

Konformation und Bindungsverhältnisse in Hydrazinderivaten: Die Kristallstrukturen des Thiocarbazinsäure-*O*-methylesters, des Thiocarbazinsäure-*S*-methylesters und des Kalium-thiocarbazinats

Rainer Mattes*, Harald Weber und Klaus Scholten

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster/W.

Eingegangen am 7. September 1979

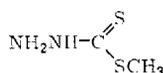
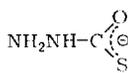
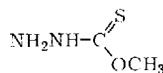
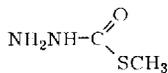
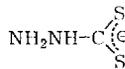
Die Thiocarbazinsäure-Derivate Thiocarbazinsäure-*O*-methylester (**3**), Thiocarbazinsäure-*S*-methylester (**4**) und das Thiocarbazinat-Ion (**2**) sind im festen Zustand planar. Sie bilden über das Wasserstoffatom der Iminogruppe zentrosymmetrische Dimere: **3** durch $\text{NH}\cdots\text{N}$ -, **4** durch $\text{NH}\cdots\text{O}$ - und **2** durch $\text{NH}\cdots\text{S}$ -Bindungen. Die Hydrazidgruppe besitzt *E*-Konformation in Bezug auf die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung von **3** bzw. auf die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung von **4**. Die Estergruppen liegen in der üblichen *Z*-Konformation vor. Wie die Spektren zeigen, wird die Konformation des festen Zustands in Lösung beibehalten.

Conformation and Bonding in Hydrazine Derivatives:

The Crystal Structures of *O*-Methyl Thiocarbazate, *S*-Methyl Thiocarbazate, and Potassium Thiocarbazate

The thiocarbazic acid derivatives, *O*-methyl thiocarbazate (**3**), *S*-methyl thiocarbazate (**4**), and the thiocarbazate ion (**2**) are planar in the solid state. They crystallize in the form of hydrogen bridged dimers with the imino nitrogen as donor atom: **3** through $\text{NH}\cdots\text{N}$ -, **4** through $\text{NH}\cdots\text{O}$ -, and **2** through $\text{NH}\cdots\text{S}$ bonds. The hydrazide group in **3** displays *E*-conformation with respect to the $\text{C}=\text{S}$ bond, in **4** with respect to the $\text{C}=\text{O}$ bond. The ester groups are in the usual *Z*-conformation. In the solid state and in solution identical conformers are present as shown by spectroscopy.

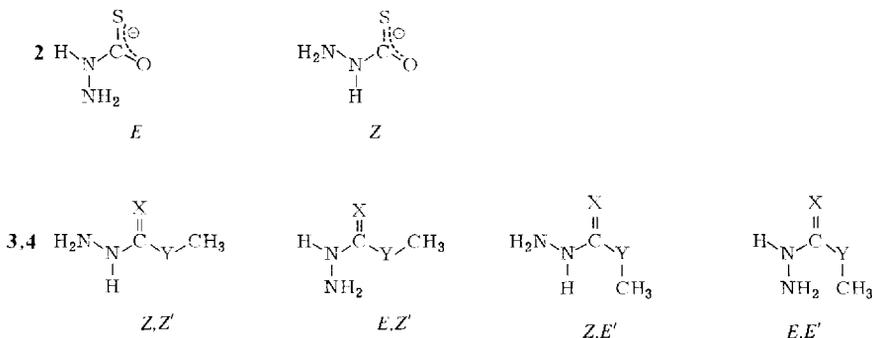
Vor kurzem wurde gezeigt¹⁻³), daß Dithiocarbazinsäure-methylester (**1**) in Lösung in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegt, denen jeweils auch kristalline Modifikationen entsprechen. Ihre Strukturen sind bekannt^{2,3}). Sie enthalten ausgedehnte $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ - bzw. $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrückenbindungssysteme. Mehrere Konformationen können auch bei den Derivaten der Monothiocarbazinsäure, wie dem Anion **2**, dem *O*-Methylester **3** bzw. *S*-Methylester **4** auftreten.

**1****2**K-Salz von **2****2a****3****4****5**

Über Metallkomplexe dieser Verbindungen und insbesondere über ihre Schwingungsspektren wurde schon mehrfach berichtet⁴⁻⁹. Über die Struktur und Konformation der freien Liganden ist dagegen nichts bekannt. Wir berichten hier jetzt über die Resultate solcher Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man eine planare Umgebung des Hydrazinstickstoffatoms N1 (α -ständig an C=X) voraus, besteht infolge der CN- π -Bindung keine freie Drehbarkeit um die CN-Achse mehr. Läßt man die freie Drehbarkeit um die N-N-Bindung zunächst unberücksichtigt, dann können die untersuchten Verbindungen folgende Konformationen besitzen: Das Anion **2** kann in 2 Konformationen, die Ester **3** und **4** jeweils in 4 unterschiedlichen Konformationen auftreten. (Die Bezeichnungen E' und Z' beziehen sich auf die Konformation der Estergruppe.)



(X, Y = O, S; X \neq Y)

Ihre Anzahl verdoppelt sich, wenn man die H-Atome der NH_2 -Gruppe berücksichtigt und von den durch Drehung um die N-N-Bindung ineinander übergehenden Konformationen diejenigen mit C_s -Symmetrie mit einbezieht.

Voraussagen zur Stabilität der einzelnen Konformeren sind nur bedingt möglich. Dies gilt vor allem für das Anion **2**. Bei den Estern **3** und **4** ist sicher die E,E' -Konformation aus sterischen Gründen unvorteilhaft; die Z,E' -Form enthält die Estergruppe in der ungewöhnlichen E -Konformation. Die Z,Z' - und E,Z' -Konformation, die sich wohl energetisch nur wenig unterscheiden, sind daher sehr wahrscheinlich bevorzugt. Im festen Zustand wird die Konformation von **2**, **3** und **4** aber auch durch Packungseinflüsse und vor allem durch Wasserstoffbrückenbindungen festgelegt. Hierfür kommen als Donorgruppen die NH- und die NH_2 -Gruppe in Frage, wobei wegen des aciden Charakters der N-H-Gruppe von ihr die stärkeren H-Brückenbindungen ausgehen sollten. Akzeptoratome können Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel sein. In der ionischen Verbindung **2a** spielt für die Konformation natürlich auch die Ladungsverteilung im Anion und in der Elementarzelle eine Rolle.

Die Bedeutung der H-Brückenbindungen wird durch die vorliegenden Strukturuntersuchungen voll bestätigt. Wie **1** und die N-substituierten Derivate von **1** liegen auch die

beiden Ester **3** und **4** im festen Zustand als wasserstoffverbrückte zentrosymmetrische Dimere vor (s. Abb. 1). Bei **3** handelt es sich um $N-H \cdots N$ -, bei **4** um $N-H \cdots O$ -Brückenbindungen, was für die Stellung der Hydrazidgruppe *E*-Konformation fordert. Auch das Anion **2** bildet solche Dimere, allerdings über längere $N-H \cdots S$ -Brücken (s. Abb. 3). In **3** und **4** besitzt die Hydrazidgruppe ebenfalls *E*-Konformation. Hierfür und für die Stellung der Protonen an N_2 ist offensichtlich, wie im *E, Z'*-Konformeren von **1**, die Möglichkeit zur Ausbildung weiterer intermolekularer H-Brückenbindungen entscheidend. Zu gleichen Schlußfolgerungen führten Strukturuntersuchungen an $(NH_2NH)_2CS^{10)}$ und $NH_2NHCSNH_2^{11)}$. Beim Anion **2** sind intramolekulare Wechselwirkungen und die Koordination zum Kation für die Stellung der NH_2 -Gruppe verantwortlich. Die O- bzw. S-Estergruppe von **3** bzw. **4** besitzt wie erwartet die übliche *Z*-Konformation. Die einzige, uns bekannte Ausnahme stellt das *Z, E'*-Konformere von **1** dar.

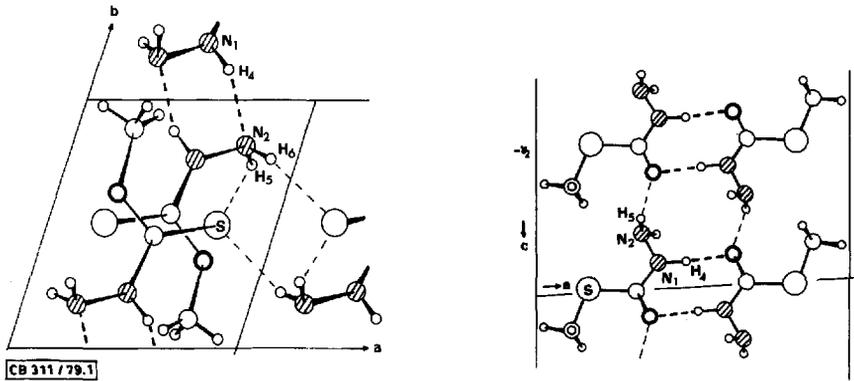


Abb. 1. Ausschnitt aus den Elementarzellen von **3** (links) und **4** (rechts). Kurze Wasserstoffbrückenbindungen sind dick gestrichelt

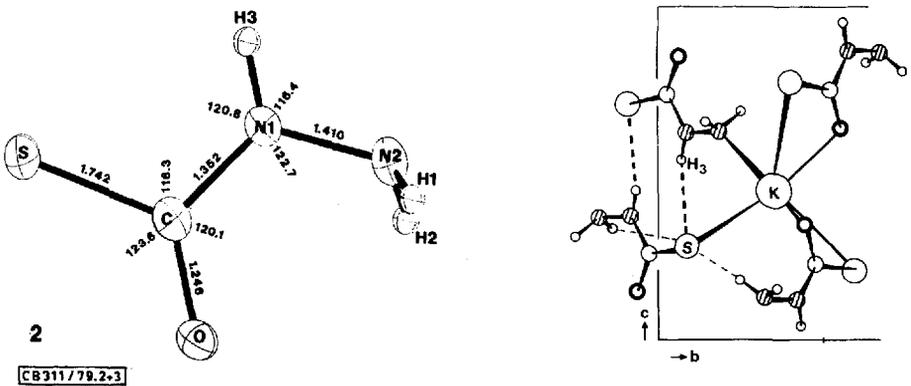


Abb. 2 (links). Struktur, Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel im Anion **2**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Abb. 3 (rechts). Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2a**. Koordination des Kations und Wasserstoffbrückenbindungen. Die zentrosymmetrischen Dimeren sind durch dick gestrichelte Linien hervorgehoben

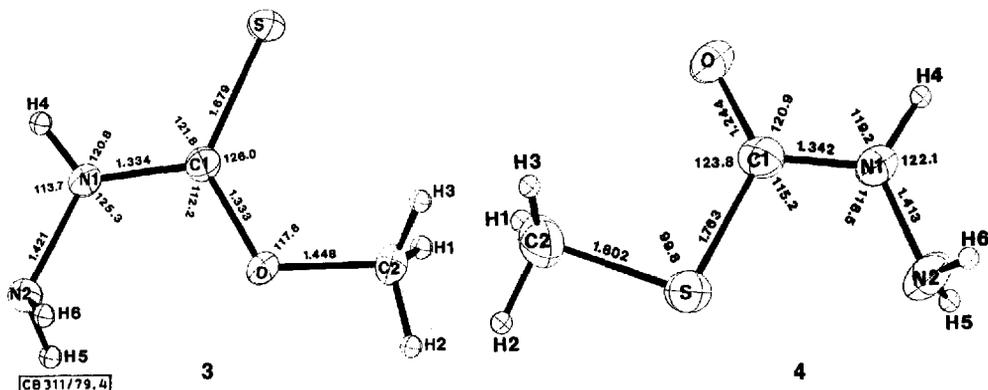


Abb. 4. Struktur, Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel im Ester **3** (links) und **4** (rechts). Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Wie eingangs vorausgesetzt, liegen in **2**, **3** und **4** die drei von N1 ausgehenden Bindungen tatsächlich in einer Ebene. N1 ist also sp^2 -hybridisiert. Die Abweichungen von den mittleren Ebenen durch die Gerüstatome sind in allen drei Strukturen kleiner als 0.01 Å. Auch beide Modifikationen von **1** und das Dithiocarbazinat-Anion **5** sind planar^{2,3,12}. Nicht dagegen die Chelatringe in Metallkomplexen des schwefelfreien Anions $[\text{NH}_2\text{NHCOO}]^-$ ¹³. **2**, **3** und **4** besitzen darüber hinaus in sehr guter Näherung C_s -Symmetrie, bezieht man die H-Atome mit ein (s. Abb. 2 und 4).

Tab. 1. Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel (in Å bzw. Grad)

Bindung/ Winkel	1(Z,E)	1'(E,Z')	5	3	4	2
N-N	1.415(3)	1.396(6)	1.414(9)	1.421(1)	1.413(6)	1.410(3)
N-C	1.315(2)	1.324(6)	1.330(8)	1.334(1)	1.342(5)	1.352(3)
C-S	1.679(4)	1.681(5)	1.695(6)	1.679(1)	1.763(4)	1.742(2)
C-O/S	1.740(3)	1.745(4)	1.723(6)	1.333(1)	1.244(5)	1.246(3)
O/S-CH ₃	1.809(4)	1.803(6)	-	1.448(1)	1.802(5)	-
N-N-C	123.6(1)	121.2(4)	126.9(6)	125.3(1)	118.5(4)	122.7(2)
S-C-O/S	116.2(1)	125.5(3)	123.3(4)	126.0(1)	123.8(3)	123.6(2)
Literatur	2)	3)	4)		diese Arbeit	

Ein Vergleich einiger Bindungslängen und -winkel in den Thiocarbazinsäurederivaten **2**, **3** und **4** und den Dithiocarbazinsäure-Derivaten **1** und **5** (vgl. Tab. 1) ergibt folgendes Bild: Der N-N-Bindungsabstand schwankt nur sehr geringfügig um 1.41 Å; dagegen steigt $d(\text{CN})$ in der Reihe **1**, **5**, **3**, **4**, **2** von 1.315 auf 1.352 Å an, was auf die Substitution von Schwefel durch Sauerstoff und dessen zunehmenden Doppelbindungscharakter zurückzuführen ist. Die Verkürzung des C-O-Abstandes geht mit einer Verlängerung der C-N- und C-S-Bindung parallel.

Vergleicht man die CO- bzw. CS-Bindungsabstände in **1**-**5** mit den entsprechenden Abständen in den Oxalsäurederivaten Kalium-S-methyl-1,2-dithiooxalat¹⁴, Kalium-S-

methyl-thiooxalat¹⁵⁾ und Trithiooxalsäure-*S,S'*-dimethylester¹⁶⁾, so sind in den Oxal säurederivaten $d(\text{CO})$ um 0.02 Å und $d(\text{CS})$ um 0.05 Å kürzer. Dies zeigt klar, wie stark das Stickstoffatom N1 in 1–5 in das π -Bindungssystem miteinbezogen ist.

Systematische Veränderungen von Bindungswinkeln sind nicht zu erkennen.

Tab. 2 enthält einige Parameter der auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen. Die H-Atome des Anions 2 sind ausschließlich an N–H \cdots S-Brücken beteiligt, die zu einer dreidimensionalen Vernetzung führen. Das weist, wie auch die eben diskutierten Bindungsabstände, darauf hin, daß das Schwefelatom der Thiocarboxylgruppe den größten Anteil der negativen Ladung trägt. Das freie Elektronenpaar an N2 dient nicht als Akzeptor für H-Brücken; es ist gegen das Kation gerichtet.

Tab. 2. Abstände und Winkel für die Wasserstoffbrückenbindungen in den Strukturen von 2, 3 und 4

a) K[NH ₂ NHCSO] (2a)			
S–N ^I	3.482(2) Å	S–H3–N1	162(1)°
S–N ^{II}	3.520(2)	S–H1–N2	148(1)
S–N ^{III}	3.569(2)	S–H2–N2	141(1)
b) NH ₂ NHCSOCH ₃ (3)			
N2–N ^I	2.954(1) Å	N2–H4–N1	154(1)°
N2–S ^{II}	3.496(1)	S–H5–N2	153(1)
N2–S ^{III}	3.638(1)	S–H6–N2	169(1)
c) NH ₂ NHCOSCH ₃ (4)			
N1–O ^I	2.909(5) Å	N1–H4–O	168(2)°
O–N ^{II}	3.014(5)	N2–H5–O	166(2)

Die römischen Indizes – zur Vereinfachung nur bei den Bindungsabständen aufgeführt – bezeichnen folgende äquivalente Positionen:

- a) I: $-x, -y, 1-z$ b) I: $1-x, 2-y, -z$ c) I: $1-x, 1-y, z$
 II: $1+x, y, z$ II: $1-x, 1-y, z$ II: $x, 1-y, 0.5+z$
 III: $-x, 0.5+y, 0.5-z$ III: $x, -1+y, z$.

Die Dimeren des Esters 3, die durch die N–H \cdots N-Brücken gebildet werden, sind über N–H \cdots S-Brückenbindungen ebenfalls dreidimensional vernetzt. Dagegen kristallisiert der *S*-Ester 4 in einer Art Bandstruktur. Die einzelnen Bänder bestehen aus den zentrosymmetrischen Dimeren, die über schwächere N–H \cdots O-Brücken entlang der *c*-Achse verknüpft sind.

Die Winkel an den Brückenatomen aller H-Brückenbindungen sind größer als 140°. Die Bindungswinkel an den Akzeptoratomen stimmen mit den üblichen Vorstellungen über die Orientierung der freien Elektronenpaare überein.

Schwingungsspektren. Verhalten in Lösung

Die bandenreichen Schwingungsspektren erlauben ohne ausgedehnte Frequenzberechnungen unter Verwendung von Daten isotopsubstituierter Verbindungen keine eindeutige Zuordnung. Bisher liegen lediglich von 2a solche Rechnungen vor⁹⁾. Hier sollen daher nur einige Charakteristika der Spektren von 2, 3 und 4 diskutiert werden.

ν_{CN} liegt in **2** bzw. **4** mit 1232 (vs) bzw. 1240 (vs) bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als in **1** mit 1373 cm^{-1} . Neben Kopplungseinflüssen macht sich hier die Zunahme des CN-Abstandes bemerkbar (s. Tab. 1). In **3** ist diese Bande vermutlich durch die sehr intensive $\rho(\text{OCH}_3)$ bei 1230 cm^{-1} verdeckt. $\nu(\text{NN})$ ist sehr lagekonstant und wird in allen Verbindungen um 960 cm^{-1} beobachtet, steigt aber in Komplexen von **2** und **3** infolge Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares an N2 auf ca. 1000 cm^{-1} an⁷⁻⁹). Die stärkste Linie in den Ramanspektren von **2**, **3** und **4**, bei 519, 755 bzw. 700 cm^{-1} , ist der Pulsationsschwingung am zentralen C-Atom zuzuordnen. Sie besitzt überwiegend ν_{CS} -Charakter. Die bathochrome Verschiebung bei **2** ist durch die negative Ionenladung und die starke Beteiligung des Schwefels an H-Brückenbindungen bedingt.

Zum Vergleich: In **1**, **1'** bzw. **5** liegt diese Schwingung bei 678, 595 bzw. 651 cm^{-1} ^{3,9)}.

Ramanspektren von Lösungen von **2**, **3** und **4** stimmen, abgesehen von einigen kleineren Frequenz- und Intensitätsverschiebungen bei **4**, mit den Festkörperspektren überein. Zusätzliche Banden treten nicht auf. Anders als **1** (s. o.) liegen **2**, **3** und **4** in wäßriger oder ethanolischer Lösung nur in *einer* Konformation vor. Dies bestätigen auch ¹H-NMR-Messungen an **3** und **4** in CDCl_3 (**3**: $\delta = 4.08$ (CH_3), 4.33 (NH_2), 8.16 (NH)); **4**: $\delta = 2.3$ (CH_3), 3.92 (NH_2), 7.25 (NH)). Die Signale der Imid-, Amid- und Methylprotonen sind nicht wie bei **1** in mehrere Komponenten aufgespalten¹⁾.

Die Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* gefördert.

Experimenteller Teil

Kalium-thiocarbazinat (2a): In eine auf -10°C gekühlte Lösung von 2.0 g Hydrazinhydrat und 4.0 g Kalium in 100 ml Ethanol wird unter Rühren wenige min COS eingeleitet. Es bildet sich

Tab. 3. Kristallographische Daten von **2a**, **3** und **4**. Angaben zur Strukturaufklärung

	2a	3	4
Kristallklasse	monoklin	triklin	monoklin
<i>a</i> (Å)	4.982(2)	5.828(1)	10.989(4)
<i>b</i>	9.645(4)	6.340(1)	4.146(1)
<i>c</i>	9.776(3)	7.182(1)	10.554(3)
α (°)		70.39(1)	
β	93.08(3)	79.50(1)	94.04(3)
γ		70.21(1)	
<i>V</i> (Å ³)	469.1	234.5	479.7
<i>Z</i>	4	2	4
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2/c$
d_4^{20} ber. ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.84	1.50	1.47
Kristallgröße (mm)	$0.35 \times 0.08 \times 0.08$	$0.4 \times 0.2 \times 0.2$	$0.2 \times 0.1 \times 0.1$
$2\vartheta_{\text{max}}$	54°	66°	54°
unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 4 \sigma(F_o)$	980	1450	938
<i>R</i> (%)	2.7	2.3	5.7
<i>R'</i> (%)	3.4	4.5	6.6

sofort ein farbloser Niederschlag von **2a**, der nach 30 min abfiltriert wird. Umkristallisation aus Methanol ergibt feine, farblose Nadeln. Ausb. 2.8 g (54%), Schmp. 138.4 °C (Zers.).



Thiocarbazinsäure-O-methylester (3) wurde nach einer Literaturvorschrift¹⁷⁾ erhalten (Ausb. 75%, Schmp. 74–75 °C), ebenso *Thiocarbazinsäure-S-methylester*¹⁸⁾ (**4**) (Ausb. 40%, Schmp. 66 °C).

Röntgenstrukturanalyse: Tab. 3 enthält die kristallographischen Daten der Verbindungen sowie Angaben zur Strukturaufklärung. Alle Intensitäten wurden bei –150 °C an einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer gemessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator).

Patterson- (bei **3** und **4**) oder „direkte Methoden“ (bei **2a**) lieferten die Lösung der Strukturen. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden aus Elektronendichte-Differenzsynthesen entnommen, ihre Orts- und isotropen Temperaturparameter in die Verfeinerung mit einbezogen. Für alle Berechnungen stand das Programmsystem Syntex E-XTL und ein Nova-Computer zur Verfügung. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Tab. 4–6 enthalten die ermittelten Parameter, die Abb. 2 und 4 die Strukturen von **2**, **3** und **4** zusammen mit den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln. Die Bildung der wasserstoffverbrückten Dimeren sowie ihre Anordnung in den Elementarzellen sind den Abb. 1 und 3 zu entnehmen.

Tab. 4. Orts- und Temperaturparameter von **2a** (Ortsparameter der schweren Atome sind mit 10⁴, die der H-Atome mit 10³ multipliziert)

Atom	x	y	z	B ₁₁ (B)	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
K	7975(1)	3525(1)	4585(1)	1.64(2)	1.80(2)	1.39(2)	-0.22(2)	0.47(2)	-0.06(1)
S	0473(1)	0940(1)	2873(1)	1.52(2)	1.81(2)	1.63(2)	-0.34(2)	0.32(2)	-0.01(2)
C	-2109(4)	-0263(2)	2609(2)	1.18(7)	1.42(8)	1.53(8)	0.33(6)	0.33(6)	0.09(6)
O	-3060(3)	-0606(2)	1453(2)	1.68(6)	2.17(6)	1.23(5)	-0.11(6)	0.24(5)	0.02(5)
N1	-3038(4)	-0855(2)	3744(2)	1.89(8)	2.31(8)	1.25(7)	-0.66(7)	0.23(6)	0.06(6)
N2	-5142(4)	1834(2)	3692(2)	1.83(8)	2.12(8)	1.85(7)	-0.55(7)	0.45(7)	0.16(7)
H1	-674(6)	-142(3)	339(3)	2.8(6)					
H2	-479(6)	-254(3)	311(2)	2.6(6)					
H3	-230(6)	-068(3)	454(3)	2.9(7)					

Tab. 5. Orts- und Temperaturparameter von **3** (Ortsparameter der schweren Atome sind mit 10⁴, die der H-Atome mit 10³ multipliziert)

Atom	x	y	z	B ₁₁ (B)	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S	2596(0)	4795(0)	3405(0)	0.97(1)	1.49(1)	1.41(1)	-0.33(1)	0.14(1)	-0.39(1)
O	7383(1)	3493(1)	2234(1)	0.99(2)	0.97(2)	1.60(2)	-0.07(2)	-0.02(2)	-0.21(2)
N1	5444(1)	7293(1)	1155(1)	0.85(9)	1.00(2)	1.67(3)	-0.10(2)	0.06(2)	-0.32(2)
N2	7630(1)	7770(1)	0143(1)	1.05(3)	1.18(3)	1.87(3)	-0.34(2)	0.11(2)	-0.43(2)
O1	5258(1)	5176(1)	2229(1)	1.07(3)	1.16(3)	1.13(3)	-0.22(2)	-0.05(2)	-0.47(2)
O2	7455(1)	1120(2)	3415(1)	1.55(3)	1.06(3)	1.94(4)	-0.27(2)	-0.10(3)	-0.11(2)
H1	705(3)	100(2)	481(2)	1.9(3)					
H2	911(3)	026(2)	312(2)	1.9(3)					
H3	632(3)	065(3)	303(3)	2.8(3)					
H4	427(3)	840(3)	096(2)	2.2(3)					
H5	813(3)	701(2)	-074(2)	2.1(3)					
H6	879(3)	724(3)	097(2)	3.2(3)					

Tab. 6. Orts- und Temperaturparameter von 4 (Ortsparameter der schweren Atome sind mit 10^4 , die der H-Atome mit 10^3 multipliziert)

Atom	x	y	z	B ₁₁ (B)	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
B	1706(1)	1920(3)	-0105(1)	1.96(4)	3.27(5)	2.02(4)	-0.36(4)	-0.07(3)	0.12(4)
O	3695(3)	4686(8)	1002(3)	2.4(1)	3.9(2)	1.6(1)	-0.6(1)	0.7(1)	-0.6(1)
N1	3926(3)	2294(10)	-0879(3)	2.1(1)	3.3(2)	1.6(1)	0.4(1)	-0.0(1)	-0.4(1)
N2	3371(4)	0513(12)	-1904(4)	3.3(2)	3.1(2)	1.5(1)	-0.6(2)	0.0(1)	-0.3(2)
C1	3245(4)	3149(11)	0072(4)	2.0(1)	2.5(2)	1.6(2)	-0.2(2)	-0.1(1)	0.7(2)
C2	1162(4)	3620(15)	1322(5)	2.3(2)	4.1(3)	2.3(2)	0.5(2)	0.4(2)	0.5(2)
H1	122(4)	618(13)	131(4)	3.7(12)					
H2	026(4)	307(12)	115(4)	3.6(12)					
H3	152(4)	279(11)	192(4)	2.5(11)					
H4	477(4)	697(10)	413(4)	1.9(9)					
H5	333(6)	830(15)	257(6)	5.4(18)					
H6	376(4)	157(13)	313(5)	3.4(12)					

Literatur

- 1) D. Gattegno und A. M. Giuliani, *Tetrahedron* **30**, 701 (1974).
- 2) A. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, A. Monaci und F. Tarli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 417.
- 3) R. Mattes und H. Weber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 4) K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **221**, 11 (1934).
- 5) A. Monaci und F. Tarli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 443 (1973).
- 6) A. Monaci, F. Tarli und S. Viticoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 2558 (1975).
- 7) P. M. Drozdowski, B. B. Kedzia und K. Nakamoto, *J. Mol. Struct.* **36**, 211 (1977).
- 8) P. M. Drozdowski und B. B. Kedzia, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **25**, 209, 283, 289 (1977).
- 9) K. G. Scholten, Dissertation, Univ. Münster 1977.
- 10) G. D. Andretti, P. Domiano, G. Fava Gaspari, M. Nardelli und P. Sgarabotto, *Acta Crystallogr., Sect. B* **26**, 1005 (1970).
- 11) A. Braibanti, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 2286 (1969).
- 12) A. Braibanti, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio und F. Loguidice, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 93 (1969).
- 13) Vgl. etwa A. Braibanti, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio und F. Bigoli, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 100 (1969).
- 14) R. Mattes, W. Meschede und U. Niemer, *Chem. Ber.* **110**, 2584 (1977).
- 15) U. Niemer und R. Mattes, *Chem. Ber.* **111**, 2118 (1978).
- 16) U. Niemer, K. Mennemann und R. Mattes, *Chem. Ber.* **111**, 2113 (1978).
- 17) K. Rüfenacht, *Helv. Chim. Acta* **51**, 518 (1968).
- 18) E. Nachbauer und W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **95**, 779 (1964).

[311/79]