 nm. Das EL-Spektrum in Abbildung 2 ist dem PL-Spektrum von **A** sehr ähnlich,

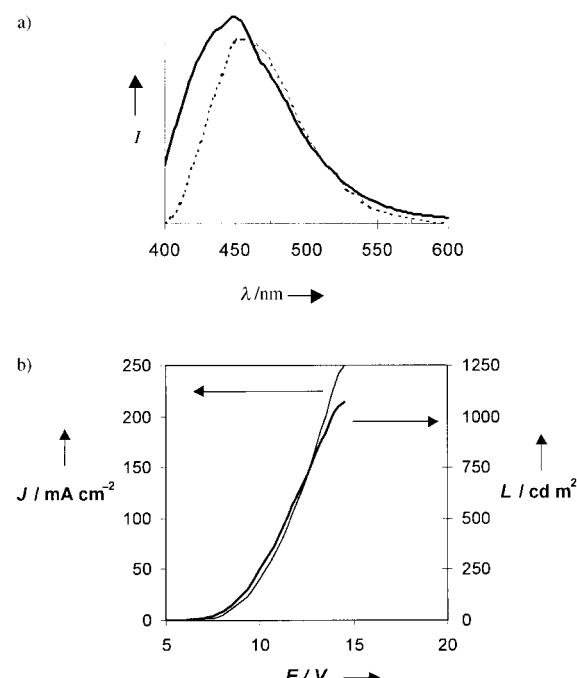


Abbildung 2. a) PL- (durchgezogene Linie) und EL-Spektrum (gestrichelte Linie) von **A**.  $I$ =Intensität. b) Diagramm mit den Stromdichte( $J$ )/Spannungs( $E$ )- und Leuchtdichte( $L$ )-Charakteristiken des EL-Bauelements.

weshalb offensichtlich ist, daß die Lichtemission von **A** stammt. Wie in Abbildung 2 gezeigt, hat das Bauelement eine Einschaltspannung von etwa 7 V und liefert bei 14 V eine Leuchtdichte von 1024 cd m<sup>-2</sup>. Nach diesen vorläufigen Ergebnissen ist **A** eine vielversprechende Verbindung für EL-Anwendungen. Die EL-Bauelementstruktur mit **A** als Blaustrahler soll in Zukunft noch weiter verbessert werden.

## Experimentelles

Synthese von **1**: Eine Lösung von Phenylbordichlorid (0.635 g, 4 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 23 °C unter N<sub>2</sub> mit 7-Azaindol (0.474 g, 4 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren wurde Wasser (0.036 g, 2 mmol) zugegeben und dann weitere 10 min gerührt. Schließlich wurde langsam Triethylamin (0.8096 g, 8 mmol) zugegeben und die Lösung 5 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzte man mit THF (40 mL) und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingelegt. Nach Umkristallisieren des erhaltenen weißen Pulvers aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan wurde farbloses, kristallines **1** in 50 % Ausbeute erhalten, wobei das Isomer **A** überwog. Reines **A** konnte durch wiederholtes Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und reines **B** nach Entfernen von **A** aus der konzentrierten Mutterlauge erhalten werden. Für Röntgenbeugungsanalysen brauchbare Einkristalle von **A** und **B** wurden aus THF/Hexan bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan erhalten. **A**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 8.13$  (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 2H, 7-azain), 8.05 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, 7-azain), 7.78 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 4H, 2,6-Ph), 7.69 (d,

$^3J = 3.3$  Hz, 2H, 7-azain), 7.44–7.35 (m, 6H, 3,4,5-Ph), 7.03 (dd,  $^3J = 6.0$ ,  $^3J' = 7.8$  Hz, 2H, 7-azain), 6.51 (d,  $^3J = 3.3$  Hz, 2H, 7-azain);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 134.28$  (7-azain), 134.19 (3,5-Ph), 133.54 (7-azain), 132.33 (4-Ph), 127.71 (2,6-Ph), 127.31 (7-azain), 113.64 (7-azain), 100.88 (7-azain);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{BCl}_3$ ):  $\delta = -42.75$ ; Schmp. 274 °C. – **B**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.17$  (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 2H, 7-azain), 8.08 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, 7-azain), 7.83 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H, 2,6-Ph), 7.67 (d,  $^3J = 3.3$  Hz, 2H, 7-azain), 7.60 (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 2H, 2,6-Ph), 7.40–7.33 (m, 6H, 3,4,5-Ph und 3,4,5-Ph'); 7.05 (dd,  $^3J = 6.0$ ,  $^3J' = 7.8$  Hz, 2H, 7-azain), 6.49 (d,  $^3J = 3.3$  Hz, 2H, 7-azain);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 134.33$  (7-azain), 133.82 (3,5-Ph, 3,5-Ph'), 133.53 (7-azain), 132.66 (4-Ph, 4-Ph'), 127.77 (2,6-Ph), 127.58 (2,6-Ph'), 126.96 (7-azain), 113.08 (7-azain), 100.10 (7-azain);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{BCl}_3$ ):  $\delta = -40.70$ , -45.15; Schmp. ca. 150 °C (Zersetzung). – Elementaranalyse (%): ber. für die Mischung aus **A** (60%) und **B** (40%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OB}_2 \cdot 0.4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): C 66.60, H 4.40, N 11.77; gef.: C 60.71, H 4.57, N 11.82.

EL-Bauelement: Das Bauelement wurde auf einem Indiumzinnoxid(ITO)-Substrat hergestellt, das unmittelbar vor Gebrauch mit einem UV-Ozonreiniger gereinigt wurde. Die organischen Schichten und eine Metallkathode aus Mg-Ag-Legierung ( $\text{Mg}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$ ) wurden auf das Substrat durch herkömmliche Dampf-Vakuum-Abscheidung aufgebracht. Vor der Bebeschichtung wurden alle organischen Materialien durch Trainsublimation<sup>[13]</sup> gereinigt. Das hier genutzte Bauelement hat folgende Struktur: ITO/Lochtransportschicht/lichtemittierende Schicht/Elektronentransportschicht/MgAg. *N,N*'-Di-1-naphthyl-*N,N*'-diphenylbenzidin (NPB), dotiert mit 1% 9,10-Diphenylanthracen diente als Lochtransportschicht und Tris(8-hydroxychinolino)aluminium (Alq<sub>3</sub>) als Elektronentransportschicht. Zur Aufnahme des Photolumineszenzspektrums von **A** wurde eine dünne Schicht (100 nm) auf ein Quarzsubstrat aufgedampft und mit einem Fluoreszenzspektrophotometer gemessen. Die Strom-Spannungs-Karakteristiken wurden mit einer Keithley-238-Strom-Spannungs-Einheit bestimmt. Die Lichtintensität wurde mit dem Chroma-Meter-CS100 von Minolta gemessen. Das EL-Spektrum wurde mit einem selbstkonstruierten Apparat aufgenommen, der aus einer Reihe elektronischer Komponenten bestand, darunter ein Monochromator (Instruments SA Inc), ein Photomultiplier und ein Photonenzähl器.

Eingegangen am 24. August 1998 [Z 12322]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 985–988

## Stichwörter:

Bor · Elektroluminesenz · Isomerie

- [1] a) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 80; b) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L514; c) V. Bulovic, G. Gu, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Nature* **1996**, *380*, 29; d) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913; e) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3611; f) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L713; g) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799; h) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Chem. Lett.* **1993**, 905; i) Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Science* **1997**, *276*, 2009.
- [2] a) T. Tsutsui, *MRS Bull.* **1997**, *22*, 39; b) H. J. Brouwer, V. V. Krasnikov, A. Hilberer, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 935; c) A. Edwards, S. Blumstengel, I. Sokolik, R. Dorsinville, H. Yun, K. Kwei, Y. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 298; d) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941.
- [3] Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L511.
- [4] a) C. P. Moore, S. A. VanSlyke, H. J. Gysling (Eastman Kodak Co., Rochester, NY), US-A 5484922, **1996**; b) T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, Y. Hamada, K. Shibata, K. Kuroki (Sanyo Electric Co., Osaka, Japan), US-A 5432014, **1995**; c) Y. Hironaka, H. Nakamura, T. Kusumoto (Idemitsu Kosan Co., Tokio, Japan), US-A 5466392, **1995**; d) S. A. VanSlyke, P. S. Bryan, F. V. Lovecchio (Eastman Kodak Co., Rochester, NY), US-A 5150006, **1992**; e) P. Bryan, F. V. Lovecchio,

S. A. VanSlyke (Eastman Kodak Co., Rochester, NY), US-A 5141671, **1992**.

- [5] a) *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1992**; b) *The Chemistry of Metal CVD* (Hrsg.: T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith), VCH, Weinheim, **1994**.
- [6] a) A. Hassan, S. Wang, *Chem. Commun.* **1998**, 211; b) W. Liu, A. Hassan, S. Wang, *Organometallics* **1997**, *16*, 4257; c) J. Ashenhurst, L. Brancaleon, A. Hassan, W. Liu, H. Schmider, S. Wang, Q. Wu, *Organometallics* **1998**, *17*, 3186.
- [7] a) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112; b) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305; b) T. Noda, Y. Shiota, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714.
- [8] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of The Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**; c) E. L. Muetterties, *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, Wiley, New York, **1967**.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **A**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OB}_2 \cdot 0.5\text{THF}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.184(6)$ ,  $b = 13.891(8)$ ,  $c = 16.281(8)$  Å,  $\beta = 108.72(3)$ °,  $V = 2395(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , GOF( $F^2$ ) = 1.048,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0693$ ,  $wR_2 = 0.1540$ . – Kristallstrukturanalyse von **B**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OB}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.5473(13)$ ,  $b = 13.4960(13)$ ,  $c = 16.7659(17)$  Å,  $\alpha = 90.345(10)$ ,  $\beta = 102.211(10)$ ,  $\gamma = 116.055(10)$ °,  $V = 2476.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , GOF( $F$ ) = 3.67,  $R_1(I > 2.5\sigma(I)) = 0.093$ ,  $wR_2 = 0.076$ . – Die Daten wurden mit einem Siemens-P4-Röntgendiffraktometer bei 50 kV und 40 mA bei Raumtemperatur (**A**) und mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer bei 50 kV und 35 mA bei –100 °C (**B**) aufgenommen. Strukturlösung und -verfeinerung wurden auf einem PC mit dem Siemens-SHELXTL-Softwarepaket (**A**) und auf einer Workstation mit dem NRCVAX-Softwarepaket (**B**) durchgeführt wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-113985 and 113986“ 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).
- [10] a) K. Niedenzu, H. Deng, D. Knoepfle, J. Krause, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3162; b) L. Y. Hsu, J. F. Mariategui, K. Niedenzu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 143; c) W. Kiegel, G. Lubkowitz, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 234; 1217; 1227.
- [11] a) G. Heller, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 39; b) A. Dal Negro, L. Ungaretti, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1639; c) H. Binder, W. Mattheis, H.-J. Deiseroth, F. S. Han., *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1717; d) W. Clegg, N. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, W. Maringele, A. Meller, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1499.
- [12] Q. Wu, S. Wang, unveröffentlicht.
- [13] H. J. Wagner, R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 2781.