

2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure und metallorganische Komplexe: Spektroskopie und Strukturchemie

Wolfgang A. Herrmann*, Werner R. Thiel, Josef G. Kuchler, Joachim Behm und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 26. März 1990

Key Words: Transition metals / Chelating sulfonated ligands

Water-Soluble Metal Complexes and Catalysts, V¹⁾. – 2,2'-Bipyridine-5-sulfonic Acid and Organometallic Complexes: Spectroscopy and Structures

Coplanar orientation of the pyridine rings in 2,2'-bipyridine-5-sulfonic acid (**1a**) and in metal complexes of this ligand is evident from NMR studies. While the free acid **1a** exists as a planar zwitter-ion the rings of the salts **1b–d** (Na^+ , $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$) and sulfonamides **1f–h** (*tert*-butyl, benzyl, 2-pyridylmethyl) are twisted. X-ray crystal structures

determined for four complexes **4e**, **h**, **l**, and **10b** of the sulfonic acid and sulfonamide derivatives of 2,2'-bipyridine show that there is no influence of the sulfonic acid and the sulfonamide groups (*meta*-position) on the complex chemistry of the chelate ligand. Variation of solubility should, therefore, occur without principal changes of reactivity.

Eine einfache und wirksame Maßnahme zur Erzielung guter Wasserlöslichkeit bei metallorganischen Komplexen besteht in der Sulfonierung der Liganden. Das bekannteste Beispiel ist das Natrium-Salz des dreifach sulfonierten Triphenylphosphans, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^- \text{Na}^+)_3$ TPPTS²⁾. Seine Rhodium-Komplexe finden im sog. Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren der Hydroformylierung von Propen großtechnische Anwendung als Katalysatoren in zweiphasigen Systemen^{3–5)}. In der vorstehenden Publikation¹⁾ haben wir 2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure (**1a**) als neuen wasserlöslichen Liganden vorgestellt. Über Salze und kovalente Derivate (z. B. Amide) läßt sich das Löslichkeitsverhalten variieren. Nachfolgend beschreiben wir Spektren und Strukturen solcher Komplexe.

Spektroskopische Untersuchungen

Bedingt durch die Sulfonierung in 5-Position besitzt **1a** C_s -Symmetrie. Der Grundkörper 2,2'-Bipyridin besitzt dagegen C_{2v} -Symmetrie, wenn man planare Ringsysteme annimmt. Durch diese Symmetrie-Erniedrigung werden einerseits Fehlordnungen in Kristallen vermieden, andererseits stehen nun sieben (statt vier) verschiedene Protonen und zehn (statt fünf) Kohlenstoffatome für die Kernresonanzspektroskopie zur Verfügung. Damit sind genaue Aussagen über die Stereochemie unsymmetrischer N,N' -Chelat-Komplexe möglich.

1. Infrarot-Spektren

IR-Daten der Säure **1a**, ihrer Derivate und metallorganischer Komplexe ermöglichen detaillierte Aussagen über die Strukturchemie. Die Unterscheidung von Absorptions-

banden des sulfonierten Chelatliganden und der übrigen Liganden ist im allgemeinen ohne Probleme möglich.

Freie und komplexgebundene Liganden zeigen die für Heteroaromaten typischen Absorptionsbanden: aromatische C–H-Streckschwingungen bei 3110–3000 (m), aliphatische C–H-Streckschwingungen bei 2980–2800 (m) und C–H-Deformationsschwingungen „in plane“ bei 1150–1000 cm^{-1} (st). Durch die beiden unsymmetrisch substituierten Pyridinringe erhöht sich die Zahl der „Out-of-plane“-C–H-Deformationsschwingungen („Fingerprint-Bereich“) im Vergleich zu unsubstituiertem 2,2'-Bipyridin. Man findet sie mit starker bis sehr starker Intensität bei 795, 750, 700, 645, 630, 615, 580 und 530 cm^{-1} . Die mittelstarken C=C- und C=N-Schwingungen liegen ebenfalls im Erwartungsbereich (1639–1400 cm^{-1}).

Die IR-Banden der Sulfonat- bzw. Sulfonamid-Gruppen sind besonders charakteristisch: Die anionischen SO_3^- -Gruppen absorbieren stark bis sehr stark in den Bereichen 1260–1130 und 1180–1030 cm^{-1} . Bei den Sulfonamiden sind diese Banden zu etwas höheren Wellenzahlen (1370–1300 bzw. 1180–1150 cm^{-1}) verschoben. Bei den primären Amiden tritt zusätzlich eine N–H-Streckschwingung bei 3300–3260 cm^{-1} auf.

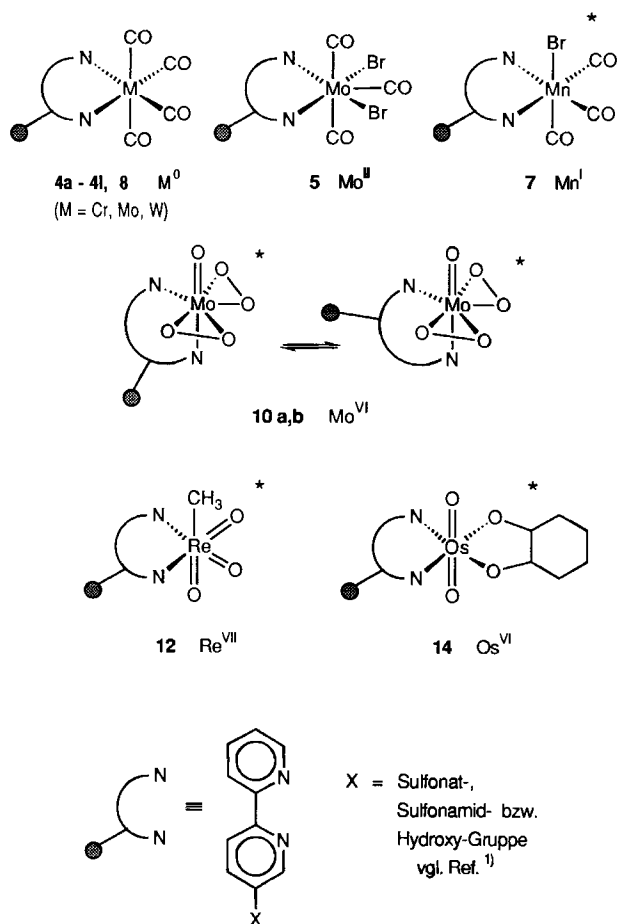
Durch die Erniedrigung der lokalen Symmetrie des Chelat-Liganden kann bei einigen Carbonyl-Komplexen eine erhöhte Anzahl von $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden beobachtet werden. Während die meisten Verbindungen des Typs $(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{L}-\text{L}$ = sulfoniertes 2,2'-Bipyridin; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wegen der C_{2v} -Symmetrie des Metalltetracarbonyl-Fragments vier $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden ergeben, tritt in drei Fällen eine fünfte Bande bei niedrigen Wellenzahlen auf (Tab. 1; die in den folgenden Tabellen und Schemata verwendete Numerierung

der Verbindungen korrespondiert mit den in Lit.¹⁾ verwendeten).

Tab. 1. IR-Banden [$\nu(\text{CO})$, KBr] der Tetracarbonyl-Komplexe **4a–l** und **8**

Verb.	Metall	$\nu(\text{C=O})$ [cm^{-1}]
4a	Cr	2009, 1890, 1871, 1822
4c	Cr	2009, 1892, 1869, 1827
4g	Cr	2009, 1897, 1880, 1833
8	Cr	2004, 1895, 1869, 1809, 1789
4b	Mo	2014, 1892, 1872, 1819
4d	Mo	2013, 1897, 1871, 1824
4e	Mo	2011, 1893, 1870, 1825
4h	Mo	2016, 1903, 1878, 1828, 1817
4l	Mo	2014, 1902, 1874, 1825
4f	W	2004, 1884, 1856, 1823, 1811
4i	W	2007, 1890, 1867, 1823
4k	W	2005, 1890, 1875, 1819

Schema 1. Spektroskopisch bestimmte Geometrie der Chelat-Komplexe **4a–l**, **5**, **7**, **8**, **10a, b**, **12** und **14**. Wegen des unsymmetrischen N, N' -Chelatliganden existiert zu den mit * gekennzeichneten Strukturen jeweils noch ein Enantiomer



Die Analyse der C=O-Streckschwingungen ($2038, 1975, 1873 \text{ cm}^{-1}$) des siebenfach koordinierten Komplexes **5** beweist das Vorliegen einer pentagonal-bipyramidalen Struktur (C_5 -Symmetrie) mit meridional angeordneten CO-Liganden. Durch Vergleich mit bekannten Mangan(I)-Komplexen des gleichen Typs⁶⁾ kann die Struktur von **7** aus dem

IR-Spektrum bestimmt werden: Die drei Carbonyl-Liganden sind facial angeordnet ($2024, 1938, 1898 \text{ cm}^{-1}$).

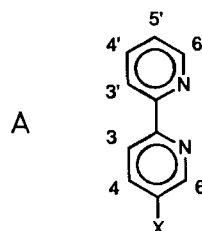
In gleicher Weise ist es möglich, aus den im Bereich von $1000–800 \text{ cm}^{-1}$ auftretenden M=O-Streckschwingungen Erkenntnisse über die Geometrie von hochvalenten Organometall-Komplexen zu gewinnen. Während Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektrum [KBr-Preßling, nur eine $\nu(\text{Mo=O})$ -Bande bei 950 cm^{-1}] für den Komplex **10b** im Festkörper eindeutig einen zum sulfonierten Ring *trans*-positionierten Oxo-Liganden anzeigen (Schema 1), scheint in Lösung (NMR-Daten, s. u.) ein Gemisch aus zwei Konstitutionsisomeren vorzuliegen. Neben den $\nu(\text{Mo=O})$ -Banden findet man hier auch die Streckschwingungen der Peroxo-Liganden [$\nu(\eta^2\text{-O}_2) = 865$ und 856 cm^{-1}].

Für den Rhenium(VII)-Komplex **12** sind drei Konstitutionsisomere denkbar. Das IR-Spektrum der Verbindung [$\nu(\text{Re=O}) = 941, 918, 855 \text{ cm}^{-1}$] beweist zusammen mit NMR-Daten (s. u.) zwei zum Chelatliganden *trans*-ständige Oxoliganden.

Auch beim Osmium(VII)-Komplex **14** sind Isomere möglich, gekennzeichnet durch *cis*- bzw. *trans*-ständige Oxo-Liganden. Im IR-Spektrum findet sich jedoch nur eine $\nu(\text{Os=O})$ -Schwingung bei 828 cm^{-1} . Sie ist charakteristisch für die antisymmetrische Streckschwingung eines OsO_2 -Fragments in *trans*-Konfiguration⁷⁾.

2. NMR-Spektren

NMR-spektroskopisch lassen sich komplexgebundene von freien Liganden unterscheiden. Auch beobachtet man häufig eine starke Abhängigkeit der Signallagen vom Lösungsmittel. Die exakte Zuordnung der Ringprotonen erfolgte über COSY-H,H-Spektren. Die im folgenden und in den Tabellen verwendete Numerierung der Ringprotonen zeigt Formel A. Die zwitterionische Struktur der Säure **1a** wird durch einen Vergleich mit ihrem Tetra-*n*-butylammonium-Salz **1c** deutlich. Die Planarität der beiden Ringsysteme in **1a** führt im Vergleich zu nicht protonierten, verdrihten Systemen wie **1c** zu einer verstärkten Abschirmung der Protonen in 3- und 3'-Position (Verschiebung zu höherem Feld) und zu einer Verringerung von Elektronendichte im gesamten Ring (Verschiebung zu tieferem Feld).



Wegen der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem Solvens Wasser ist allerdings eine schlüssige Aussage über Richtung und Ausmaß von Verschiebungsdifferenzen nicht möglich. Vergleicht man komplexgebundene mit freien Liganden in aprotischen Lösungsmitteln, so werden die obigen Aussagen bestätigt (Tab. 2 und 3).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (δ) der 2,2'-Bipyridin-5-sulfonat-Komplexe **4d**, **12** und **14** und Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) bezüglich der freien Liganden **1c** (negatives Vorzeichen: Verschiebung zu hohem Feld); 400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C

	1c δ	4d		12		14	
	δ	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$
3-H	8.37	8.17	- 0.20	8.31	- 0.07	8.04	- 0.33
4-H	8.15	8.34	+ 0.19	8.53	+ 0.38	8.23	+ 0.08
6-H	9.00	9.36	+ 0.36	9.34	+ 0.34	9.43	+ 0.43
3'-H	8.40	8.17	- 0.23	8.36	- 0.04	8.11	- 0.29
4'-H	7.80	7.97	+ 0.17	8.09	+ 0.29	8.00	+ 0.20
5'-H	7.29	7.40	+ 0.11	7.54	+ 0.25	7.67	+ 0.47
6'-H	8.62	9.07	+ 0.45	8.96	+ 0.34	9.12	+ 0.50

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ) der Komplexe **4h** und **4l** des 2,2'-Bipyridin-5-sulfonamids und Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) bezüglich des freien Liganden **1f** (negatives Vorzeichen: Verschiebung zu hohem Feld), 400 MHz, CD_2Cl_2 bzw. CDCl_3 , 20 °C

	1f δ	4h		4l	
	δ	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$
3-H	8.58	8.23	- 0.35	8.20	- 0.38
4-H	8.25	8.38	+ 0.13	8.20	- 0.05
6-H	9.10	9.58	+ 0.48	9.40	+ 0.30
3'-H	8.48	8.22	- 0.26	8.20	- 0.28
4'-H	7.87	8.03	+ 0.16	7.99	+ 0.12
5'-H	7.38	7.50	+ 0.12	7.47	+ 0.09
6'-H	8.69	9.21	+ 0.52	9.18	+ 0.49

Zusammen mit den annähernd gleichen Metall-Stickstoff-Abständen in ein- und derselben Verbindung (siehe Kristallstrukturen) belegt dieser Vergleich den vernachlässigbaren Einfluß der *meta*-ständigen Sulfonat- und Sulfonamid-Gruppen auf die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und *N,N'*-Ligand.

Bei den meisten hier beschriebenen Chelatkomplexen tritt in den ^1H -NMR-Spektren der einfache Signalsatz (sieben Resonanzen) auf, ausgenommen die siebenfach koordinierten Peroxo-Komplexe **10a** und **10b**. Bedingt durch den verschiedenen starken *trans*-Einfluß der Oxo- bzw. Peroxo-Liganden können die beiden in Lösung nebeneinander vorliegenden Isomere ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet werden (Schema 1). Es tritt in diesem Fall der doppelte Signalsatz auf, doch konnten auch in 2D-NMR-Experimenten nicht alle Resonanzen exakt zugeordnet werden. Wegen der charakteristischen chemischen Verschiebungen ist es jedoch möglich, die Signale der Protonen in 6-, 6'- und 5'-Position zu bestimmen (Tab. 4).

Tab. 4. Charakteristische ^1H -NMR-Daten der isomeren Peroxo-Komplexe **10a**, **10a'** und **10b**, **10b'**; 400 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 20 °C, δ -Werte

	10a	10a'	10b	10b'
6-H	9.72 [s]	9.03 [d]	9.78 [d]	9.56 [d]
6'-H	9.49 [d]	8.65 [d]	9.22 [d]	8.78 [d]
5'-H	7.67 [m]	8.25 [m]	7.75 [m]	7.55 [m]

Kristallographie und Strukturchemie

Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tab. 5, die Atomkoordinaten in Tab. 6–9 zusammengefaßt. Die Geo-

metrie der strukturchemisch definierten Komplexe **4e**, **4h**, **4k** und **10b** mit Bezeichnung der Atome ist in Abb. 1a–d dargestellt⁸⁾.

Die Metallfixierung der sulfonierten Liganden, die sich auf den Grundkörper 2,2'-Bipyridin zurückführen lassen, stimmt sowohl bei den formal nullwertigen Tetracarbonyl-Komplexen **4e**, **4h** und **4l** als auch im formal sechswertigen Oxodiperoxo-Komplex **10b** des Molybdäns nahezu überein (vgl. Abb. 1 obere Reihe). Die planaren heteroaromatischen Sechsringe der chelatisierenden Liganden können durch freie Drehbarkeit um die Achse C12–C26 sterischen Ansprüchen der übrigen Liganden und der Packung im Kristall ausweichen (vgl. Tab. 5; Abb. 1 untere Reihe). Des weiteren ist, bedingt durch die Komplexbildung, das Gerüst des Chelatliganden zum Metallatom hin abgeknickt. Dieser „Knick“ läßt sich über den Schnittwinkel der beiden Geraden durch die Atome C12, C15 und C26, C23 definieren und anhand der Winkelsummen $A = \text{C13} - \text{C12} - \text{C26} + \text{C12} - \text{C26} - \text{C25}$ und $B = \text{N21} - \text{C26} - \text{C12} + \text{N11} - \text{C12} - \text{C26}$ quantifizieren. Nach Tab. 5 resultiert eine signifikante Abweichung gegenüber den entsprechenden Werten des freien 2,2'-Bipyridins¹⁰⁾.

Die Geometrie am Schwefelatom deutet nicht auf eine signifikante Wechselwirkung zwischen den Sulfonat- bzw. Sulfonamid-Gruppen und den heteroaromatischen Ringsystemen der Liganden hin. Der Abstand S–C liegt nur wenig unterhalb der Summe der Kovalenzradien (181 pm).

Die Carbonyl-Komplexe **4e**, **4h** und **4l** besitzen Oktaedergeometrie, die in allen Fällen geringfügig verzerrt ist. Während die äquatorialen CO-Liganden zueinander annähernd orthogonal sind, weicht der Winkel C–Mo–C zwischen den axialen CO-Liganden deutlich von der Linearität ab. Ein Vergleich der Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom und den Carbonyl-C-Atomen läßt einen Unterschied von 7–10 pm zwischen den axialen und den äquatorialen Liganden erkennen, zurückzuführen auf den *trans*-Einfluß des Chelatliganden.

a) Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)-tetracarbonylmolybdän(0)] (**4e**)

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, ist der oben diskutierte „Knick“ des Chelat-Liganden hier stärker ausgeprägt als in den anderen Verbindungen. Abb. 1 zeigt die Geometrie eines Anions des Salzes **4e**.

Die C23–S–O-Winkel schwanken zwischen 103.2(1) und 106.2(1)°. Diese Bandbreite läßt sich mit starken intra- und intermolekularen Wechselwirkungen erklären. Das Atom O5 liegt exakt in der Ebene des benachbarten Sechsrings. Der Abstand dieses Atoms zu C22 ist mit 287.6 pm noch kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. Als Ursache für die ekliptische Stellung der S–O-Bindung zur Bindung zwischen C22 und C23 ist eine Wasserstoff-Brückenbindung anzunehmen. Das Sauerstoffatom O6 bildet mit dem Proton an C14 des in der Einheitszelle benachbarten Anions (C14–O6 306.6 pm), das Sauerstoffatom O7 mit einem Proton an C32 des benachbarten Kations $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ eine Wasserstoffbrücke. Dieser Abstand ist zwar etwas länger als von der Theorie vorausgesagt, doch

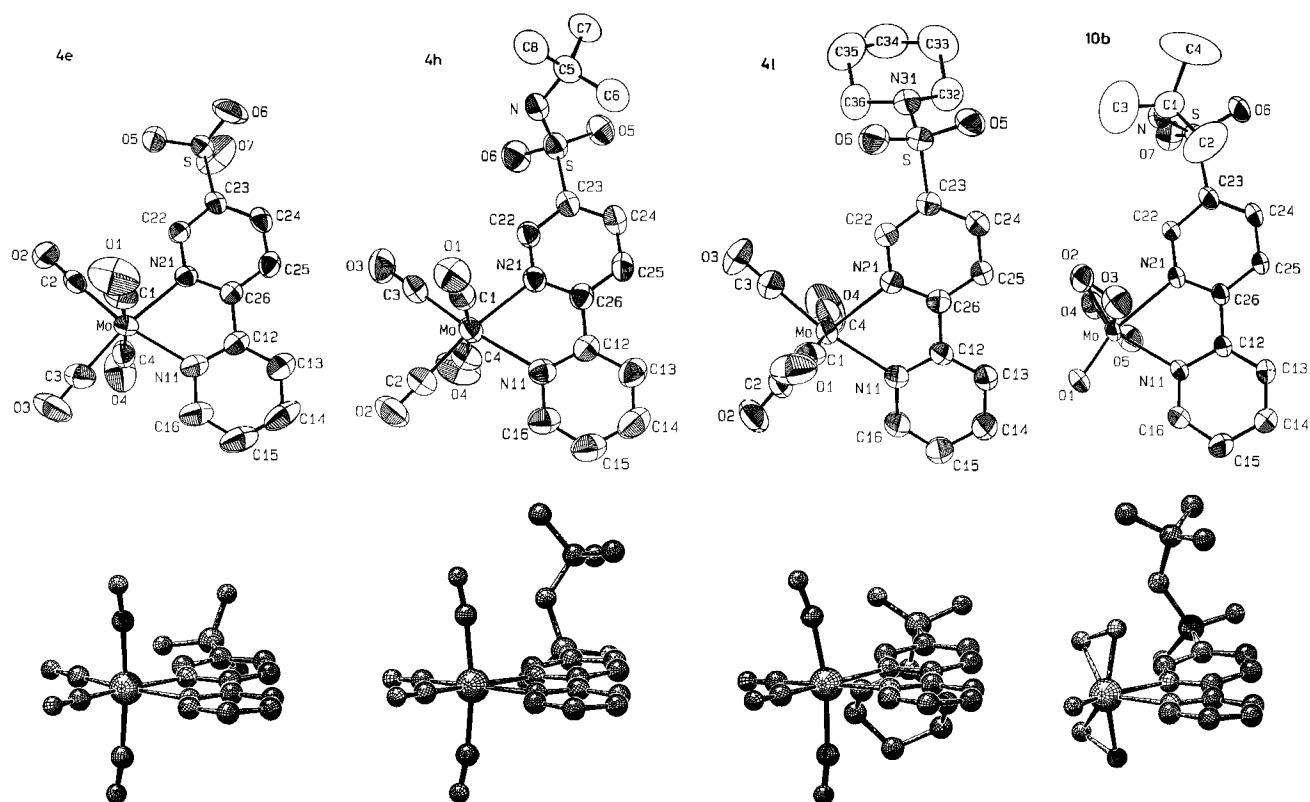


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP, Aufsicht, oben; SCHAKAL, Seitenansicht, unten) der Molybdän-Komplexe **4e**, **4h**, **4l** und **10b** (von links nach rechts) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen⁹⁾

werden in der neueren Literatur noch erheblich längere Abstände als H-Brücken diskutiert¹¹⁾. Die drei Wasserstoffbrücken fixieren die Position der Sulfonatgruppe am Liganden.

Am Kation fällt eine leichte Verzerrung der Geometrie auf. Die durch die Atome C31–P–C51 und C41–P–C61¹²⁾ bestimmten Ebenen schneiden sich statt im Idealwert von 90° in einem Winkel von 91.0(1)°. Die Phenylringe selbst zeigen mit Ausnahme des Phenylringes 3 keine größeren Verzerrungen. In diesem Ring stehen die Kohlenstoffatome um bis zu 1.8(3) pm aus der besten Ebene hervor. Als Erklärung bietet sich die erwähnte Wasserstoffbrücke zwischen O7 und C32 an. Die Kohlenstoffatome dieses Ringes zeigen insgesamt eine Summe der quadratischen Abweichungen vom Mittelwert von 64 pm² gegenüber 3, 11, und 12 pm² bei den übrigen Ringen auf. Für die Sonderstellung von Ring 3 spricht auch die Abwinkelung des Ringes gegenüber der Bindung zwischen C31 und dem zentralen Phosphoratom. Das Phosphoratom steht um 11.8 pm unterhalb der Ebene von Ring 3. Die Abweichung von den drei anderen Ringebenen fällt mit 0.8(1), 5.1(1) und 9.9(1) pm geringer aus. Die Bindungsabstände P–C schwanken zwischen 179.0(2) und 179.8(2) pm.

b) (N-tert-Butyl-2,2'-bipyridin-sulfonamid)-tetracarbonylmolybdän(0)-THF-Addukt (4h)

Abb. 1 zeigt die Geometrie eines Moleküls von **4h** ohne das im Kristall gefundene Lösungsmittel Tetrahydrofuran.

Charakteristisch für die Struktur ist eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem H-Atom der Sulfonamid-Gruppe und dem O-Atom des im Kristall eingelagerten Tetrahydrofurans. Der Abstand zwischen den beteiligten Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen ist mit 289.2(2) pm geringfügig kürzer als die Summe der van der Waals-Radien. Der sehr kurze S–N-Abstand und die Winkelsumme von 360° am Stickstoffatom sprechen für eine sp²-Hybridisierung des Stickstoffatoms.

c) (2,2'-Bipyridin-5-sulfonopiperidid)-tetracarbonylmolybdän(0) (4l)

Die Struktur eines Moleküls von **4l** ist in Abb. 1 dargestellt. Die Schwefel-Sauerstoff-Abstände liegen mit 142.5 pm (Mittelwert) im üblichen Bereich von Doppelbindungen in Sulfonamiden¹³⁾. Der S–N-Abstand ist erheblich kürzer als eine Einfachbindung (176 pm).

d) (N-tert-Butyl-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid)-oxodiperoxomolybdän(IV) (10b)

Ordnet man den Peroxo-Liganden jeweils eine Koordinationsstelle zu, so entspricht die Komplexgeometrie einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide (Abb. 1). Nur um maximal 2 pm weichen die Atome O2, O3, O4, O5 und N11 von einer idealen Ebene ab. Das Metallatom ist um 38.5 pm aus dieser Ebene versetzt. Die Bindungsabstände der beiden Stickstoffatome zum Molybdänatom unterscheiden sich um 13.2 pm – Folge eines starken *trans*-Einflusses des Oxo-

Tab. 5. Ausgewählte Strukturdaten der Komplexverbindungen **4e**, **4h**, **4l** und **10b**^{a)}

	<u>4e</u>	<u>4h</u>	<u>4l</u>	<u>10b</u>
<u>Bindungslängen [pm]</u>				
Mo - N11	222.8(2)	224.4(1)	222.7(1)	220.4(1)
Mo - N21	223.2(3)	225.3(1)	225.4(1)	233.6(1)
Mo - C1	206.6(4)	204.5(2)	201.5(2)	
Mo - C2	193.9(4)	196.1(2)	193.6(2)	
Mo - C3	196.0(3)	193.5(2)	195.9(2)	
Mo - C4	202.0(4)	202.8(2)	203.2(2)	
Mo - O1				168.2(1)
Mo - O2				189.4(1)
Mo - O3				193.3(2)
Mo - O4				190.6(1)
Mo - O5				194.0(1)
O2 - O3				144.9(2)
O4 - O5				144.5(2)
S - O	142.3(3)	142.6(2)	143.5(1)	142.3(1)
S - O	142.6(3)	143.3(1)	141.6(1)	141.4(2)
S - O	142.3(3)			
S - N		159.0(1)	160.4(1)	159.5(2)
S - C23	178.6(3)	178.7(2)	176.8(2)	179.4(2)
C12 - C26	147.2(4)	147.3(3)	147.1(2)	146.8(2)
<u>Bindungswinkel [Grad]</u>				
C2 - Mo - C3	90.5(1)	88.09(7)	89.74(8)	
C1 - Mo - C4	174.2(1)	169.79(7)	169.25(9)	
N11 - Mo - N21	72.2(1)	72.24(4)	72.47(5)	71.2(1)
O - S - O		120.51(8)	119.81(8)	121.3(2)
<u>weitere Strukturdaten [Grad]</u>				
Summe um N3		360.0	351.6	357.0
Py-Py	4.2	10.5	5.9	10.5
A	230.6	231.5	231.5	231.2
B	247.9	246.1	246.0	247.6
2,2'-Bipyridin		A 232.4	B 242.8	

^{a)} Korrespondierende Werte stehen nebeneinander. - Definitionen: Py - Py Diederwinkel der beiden Ringebenen; A = N21 - C26 - C12 + N11 - C12 - C26; B = C13 - C12 - C26 + C12 - C26 - C25.

Liganden O1 auf die Bindung Mo-N21. Die Achse N21-Mo-O1 ist mit 163° deutlich abgewinkelt. Das Sauerstoffatom O4 eines Peroxo-Liganden bildet mit dem H-Atom der Sulfonamid-Gruppe eines Nachbarmoleküls eine Wasserstoff-Brückenbindung aus. Der Abstand zwischen O4 und dem Stickstoffatom ist mit 294(2) pm nur unwesentlich länger als die Summe der van-der-Waals-Radien. Der Winkel O4...H-N beträgt 174(2)°. Die Geometrie des (L-L)MoO(O₂)₂-Gerüsts stimmt im Rahmen der Fehlerungenaugkeit mit dem der nicht sulfonierten Verbindung überein¹⁴⁾. Die geometrischen Verhältnisse um das Schwefelatom entsprechen denen des Komplexes **4l** (s. o.).

Schlussfolgerung

Die praktisch übereinstimmenden Mo-N- und Mo-C-Abstände (äquatoriale CO-Liganden) in den oktaedrischen Carbonyl-Komplexen und der Vergleich zwischen dem sulfonierten und dem nicht sulfonierten Oxodiperoxo-Komplex zeigen, daß meta-ständige Sulfonat- bzw. Sulfonamid-

Tab. 6. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für den Molybdänkomplex **4e**^{a)}

Atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Mo	0.19737(2)	0.06436(4)	0.10410(1)	3.387(5)
S	0.19450(5)	0.4462(1)	-0.10086(3)	3.74(2)
P	0.54254(4)	0.3084(1)	0.16447(3)	2.67(2)
O1	0.2373(3)	0.4283(5)	0.1690(2)	9.6(1)
O2	0.3528(1)	0.0964(4)	0.0840(1)	5.35(7)
O3	0.2513(2)	-0.1508(5)	0.2114(1)	8.0(1)
O4	0.1814(2)	-0.3200(4)	0.0514(2)	8.3(1)
O5	0.2683(1)	0.4232(4)	-0.0749(1)	5.48(7)
O6	0.1749(2)	0.6291(5)	-0.1107(1)	8.41(9)
O7	0.1711(2)	0.3334(6)	-0.1469(1)	8.9(1)
N11	0.0797(2)	0.0690(4)	0.1040(1)	4.07(7)
N21	0.1418(1)	0.2128(4)	0.0299(1)	3.14(6)
C1	0.2191(3)	0.3024(6)	0.1461(2)	5.3(1)
C2	0.2951(2)	0.0825(5)	0.0923(1)	3.65(8)
C3	0.2321(2)	-0.0694(6)	0.1717(2)	5.1(1)
C4	0.1858(2)	-0.1778(6)	0.0677(2)	4.7(1)
C12	0.0342(2)	0.1511(5)	0.0623(2)	3.70(8)
C13	-0.0398(2)	0.1555(5)	0.0598(2)	4.84(9)
C14	-0.0677(2)	0.0725(6)	0.1002(2)	6.5(1)
C15	-0.0218(3)	-0.0140(7)	0.1412(2)	6.4(1)
C16	0.0499(2)	-0.0129(7)	0.1423(2)	5.1(1)
C22	0.1769(2)	0.2826(5)	-0.0066(1)	3.19(7)
C23	0.1429(2)	0.3693(4)	-0.0534(1)	2.92(7)
C24	0.0688(2)	0.3848(5)	-0.0628(2)	3.69(8)
C25	0.0319(2)	0.3173(5)	-0.0259(2)	3.98(8)
C26	0.0692(2)	0.2300(5)	0.0206(1)	3.23(7)
C31	0.6086(2)	0.4592(4)	0.2020(1)	2.76(7)
C32	0.6335(2)	0.4446(5)	0.2579(1)	3.35(7)
C33	0.6805(2)	0.5723(6)	0.2851(1)	4.15(9)
C34	0.7030(2)	0.7103(6)	0.2570(2)	4.36(9)
C35	0.6814(2)	0.7222(5)	0.2015(2)	4.31(9)
C36	0.6331(2)	0.5973(5)	0.1738(1)	3.72(8)
C41	0.5036(2)	0.1736(5)	0.2102(1)	2.99(7)
C42	0.4328(2)	0.1942(5)	0.2161(1)	3.94(8)
C43	0.4062(2)	0.0878(6)	0.2521(2)	5.2(1)
C44	0.4494(3)	-0.0408(6)	0.2819(2)	5.6(1)
C45	0.5194(3)	-0.0613(6)	0.2763(2)	5.4(1)
C46	0.5469(2)	0.0424(5)	0.2409(2)	4.22(9)
C51	0.4746(2)	0.4437(5)	0.1228(1)	3.06(7)
C52	0.4419(2)	0.5779(5)	0.1478(2)	4.53(9)
C53	0.3878(2)	0.6790(6)	0.1167(2)	6.1(1)
C54	0.3673(2)	0.6517(7)	0.0620(2)	6.1(1)
C55	0.3994(2)	0.5226(6)	0.0368(2)	5.1(1)
C56	0.4538(2)	0.4174(5)	0.0672(2)	3.92(8)
C61	0.5806(2)	0.1613(5)	0.1215(1)	2.81(7)
C62	0.6458(2)	0.1941(5)	0.1078(1)	3.65(8)
C63	0.6709(2)	0.0835(6)	0.0723(2)	4.54(9)
C64	0.6302(2)	-0.0638(6)	0.0501(2)	4.88(9)
C65	0.5639(2)	-0.0969(5)	0.0630(2)	4.50(9)
C66	0.5391(2)	0.0136(5)	0.0991(1)	3.63(8)

^{a)} Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach $B_{eq} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + \dots + ac(\cos \beta) \cdot B(1,3)] [\text{Å}^2]$

Gruppen keinen nennenswerten Einfluß auf die Bindungsverhältnisse am Metallatom ausüben. Mithin sollte die Einführung dieser Gruppen zum Zweck der Variation und Anpassung der Löslichkeit keine Auswirkungen auf die Reaktivität der Metall-Komplexe haben, womit sich deren Chemie, insbesondere ihre Anwendung in katalytischen Prozessen, auf das wäßrige System übertragen lassen müßte. Eine Einschränkung ergibt sich, wenn Reaktionen des Mediums Wasser mit Komponenten des Systems möglich sind (z. B. H₂O + CO → H₂ + CO₂).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die stets großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Tab. 7. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für den Molybdänkomplex 4h^{a)}

Atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Mo	0.31171(3)	0.28862(3)	0.63465(2)	3.800(6)
S	0.2427(1)	0.01372(9)	0.14604(7)	4.92(2)
O1	0.4217(3)	0.5528(2)	0.6031(2)	6.40(8)
O2	0.2533(3)	0.4423(3)	0.859862(2)	6.81(8)
O3	-0.0135(3)	0.2562(3)	0.5063(2)	6.47(8)
O4	0.1121(4)	0.0372(3)	0.6511(3)	8.8(1)
O5	0.3113(3)	-0.0641(2)	0.0784(2)	5.26(7)
O6	0.0910(3)	-0.0433(3)	0.1531(2)	5.71(8)
O31	0.0938(3)	0.2826(3)	0.2365(3)	9.3(1)
N	0.2452(3)	0.1296(3)	0.1085(2)	4.68(7)
N11	0.5434(3)	0.2894(3)	0.7088(2)	4.00(7)
N21	0.3907(3)	0.1865(2)	0.4882(2)	3.64(6)
C1	0.3925(4)	0.4586(4)	0.6150(3)	4.49(9)
C2	0.2764(4)	0.3855(4)	0.7772(3)	4.9(1)
C3	0.1102(4)	0.2702(3)	0.5537(3)	4.45(9)
C4	0.1944(5)	0.1224(4)	0.6471(3)	5.2(1)
C5	0.3414(4)	0.1886(4)	0.0505(3)	4.76(9)
C6	0.5182(5)	0.2212(4)	0.1110(3)	6.0(1)
C7	0.3092(5)	0.0955(4)	-0.0738(3)	6.1(1)
C8	0.3229(6)	0.3112(4)	0.0570(4)	7.6(1)
C12	0.6146(4)	0.2329(3)	0.6370(3)	3.92(8)
C13	0.7554(4)	0.2256(4)	0.6770(3)	5.1(1)
C14	0.8255(5)	0.2792(4)	0.7937(3)	6.1(1)
C15	0.7544(5)	0.3372(4)	0.8676(3)	5.9(1)
C16	0.6158(4)	0.3409(4)	0.8226(3)	5.0(1)
C22	0.3093(4)	0.1371(3)	0.3784(3)	3.82(8)
C23	0.3635(4)	0.0808(3)	0.2899(3)	3.67(8)
C24	0.5076(4)	0.0752(3)	0.3174(3)	4.61(9)
C25	0.5920(4)	0.1246(3)	0.4281(3)	4.66(9)
C26	0.5322(4)	0.1794(3)	0.5141(3)	3.75(8)
C32	0.1736(6)	0.4060(6)	0.3157(5)	9.8(2)
C33	0.0703(7)	0.4606(5)	0.3584(6)	11.4(2)
C34	-0.0739(7)	0.3828(7)	0.2807(7)	14.6(3)
C35	-0.0598(7)	0.2656(8)	0.2102(7)	16.1(3)
H	0.180(3)	0.169(3)	0.128(2)	1.9(8) *

^{a)} Siehe Tab. 6.

Tab. 8. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für den Molybdänkomplex 4l^{a)}

Atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Mo	0.53412(3)	0.24364(3)	0.22703(3)	3.953(6)
S	-0.04861(9)	-0.20113(8)	0.16735(7)	3.90(2)
O1	0.5899(4)	0.1367(3)	-0.0240(3)	8.4(1)
O2	0.8777(3)	0.4102(3)	0.2454(3)	6.7(1)
O3	0.6323(4)	0.0196(3)	0.3110(3)	9.3(1)
O4	0.5852(4)	0.3625(5)	0.5023(3)	11.4(2)
O5	-0.2055(3)	-0.2327(2)	0.1079(2)	4.8(1)
O6	0.0485(3)	-0.2647(2)	0.1198(2)	5.1(1)
N11	0.4315(3)	0.3913(2)	0.1763(3)	4.0(1)
N21	0.2741(3)	0.1490(2)	0.1935(2)	3.6(1)
N31	-0.0529(5)	-0.2243(3)	0.3023(2)	4.3(1)
C1	0.5567(5)	0.1742(3)	0.0623(4)	5.2(1)
C2	0.7503(4)	0.3472(4)	0.2141(3)	4.7(1)
C3	0.5962(5)	0.1014(4)	0.2796(4)	6.0(1)
C4	0.5536(4)	0.3164(5)	0.4034(4)	6.3(1)
C12	0.2753(4)	0.3606(3)	0.1610(3)	3.6(1)
C13	0.2049(4)	0.4509(3)	0.1378(3)	4.53(8)
C14	0.2944(4)	0.5755(3)	0.1299(4)	5.5(1)
C15	0.4529(5)	0.6066(3)	0.1428(4)	5.7(1)
C16	0.5155(4)	0.5131(3)	0.1665(4)	4.97(9)
C22	0.2004(4)	0.0227(3)	0.1935(3)	3.86(7)
C23	0.0401(4)	-0.0327(3)	0.1702(3)	3.55(7)
C24	-0.0473(4)	0.0453(3)	0.1463(3)	3.82(8)
C25	0.0277(3)	0.1744(3)	0.1445(3)	3.79(7)
C26	0.1882(4)	0.2249(3)	0.1674(3)	3.47(7)
C32	-0.1501(5)	-0.1714(4)	0.3704(4)	5.9(1)
C33	-0.1988(6)	-0.2534(6)	0.4650(4)	8.6(2)
C34	-0.0591(7)	-0.2650(5)	0.5418(4)	8.6(2)
C35	0.0422(6)	-0.3114(5)	0.4681(4)	7.7(1)
C36	0.0890(5)	-0.2274(5)	0.3765(4)	6.4(1)

^{a)} Siehe Tab. 6.

Tab. 9. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für den Molybdänkomplex 10b^{a)}

Atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Mo	0.75373(2)	0.09561(3)	0.09121(2)	2.614(5)
S	0.27151(8)	0.1914(1)	0.13197(7)	4.15(2)
O1	0.8801(2)	0.0733(3)	0.0577(2)	4.43(7)
O2	0.6498(3)	0.1600(4)	-0.0052(2)	4.94(7)
O3	0.7101(3)	0.2636(3)	0.0450(2)	5.54(8)
O4	0.6750(3)	-0.0646(3)	0.0784(2)	4.48(7)
O5	0.7453(3)	-0.0538(3)	0.1635(2)	4.67(7)
O6	0.2079(2)	0.2608(4)	0.1860(2)	6.62(9)
O7	0.2515(3)	0.0596(3)	0.1148(2)	5.28(7)
N	0.2599(3)	0.2594(4)	0.0396(2)	4.17(7)
N11	0.8380(2)	0.1957(3)	0.2093(2)	3.23(6)
N21	0.6131(3)	0.1592(3)	0.1705(2)	2.88(6)
C1	0.2646(4)	0.3995(5)	0.0188(4)	5.2(1)
C2	0.3528(7)	0.4699(6)	0.0822(5)	9.0(2)
C3	0.294(1)	0.4064(7)	-0.0708(6)	10.5(3)
C4	0.1438(6)	0.4557(8)	0.0187(9)	13.3(4)
C12	0.7741(3)	0.2394(4)	0.2687(2)	2.89(7)
C13	0.8275(3)	0.2977(4)	0.3440(3)	3.80(8)
C14	0.9429(4)	0.3177(5)	0.3592(3)	4.6(1)
C15	1.0085(4)	0.2785(6)	0.2979(3)	5.0(1)
C16	0.9503(3)	0.2158(5)	0.2245(3)	4.5(1)
C22	0.5010(3)	0.1476(4)	0.1480(2)	3.16(7)
C23	0.4197(3)	0.2022(4)	0.1827(3)	3.43(8)
C24	0.4551(3)	0.2677(4)	0.2593(3)	3.84(8)
C25	0.5697(3)	0.2797(4)	0.2905(2)	3.51(8)
C26	0.6490(3)	0.2244(4)	0.2445(2)	2.79(7)
H	0.274(3)	0.213(4)	0.007(2)	1.2(8) *

^{a)} Siehe Tab. 6.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe 4e, 4h, 4l und 10b ist in Lit.¹⁾ beschrieben.

Einzelninformationen über Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung finden sich in Tab. 10. Die Gitterkonstanten wurden einer „least-squares“-Verfeinerung entnommen¹⁵⁾. Auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Cu-K_α, λ = 154.184 pm) erfolgte die Datensammlung bei Raumtemperatur (21 ± 1 °C) im Meßbereich bis 65.0°. Pro Reflex betrug die Meßzeit bis zu 90 s im ω/2θ-Modus mit variabler Scanbreite ±25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Zur Intensitätskontrolle wurden alle 3600 s je 3 Kontrollreflexe angefahren. Zur Orientierungskontrolle wurden alle 150 bzw. 200 Reflexe je 3 Kontrollreflexe gemessen. Nach LP-Korrektur, empirischer oder numerischer Absorptionskorrektur wurden alle Reflexe mit negativen Meßwerten (I ≤ 0.01) und die ausgelöschten Reflexe aus dem Datensatz eliminiert. Nach Mittelung gelang die Strukturlösung mit einer Kombination von Patterson-Synthese, direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik¹⁶⁾. Alle Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden „Full-Matrix-Least-Squares“-verfeinert mit Atomfaktoren für Neutralatome¹⁷⁾ und unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion¹⁸⁾. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sind auf der Basis von lokalisierbaren Positionen in idealer Geometrie berechnet (C—H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert worden. Die an die Stickstoffatome der primären Sulfonamide gebundenen Wasserstoffatome wurden gefunden und verfeinert. Nur bei der Strukturlösung von 4e konnten alle H-Atome lokalisiert und mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert werden. Die in den Tabellen mit * versehenen Atome wurden isotrop verfeinert. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierten die Parameter bei einem Shift/Error <0.001. Verfeinert wurde jeweils der Ausdruck Σw(|F_o|-|F_c||)² mit dem Gewichtungsfaktor w = 1/σ²(F_o). Die maximale und die minimale Restelektronendichte abschließender Differenz-Fourier-Synthesen

Tab. 10. Kristallographische Daten der Komplexverbindungen **4e**, **4h**, **4l** und **10b**

	4e	4h	4l	10b
<u>Kristall-Parameter</u>				
Empirische Formel	C ₃₃ H ₂₇ MoN ₃ O ₇ PS	C ₂₂ H ₂₅ MoN ₃ O ₇ S	C ₁₉ H ₁₇ MoN ₃ O ₆ S	C ₁₄ H ₁₇ MoN ₃ O ₇ S
Formelgewicht a.m.u.	782.6	571.5	511.4	467.3
Kristall-Farbe	rotbraune Platten	rote Platten	violette Nadeln	gelbe Brocken
Kristalldimensionen mm	0.03·1.03·0.16	0.23·0.42·0.06	nicht vermessen	nicht vermessen
Temp, °C	23±1	23±1	23±1	23±1
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Int. Tab. Nr. 14)	P1̄ (Int. Tab. Nr. 2)	P1̄ (Int. Tab. Nr. 2)	P2 ₁ /c (Int. Tab. Nr. 14)
a, pm	1893.0(2)	948.2(1)	922.6(2)	1180.2(1)
b, pm	748.4(1)	1180.0(1)	1099.2(2)	1044.1(1)
c, pm	2506.7(2)	1292.1(1)	1147.0(3)	1564.5(1)
α, grad		109.33(1)	97.36(1)	
β, grad	102.11(1)	99.45(1)	97.11(1)	100.06(1)
γ, grad		106.88(1)	108.34(1)	
V, pm ³	3472·10 ⁶	1250·10 ⁶	1078·10 ⁶	1898·10 ⁶
Z	4	2	2	4
ρ(ber.), g·cm ⁻³	1.497	1.518	1.575	1.635
F(000)	1592	584	516	944
μ(CuKα), cm ⁻¹	45.7	55.3	63.1	71.4
<u>Meßparameter</u>				
Scan-Zeit, s	max. 90	max. 60	max. 60	max. 60
Scan-Breite, grad	(1.20+0.30·tgθ)	(1.00+0.35·tgθ)	(1.00+0.35·tgθ)	(0.80+0.30·tgθ)
Gemessene Reflexe	11234; h(-21/21), k(0/8), l(-28/28)	3922; h(-10/10), k(-13/13), l(-14/0)	6873; h(-10/0), k(-12/12), l(-12/12)	7194; h(0/13), k(0/12), l(-18/18)
Ausgelöschte Reflexe	927	-	-	420
Reflexe mit I<0.0	710	73	59	54
unabhängige Reflexe, zur Verf. benutzt	5013	3642	3201	3213
Refl./Parameter	5013 I>0.0	3642 I>0.0	3201 I>0.0	3213 I>0.0
Refl./Parameter	9.0	11.7	11.8	13.4
Strukturlösung	dir. Methoden	Patterson	Patterson	Patterson
<u>Verfeinerung</u>				
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	empirisch	empirisch
gef. Wasserstoffatome	27 von 27	9 von 25	15 von 17	13 von 17
verfeinerte Parameter	559	311	271	240
R ^{a)}	0.047	0.035	0.038	0.042
R _w ^{b)}	0.049	0.042	0.038	0.046
Goodness of fit ^{c)}	1.974	6.003	4.609	5.528
Restelektronendichte	+0.87/-0.90 e/Å ³	+0.69/-0.52 e/Å ³	+0.68/-1.05 e/Å ³	+1.08/-0.90 e/Å

^{a)} $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$. — ^{b)} $R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{1/2}$. — ^{c)} $GOF = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{(NO - NV)^2} \right]^{1/2}$.

zeigten keine strukturelevanten Auffälligkeiten. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-II¹⁹⁾ auf den institutseigenen Rechnerkonfigurationen VAX 11/730 und VAX 8200.

CAS-Registry-Nummern

1a: 2767-24-0 / **1c**: 127618-88-6 / **1f**: 127618-91-1 / **4a**: 127618-94-4 / **4b**: 127618-97-7 / **4c**: 127618-95-5 / **4d**: 127618-99-9 / **4e**: 127619-00-5 / **4f**: 127619-02-7 / **4g**: 127619-03-8 / **4h**: THF: 127916-06-7 / **4i**: 127619-05-0 / **4k**: 127619-06-1 / **4l**: 127619-07-2 / **5**: 127619-09-4 / **7**: 127619-11-8 / **8**: 127619-12-9 / **10a**: 127645-40-3 / **10b**: 127619-13-0 / **12**: 127645-42-5 / **14**: 127619-15-2

¹⁾ IV. Mitteilung: W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1953, voranstehend.
²⁾ ^{2a)} Rhône-Poulenc Industries (E. G. Kuntz, Erf.), Franz. Pat. 2.314.910 (26. 6. 1975). — ^{2b)} E. G. Kuntz, *Chemtech* **1987**, 570.
³⁾ Ruhrchemie AG (W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrman, W. Gick, Erf.) DE 3.822.036.9, Priorität 30. 6. 1988.
⁴⁾ W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrman, W. Konkol, *Angew. Chem.* **102** (1990) 408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 391.
⁵⁾ W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrman, J. *Organomet. Chem.* **389** (1990) 85. — ^{5b)} W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.* **389** (1990) 103.
⁶⁾ L. A. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **170** (1979) 235.

⁷⁾ W. P. Griffith, R. Rossetti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1972**, 1449.
⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 549, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
⁹⁾ ^{9a)} C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965. — ^{9b)} E. Keller, SCHA-KAL, ein Programm für die Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986/1988.
¹⁰⁾ L. L. Merrit, E. D. Schroeder, *Acta Crystallogr., Sect. B* **9** (1956) 801.
¹¹⁾ W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 371.
¹²⁾ Die Kohlenstoffatome der vier Phenyl-Ringe des Kations sind mit C31–36, C41–46, C51–56, C61–66 bezeichnet, wobei die Bindung zum Phosphoratom von C31, C41, C51 und C61 ausgebildet wird.
¹³⁾ ^{13a)} A. Perales, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33** (1977) 3172. — ^{13b)} A. Perales, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33** (1977) 3169.
¹⁴⁾ E. O. Schlemper, G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, *Polyhedron* **3** (1984) 377.
¹⁵⁾ XRAY76-SYSTEM, Programm „PARAM“, angepaßt an den Rechner VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Techn. Univ. München (1986).

- ¹⁶⁾ B. A. Frenz, *The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft/Holland 1978.
- ¹⁷⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Table 2.2B, Kynoch Press, Birmingham/England 1974.
- ¹⁸⁾ D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Table 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham/England 1974.
- ¹⁹⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, *STRUX-II, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgen-daten*, Universität Marburg (1980) und Techn. Univ. München (1985/1987).

[108/90]