

Komplexe von Metallen der dritten Hauptgruppe mit [(en)₂M^{III}(OH)₂]-Liganden (M = Cr, Co)

Frank Rominger, Annette Müller und Ulf Thewalt*

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm,
D-89069 Ulm

Eingegangen am 5. Oktober 1993

Key Words: Heteronuclear complexes / Ligand [(en)₂M^{III}(OH)₂]⁺ (M = Cr, Co) / Complexes of third group elements

Complexes of Third Group Elements with [(en)₂M^{III}(OH)₂] Ligands (M = Cr, Co)

Heteronuclear complexes are formed on reaction of *cis*-[(en)₂M^{III}(OH)(H₂O)]²⁺ (M = Cr, Co; en = ethylenediamine) with Al^{III}, Ga^{III}, In^{III}, and Tl^{III} in aqueous solution. The following salts with tetranuclear cations have been isolated: [Al{(OH)₂Cr(en)₂}]₃(S₂O₆)₃ · 13 H₂O (**1**), [Al{(OH)₂Co(en)₂}]₃(S₂O₆)₃ · 5 H₂O (**2**), [Ga{(OH)₂Co(en)₂}]₃(S₂O₆)₃ · 5 H₂O (**3**), [In{(OH)₂-

Cr(en)₂}]₃(S₂O₆)₃ · 6 H₂O (**5**), and [In{(OH)₂Co(en)₂}]₃(ClO₄)₄Cl₂ · 4 H₂O (**6**). Furthermore, the dinuclear neutral complexes [InCl₄{(OH)₂Cr(en)₂}] (**4**) and [TlCl₄{(OH)₂Cr(en)₂}] · 0.5 H₂O (**7**) are prepared. X-ray analyses confirm that in all cases the [(en)₂M^{III}(OH)₂] groups act as bidentate ligands in the hydroxo-bridged heterometallic complexes.

Über heteronukleare Mehrkernkomplexe, in denen *cis*-[(OH)₂M^{III}A₄]-Liganden (M = Cr, Co; A = Amin) über Hydroxobrücken an ein zentrales Metallkation gebunden sind, wurde in den letzten Jahren mehrfach berichtet^[1–14]. Die Zahl der an das Zentral-Ion gebundenen *cis*-[(OH)₂M^{III}A₄]-Liganden variiert dabei zwischen eins und vier. Neben einem gewissen ästhetischen Reiz, den solche meist hochsymmetrischen Spezies besitzen, sind die hydroxoverbrückten Mehrkernkomplexe vielversprechende Ausgangsverbindungen für die Herstellung heterogener Katalysatoren. Einige von ihnen weisen, bedingt durch die enge Nachbarschaft und die definierte Anordnung unterschiedlicher Metallzentren zueinander, interessante magnetische Eigenschaften auf^[5–8]. Nahezu alle bisher dargestellten Komplexe enthalten als zentrales Kation ein Nebengruppen-Metallkation. Ein Komplex mit einem zentralen Hauptgruppen-Metallkation ist nur für Magnesium strukturell abgesichert worden^[13]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Versuche, Komplexe mit zentralen Kationen von Elementen der dritten Hauptgruppe darzustellen. Insbesondere beschreiben wir die neuen Komplexverbindungen **1–7**.

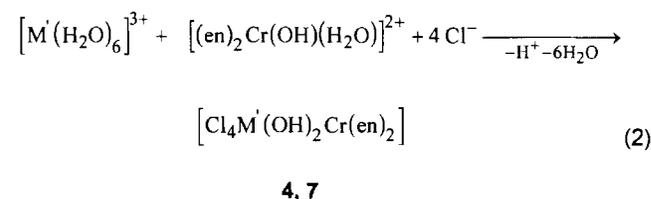
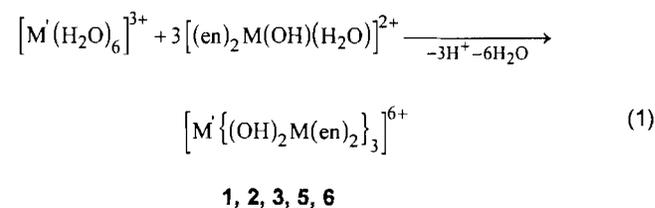
[Al{(OH) ₂ Cr(en) ₂ }] ₃ (S ₂ O ₆) ₃ · 13 H ₂ O	1
[Al{(OH) ₂ Co(en) ₂ }] ₃ (S ₂ O ₆) ₃ · 5 H ₂ O	2
[Ga{(OH) ₂ Co(en) ₂ }] ₃ (S ₂ O ₆) ₃ · 5 H ₂ O	3
[InCl ₄ {(OH) ₂ Cr(en) ₂ }]	4
[In{(OH) ₂ Cr(en) ₂ }] ₃ (S ₂ O ₆) ₃ · 6 H ₂ O	5
[In{(OH) ₂ Co(en) ₂ }] ₃ (ClO ₄) ₄ Cl ₂ · 4 H ₂ O	6
[TlCl ₄ {(OH) ₂ Cr(en) ₂ }] · 0.5 H ₂ O	7

en = Ethylendiamin

Die Strukturen der Komplexe **1–7** wurden durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Es handelt sich unseres Wissens bei diesen Verbindungen um die ersten beschriebenen heteronuklearen μ -hydroxoverbrückten Komplexe von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium.

Synthese und Kristallisation

Die Herstellung von **1–7** erfolgt in wässriger Lösung durch Umsetzung des *cis*-[(en)₂M^{III}(OH)(OH₂)]²⁺-Kations mit dem Chlorid oder Nitrat des Heterometalls nach Gl. (1) oder (2) (M' = Hauptgruppenmetall). Das [(en)₂M^{III}(OH)(OH₂)]²⁺-Kation wird entweder in Form seines Dithionatsalzes (**1**, **2**, **3**, **5**) oder seines Perchloratsalzes (**6**) eingesetzt. Für die zweikernigen Komplexe **4** und **7** hat es sich als günstiger erwiesen, den Chromliganden erst in der Reaktionslösung durch eine vorangestellte Ligandenaustauschreaktion aus dem Dichlorokomplexkation [(en)₂Cr^{III}Cl₂]⁺ zu erzeugen.



Für die einzelnen Komplexe existieren jeweils nur schmale für die Reaktion geeignete pH-Bereiche. Diese werden durch die Acidität des Hauptgruppen-Metallkations, das Säure-Base-Gleichgewicht des Cr/Co-Liganden und die kinetische Stabilität des [(en)₂M^{III}(OH)(OH₂)]²⁺-Kations in Lösung bestimmt. Die pH-Werte für die Umsetzungen be-

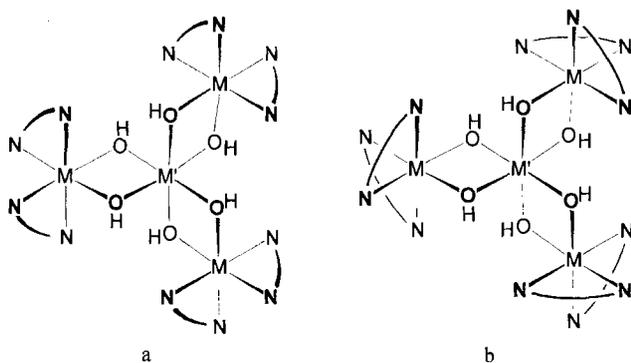
wegen sich zwischen 3 und 6. Die Wahl der jeweiligen Anionen spielt eine entscheidende Rolle bei der Isolierung der Produktkomplexe. Nur mit wenigen Anionen ließen sich die Komplexsalze in fester Form erhalten. Als geeignet hat sich hier in vielen Fällen das Dithionat-Anion erwiesen. Um von 2 und 3 Kristalle zu erhalten, ist darüber hinaus der Zusatz von Ethanol zur Reaktionslösung von Vorteil.

Strukturchemie

Bei den Komplexen 1, 2, 3, 5 und 6 handelt es sich um vierkernige Spezies, in denen drei $[(en)_2M^{III}(OH)_2]$ -Einheiten über jeweils zwei μ -Hydroxobridgen an das zentrale dreiwertige Metallkation gebunden sind. Dabei ist das Zentralatom von den sechs Sauerstoffatomen der Hydroxogruppen oktaedrisch umgeben. Jedes der vier Metallzentren in einem Komplex dieser Bauart kann dabei prinzipiell entweder die Δ - oder die Λ -Konfiguration einnehmen, so daß insgesamt acht mögliche Stereoisomere (vier Paare von Enantiomeren) denkbar sind. Bei den untersuchten Vier-

kernkomplexen sind unterschiedliche Konfigurationen realisiert (Abb. 1a–c). Mit Ausnahme von 6 sind die Kristallstrukturen zentrosymmetrisch, so daß jeweils Enantiomerenpaare auftreten, und zwar $\Delta(\Lambda\Lambda\Lambda)/\Lambda(\Delta\Delta\Delta)$ (bei 2 und 3), $\Delta(\Delta\Delta\Delta)/\Lambda(\Lambda\Lambda\Lambda)$ (bei 5) und $\Delta(\Delta\Lambda\Delta)/\Lambda(\Lambda\Delta\Delta)$ (bei 1). In der Kristallstruktur von 6 liegt nur ein Enantiomer vor. Die einzelnen Isomere besitzen, wenn man die Konformationen der M-en-Ringe außer acht läßt, D_3 -Symmetrie (Isomere der beiden ersten Paare) oder C_2 -Symmetrie (Isomere des letzten Paares). In keinem der untersuchten Fälle wird die volle molekulare Symmetrie des Komplexkations beim Kristallisieren ausgenutzt, wie es bei anderen Komplexen dieses Typs teilweise der Fall ist^[15]. Bei den isomorphen Verbindungen 2 und 3 sowie bei 6 wird immerhin eine der (drei vorhandenen) C_2 -Achsen ausgenutzt. Die bei 1 und 5 vorliegenden Konfigurationen wurden bisher weder bei homo- noch bei heteronuklearen Vierkernkomplexen beobachtet. Damit sind jetzt für alle acht möglichen Stereoisomere dieses Komplexstyps Beispiele bekannt.

Ein anderes Bauprinzip liegt den Komplexen 4 und 7 zugrunde. Es sind zweikernige Komplexe, in denen nur eine $[(en)_2M^{III}(OH)_2]$ -Einheit als zweizähliger Ligand fungiert. Hier ist das Hauptgruppenmetall oktaedrisch von den zwei Sauerstoffatomen der μ -Hydroxobridgen und vier Chloroliganden umgeben (siehe Abb. 1d). Da in diesen Molekülen nur ein Chiralitätszentrum vorliegt, kann nur ein Enantiomerenpaar existieren. Die Kristalle sind zentrosymmetrisch, enthalten also beide Enantiomere. Wenn man die Konfor-

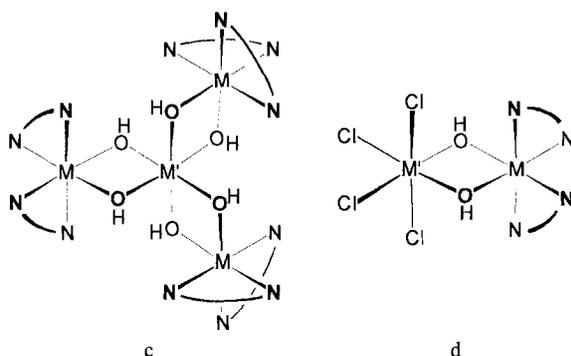


2 ($M' = Al, M = Co$)

3 ($M' = Ga, M = Co$)

6 ($M' = In, M = Co$)

5 ($M' = In, M = Cr$)



1 ($M' = Al, M = Cr$)

4 ($M' = In, M = Cr$)

7 ($M' = Tl, M = Cr$)

Abb. 1. Strukturformeln der erhaltenen Komplexe; a: $\Delta(\Lambda\Lambda\Lambda)$ -Konfiguration, b: $\Delta(\Delta\Delta\Delta)$ -Konfiguration, c: $\Delta(\Delta\Lambda\Delta)$ -Konfiguration. Mit Ausnahme von 6 treten bei allen Verbindungen im Kristall zusätzlich jeweils die (nicht gezeichneten) inversen Isomere auf. In einem gegebenen Kristall von 6 dagegen liegt nur eines der beiden Enantiomere vor

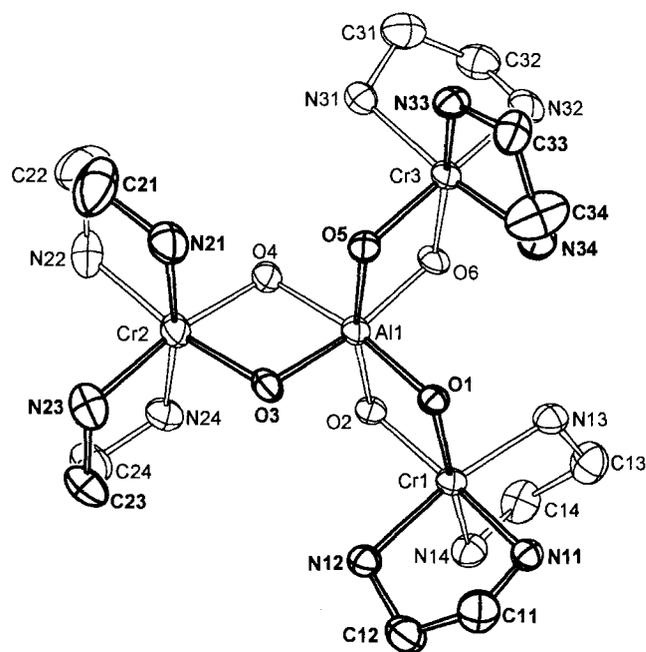


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Komplexkations aus Verbindung 1; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–O1 1.910(8), Al1–O2 1.879(8), Al1–O3 1.882(8), Al1–O4 1.888(8), Al1–O5 1.905(8), Al1–O6 1.877(8), Al1–Cr1 2.955(4), Al1–Cr2 2.944(4), Al1–Cr3 2.955(4), Mittelwert Cr–O 1.927(7), Mittelwert Cr–N 2.060(11); O1–Al1–O2 79.8(3), O3–Al1–O4 79.4(4), O5–Al1–O6 79.4(3), Al1–O1–Cr1 100.5(3), Al1–O2–Cr1 101.8(4), Al1–O3–Cr2 101.3(4), Al1–O4–Cr2 101.5(4), Al1–O5–Cr3 101.2(4), Al1–O6–Cr3 101.7(4), O1–Cr1–O2 77.9(3), O3–Cr2–O4 77.7(3), O5–Cr3–O6 77.6(3)

mation der M-en-Ringe wiederum außer acht läßt, besitzen die beiden isostrukturellen Komplexe C_2 -Symmetrie. Diese wird im Falle von **4** kristallographisch ausgenutzt.

Im folgenden beschreiben wir die wesentlichen Strukturmerkmale der einzelnen untersuchten Komplexe genauer.

Aluminiumverbindungen 1 und 2: Die Bindungsabstände der Aluminiumzentren zu den Sauerstoffatomen der μ -Hydroxobrücken betragen durchschnittlich 1.890(8) Å in Komplex **1** und 1.899(3) Å in Komplex **2**, die O–Al–O-Winkel innerhalb der Chelatringe betragen 79.5(3) bzw. 82.4(1)°. Vergleichbare Abstände und Winkel finden sich in dem strukturell verwandten *cis*-di- μ -hydroxoverbrückten Aluminiumkomplex $[N(CH_2COO)_3Al(\mu-OH)_2-Al(CH_2COO)_3N]^{[16]}$.

Galliumverbindung 3: Erwartungsgemäß sind die Sauerstoff-Zentralmetall-Abstände im Fall des Galliumkomplexes **3** mit 1.981(4) Å etwas größer und die O–Ga–O-Winkel innerhalb der Chelatringe mit 80.7(2)° etwas kleiner als die entsprechenden Größen im Aluminiumkomplex **2**. Wiederum ist eine gute Übereinstimmung der Werte mit den entsprechenden Daten zweier anderer bekannter *cis*-di- μ -hydroxoverbrückter Galliumkomplexe festzustellen^[17,18].

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren des Kations von Verbindung **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Al1	0.2663(1)	0.2290(3)	0.5085(1)	0.037(2)
Cr1	0.3900(1)	0.3328(2)	0.5581(1)	0.038(1)
Cr2	0.2056(1)	0.1944(2)	0.5906(1)	0.051(1)
Cr3	0.2026(1)	0.1646(2)	0.3713(1)	0.040(1)
O1	0.3092(3)	0.3761(7)	0.4963(3)	0.039(4)
O2	0.3444(3)	0.1878(8)	0.5695(3)	0.039(4)
O3	0.2467(3)	0.3277(8)	0.5652(3)	0.049(5)
O4	0.2279(3)	0.0954(8)	0.5344(3)	0.045(4)
O5	0.1947(3)	0.2734(8)	0.4347(3)	0.039(4)
O6	0.2738(3)	0.1185(8)	0.4476(3)	0.040(4)
N11	0.4268(4)	0.5086(9)	0.5438(4)	0.045(5)
C11	0.4209(7)	0.617(1)	0.5829(7)	0.08(1)
C12	0.4247(7)	0.564(1)	0.6411(6)	0.07(1)
N12	0.3855(4)	0.446(1)	0.6290(4)	0.046(6)
N13	0.4075(4)	0.236(1)	0.4906(4)	0.049(6)
C13	0.4699(6)	0.186(1)	0.5180(7)	0.07(1)
C14	0.4852(6)	0.141(1)	0.5845(6)	0.066(9)
N14	0.4717(4)	0.251(1)	0.6183(4)	0.050(6)
N21	0.1223(5)	0.248(1)	0.5187(5)	0.075(8)
C21	0.0753(8)	0.165(3)	0.525(1)	0.13(2)
C22	0.0928(9)	0.034(2)	0.544(1)	0.12(2)
N22	0.1567(5)	0.039(1)	0.6038(5)	0.082(8)
N23	0.1969(5)	0.316(1)	0.6570(5)	0.083(8)
C23	0.2565(8)	0.316(2)	0.7165(6)	0.10(1)
C24	0.2795(7)	0.174(2)	0.7273(6)	0.07(1)
N24	0.2822(4)	0.132(1)	0.6697(4)	0.061(7)
N31	0.1536(4)	0.010(1)	0.3828(4)	0.052(6)
C31	0.1485(7)	-0.099(1)	0.3384(7)	0.07(1)
C32	0.2037(6)	-0.108(1)	0.3319(6)	0.065(9)
N32	0.2194(4)	0.027(1)	0.3167(4)	0.057(7)
N33	0.1276(4)	0.246(1)	0.2988(4)	0.047(6)
C33	0.1423(6)	0.361(2)	0.2718(6)	0.070(9)
C34	0.1972(7)	0.424(2)	0.3092(8)	0.09(1)
N34	0.2449(4)	0.315(1)	0.3489(5)	0.064(7)

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren des Kations von Verbindung **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Al1	0.0000	0.7628(1)	0.2500	0.018(1)
Co1	0.0000	0.5956(1)	0.2500	0.021(1)
Co2	0.0984(1)	0.8458(1)	0.1654(1)	0.021(1)
O1	0.0718(2)	0.6798(2)	0.2877(2)	0.021(2)
O2	0.0207(2)	0.7661(2)	0.1323(2)	0.022(2)
O3	0.0762(2)	0.8416(2)	0.2832(2)	0.021(2)
N1	0.0828(3)	0.5194(3)	0.2847(3)	0.033(3)
C1	0.1251(3)	0.5248(4)	0.2153(4)	0.043(3)
C2	0.0652(3)	0.5314(4)	0.1166(5)	0.048(4)
N2	0.0120(3)	0.5945(3)	0.1233(3)	0.031(2)
N3	0.1777(2)	0.7659(3)	0.2089(3)	0.031(2)
C3	0.1916(3)	0.7306(4)	0.1254(5)	0.046(4)
C4	0.1875(3)	0.7939(4)	0.0538(4)	0.049(4)
N4	0.1158(3)	0.8396(3)	0.0425(3)	0.034(3)
N5	0.1706(2)	0.9322(3)	0.2090(3)	0.030(2)
C5	0.1255(3)	1.0039(3)	0.2109(5)	0.041(3)
C6	0.0538(3)	1.0026(4)	0.1246(5)	0.048(4)
N6	0.0190(2)	0.9251(3)	0.1205(3)	0.029(2)

Indiumverbindungen 4, 5 und 6: Die In–O-Abstände in **4** und **5** liegen mit 2.156(4) bzw. 2.152(6) Å deutlich über den entsprechenden Werten bei den leichteren Homologen. Als direkte Folge davon beträgt der O–In–O-Winkel innerhalb der Chelatringe in beiden Verbindungen nur noch 71.8°. Dadurch bedingt besitzt das Indiumatom eine gegenüber den kleineren Heteroatomen deutlich stärker verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre. Die einzige bisher bekannte Indium-Spezies mit μ -Hydroxobrücken, $[In_4(C_6H_{15}N_3)_4(\mu-OH)_6]^{6+ [19]}$, weist nahezu dieselben In–O-Abstände auf. Die entsprechenden Werte bei Verbindung **6** sollen hier nicht diskutiert werden, da sie wegen der nur mäßigen Qualität der Meßdaten mit relativ hohen Fehlern behaftet sind.

Thalliumverbindung 7: Bei der Thalliumverbindung schließlich erreicht der Metall-Sauerstoff-Abstand mit durchschnittlich 2.300(6) Å ein Maximum. Der O–Tl–O-Winkel verringert sich gegenüber den Indiumkomplexen nochmals auf nur noch 69.3(2)°. Eine vergleichbare Thalliumverbindung mit verbrückenden Sauerstoffliganden ist bisher nicht bekannt.

Metall-Chlor-Abstände: Die Abstände der Chlorliganden vom Indiumatom in Komplex **4** betragen 2.528(1) und 2.493(2) Å und sind damit signifikant länger als in anderen Indium-Chloro-Komplexen^[20,21]. Bei der Thalliumverbindung **7** liegen die Abstände zwischen 2.461(2) und 2.684(2) Å. Solch eine auffallende Streuung der Koordinationsabstände weist der strukturell verwandte oktaedrische Chloro-komplex des Thalliums $[Cl_4Tl(\mu-Cl)_2TlCl_4]^{4-}$ nicht auf^[22].

Ethylendiamin-Liganden: Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Ethylendiamin-Liganden sowie die Koordinationsabstände zu den Cr/Co-Atomen verhalten sich wie in bekannten Komplexen^[11–14]. Die Konformationen der einzelnen M-en-Ringe können aus den ORTEP-Zeichnungen (Abb. 2–6) abgelesen werden.

Enge Kontakte: Eine Analyse der Packung der Kationen, Anionen und H₂O-Moleküle der Vierkernkomplexsalze

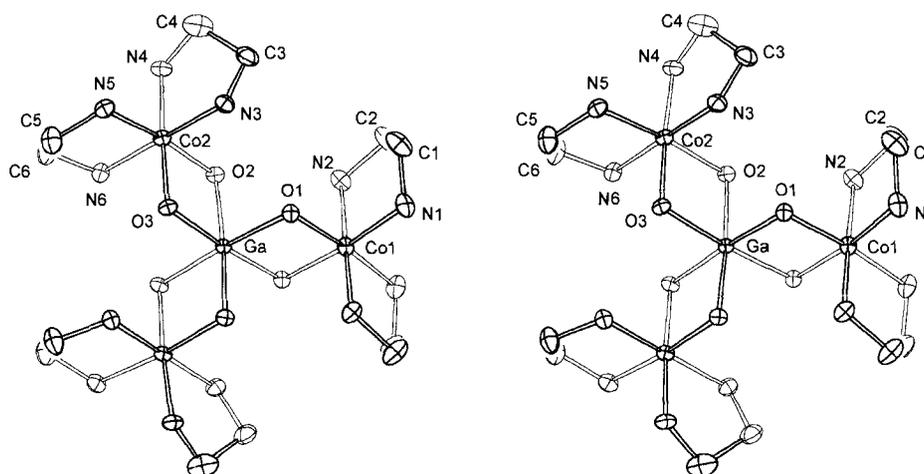


Abb. 3. ORTEP-Stereodarstellung des Komplexkations von Verbindung 3; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga–O1 1.983(4), Ga–O2 1.979(4), Ga–O3 1.982(4), Ga···Co1 2.940(0), Ga···Co2 2.936(1), Mittelwert Co–O 1.918(4), Mittelwert Co–N 1.953(5); O1–Ga–O1' 80.8(1), O2–Ga–O3 80.6(2), Ga–O1–Co1 97.7(2), Ga–O2–Co2 97.8(2), Ga–O3–Co2 97.8(2), O1–Co1–O1' 84.0(1), O2–Co2–O3 83.8(2). – Entsprechende Bindungslängen und -winkel des isomorphen Aluminiumkomplexes 2 (analoge Atombezeichnungen): Al–O1 1.903(3), Al–O2 1.898(3), Al–O3 1.897(3), Al···Co1 2.888(1), Al···Co2 2.888(1), Mittelwert Co–O 1.922(3), Mittelwert Co–N 1.953(5); O1–Al–O1' 82.4(1), O2–Al–O3 82.4(1), Al–O1–Co1 98.1(1), Al–O2–Co2 98.0(2), Al–O3–Co2 98.4(2), O1–Co1–O1' 81.4(1), O2–Co2–O3 81.1(1)

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren des Kations von 3

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ga1	0.0000	0.7628(1)	0.2500	0.018(1)
Co1	0.0000	0.5931(1)	0.2500	0.022(1)
Co2	0.0995(1)	0.8471(1)	0.1642(1)	0.023(1)
O1	0.0735(2)	0.6757(2)	0.2871(3)	0.024(2)
O2	0.0230(2)	0.7674(2)	0.1289(3)	0.027(2)
O3	0.0784(2)	0.8457(2)	0.2822(3)	0.025(2)
N1	0.0818(3)	0.5175(3)	0.2831(4)	0.033(3)
C1	0.1248(4)	0.5237(5)	0.2142(5)	0.049(4)
C2	0.0658(4)	0.5303(4)	0.1173(5)	0.048(4)
N2	0.0113(3)	0.5924(3)	0.1231(3)	0.032(3)
N3	0.1783(3)	0.7673(3)	0.2080(3)	0.032(3)
C3	0.1910(4)	0.7310(4)	0.1248(5)	0.049(4)
C4	0.1879(4)	0.7952(4)	0.0535(5)	0.076(5)
N4	0.1173(3)	0.8410(3)	0.0418(3)	0.035(3)
N5	0.1713(3)	0.9334(3)	0.2075(3)	0.031(3)
C5	0.1266(4)	1.0048(4)	0.2086(5)	0.044(4)
C6	0.0544(4)	1.0030(4)	0.1252(5)	0.045(4)
N6	0.0201(3)	0.9258(3)	0.1201(3)	0.028(3)

zeigt, daß die Kristallbausteine durch eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Interessant ist dabei vor allem die Art, wie die Komplexkationen in das H-Brückensystem einbezogen sind. Exemplarisch sei dies für das Kation von Verbindung 2 beschrieben. Wie Abb. 7 zeigt, liegen zwischen den μ -O-Atomen und den Amin-N-Atomen intramolekulare H-Brücken vor ($O\cdots N$ 2.96 bis 2.98 Å; $N-H\cdots O$ 137 bis 147°), wobei die bezüglich der Co_3 -Ebene äquatorialen Amin-H-Atome beteiligt sind. Die μ -O-Atome fungieren letzteren gegenüber als Akzeptoren und richten ihre eigenen H-Atome axial aus, wodurch die O-Atome eine näherungsweise tetraedrische Umgebung erreichen. Daß die Hydroxo-H-Atome axiale Positionen einnehmen, entspricht auch den Ergebnissen der ΔF -Synthesen. Konsistent hiermit ist weiter, daß nur für axial orientierte H-Atome (und zwar für alle) Akzeptoren vorhanden sind (Kristallwasser und Dithionat-O-Atome; $O\cdots O$ 2.71 bis

2.84 Å; $O-H\cdots O$ 149 bis 155°). An zusätzlichen intermolekularen H-Brücken sind die NH_2 -Gruppen beteiligt: Die N-Atome, die ein H-Atom intramolekular „verbraucht“ haben (N2, N3, N6), bilden jeweils nur eine Brücke aus. Die drei anderen sind an mehreren (z.T. gegabelten) H-Brücken beteiligt.

Detaillierte Angaben zum H-Brückensystem befinden sich im hinterlegten Datenmaterial. Ein mit dem beschriebenen H-Brückensystem gleichartiges wurde bei dem Tris(dithionat-Octahydrat-Salz des strukturanalogen homonuklearen Komplexkations $[Co\{(OH)_2Co(en)_2\}_3]^{6+}$ angetroffen^[23].

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch das *Land Baden-Württemberg* im Rahmen des Forschungsschwerpunkts Spezielle Oxidphasen unterstützt.

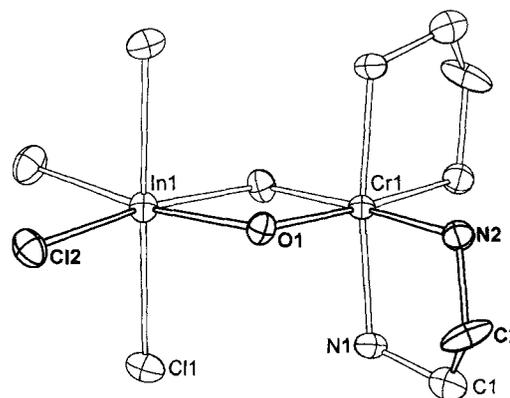


Abb. 4. ORTEP-Darstellung des Komplexes 4; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In1–O1 2.156(4), In1–Cl1 2.528(1), In1–Cl2 2.493(2), In1···Cr1 3.232(1), Cr1–O1 1.951(4), Mittelwert Cr–N 2.081(5); O1–In1–O1' 71.8(1), Cl1–In1–Cl2 90.8(0), Cl2–In1–Cl2' 94.7(1), Cl1'–In1–Cl2 90.1(1), In1–O1–Cr1 103.7(2), O1–Cr1–O1' 80.8(2)

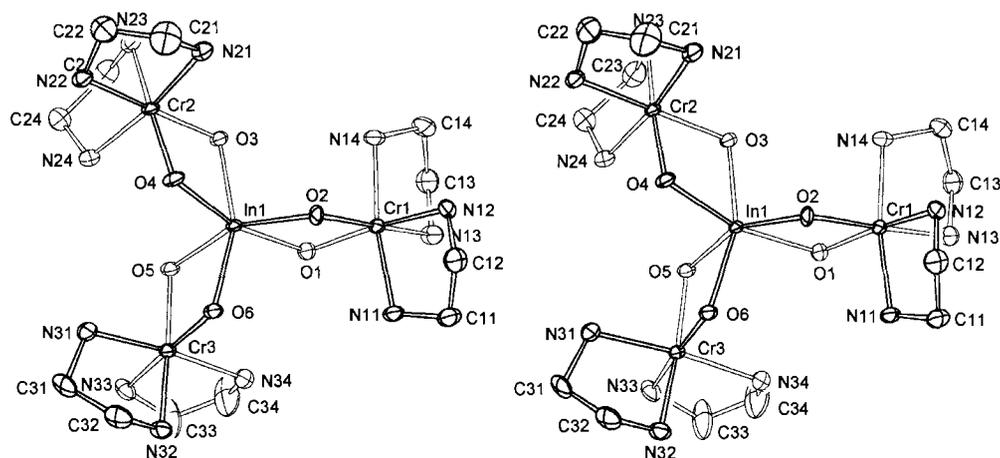


Abb. 5. ORTEP-Stereodarstellung des Komplexkations von Verbindung 5; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In1–O1 2.167(6), In1–O2 2.131(6), In1–O3 2.132(6), In1–O4 2.154(6), In1–O5 2.191(6), In1–O1 2.138(6), In1...Cr1 3.216(1), In1...Cr2 3.209(1), In1...Cr3 3.210(1), Mittelwert Cr–O 1.954(6), Mittelwert Cr–N 2.079(8); O1–In1–O2 71.5(2), O3–In1–O4 71.6(2), O5–In1–O6 72.4(2), In1–O1–Cr1 102.9(3), In1–O2–Cr1 103.9(3), In1–O3–Cr2 103.7(3), In1–O4–Cr2 102.2(3), In1–O5–Cr3 101.2(2), In1–O6–Cr3 103.2(3), O1–Cr1–O2 80.3(3), O3–Cr2–O4 79.6(2), O5–Cr3–O6 81.5(2)

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In1	0.0000	0.2500	0.1767(1)	0.032(1)
Cl1	0.1420(1)	0.1165(1)	0.1783(1)	0.045(1)
Cl2	-0.1323(1)	0.1749(1)	0.0864(1)	0.048(1)
Cr1	0.0000	0.2500	0.3497(1)	0.028(1)
O1	0.0971(3)	0.2956(3)	0.2702(2)	0.034(2)
N1	0.0849(4)	0.1257(3)	0.3571(3)	0.039(3)
C1	0.039(1)	0.0742(6)	0.4188(5)	0.090(7)
C2	-0.0864(7)	0.0945(5)	0.4335(5)	0.064(5)
N2	-0.1138(5)	0.1931(3)	0.4267(2)	0.039(3)

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren des Kations von 5

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In1	0.7351(1)	0.1052(1)	0.2041(1)	0.022(1)
Cr1	0.8194(1)	0.2180(1)	0.3335(1)	0.024(1)
Cr2	0.7957(1)	-0.1336(1)	0.1645(1)	0.023(1)
Cr3	0.5270(1)	0.2330(1)	0.1486(1)	0.024(1)
O1	0.6756(5)	0.1926(4)	0.3283(4)	0.031(3)
O2	0.8788(5)	0.1608(4)	0.2109(4)	0.031(3)
O3	0.7497(5)	-0.0412(4)	0.2662(4)	0.027(3)
O4	0.8226(5)	-0.0054(4)	0.0972(4)	0.027(3)
O5	0.5544(4)	0.1099(4)	0.2186(4)	0.025(3)
O6	0.6954(5)	0.2204(4)	0.1132(4)	0.027(3)
N11	0.7921(6)	0.3647(5)	0.2834(5)	0.033(4)
C11	0.8814(9)	0.4191(7)	0.2825(7)	0.047(6)
C12	0.9961(9)	0.3453(8)	0.2571(7)	0.048(6)
N12	0.9789(6)	0.2562(5)	0.3176(5)	0.035(4)
N13	0.7397(7)	0.2647(6)	0.4690(5)	0.041(4)
C13	0.7280(9)	0.1751(8)	0.5320(6)	0.048(6)
C14	0.839(1)	0.0984(8)	0.4935(7)	0.050(6)
N14	0.8583(7)	0.0808(5)	0.3951(5)	0.037(4)
N21	0.9682(6)	-0.1693(5)	0.1538(5)	0.038(4)
C21	1.039(1)	-0.209(1)	0.057(1)	0.072(9)
C22	0.9797(9)	-0.2725(9)	0.0306(8)	0.056(7)
N22	0.8602(7)	-0.2249(5)	0.0481(5)	0.035(4)
N23	0.7462(6)	-0.2551(5)	0.2512(5)	0.036(4)
C23	0.6186(9)	-0.2372(8)	0.2912(7)	0.052(6)
C24	0.571(1)	-0.2041(8)	0.2151(7)	0.052(6)
N24	0.6267(7)	-0.1177(5)	0.1679(6)	0.042(5)
N31	0.5463(7)	0.1459(5)	0.0404(5)	0.036(4)
C31	0.5327(9)	0.2119(8)	-0.0382(6)	0.044(6)
C32	0.5824(9)	0.3043(8)	-0.0395(6)	0.047(6)
N32	0.5268(7)	0.3500(5)	0.0533(5)	0.037(4)
N33	0.3478(6)	0.2459(6)	0.1980(5)	0.039(4)
C33	0.295(1)	0.317(1)	0.2739(9)	0.09(1)
C34	0.366(1)	0.332(1)	0.318(1)	0.10(1)
N34	0.4890(7)	0.3293(6)	0.2572(5)	0.044(5)

Experimenteller Teil

Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: *cis*- $[(en)_2Cr(OH)(H_2O)](S_2O_6)^{[24]}$, *cis*- $[(en)_2CrCl_2]Cl^{[25]}$, *cis*- $[(en)_2Co(OH)(H_2O)](S_2O_6)^{[26]}$ und *cis*- $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3^{[10]}$.

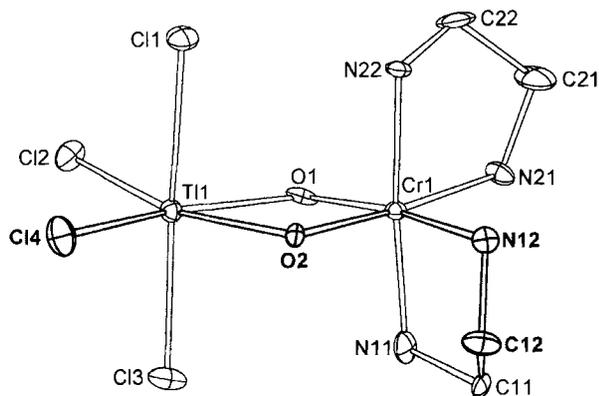
1) *Tris[bis(ethyldiamin)-di- μ -hydroxo-chrom(III)]aluminium(III)-tris(dithionat)-Tridecahydrat*, $[Al\{(OH)_2Cr(en)_2\}_3](S_2O_6)_3 \cdot 13 H_2O$ (1): 40 mg $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ (0.17 mmol) werden mit 184 mg *cis*- $[(en)_2Cr(OH)(H_2O)](S_2O_6)$ (0.50 mmol) und 0.5 ml 1 M HCl (0.5 mmol) in 6 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wird mit 1 M NaOH auf 4.0 eingestellt. Nach 1–2 d erhält man das Produkt als kirschrote, plättchenförmige Kristalle. Ausb. 127 mg (56%). – $C_{12}H_{80}AlCr_3N_{12}O_{37}S_6$ (1360.15): ber. C 10.60, H 5.93, Cr 11.47, N 12.36; gef. C 11.15, H 4.79, Cr 12.82, N 12.64.

2) *Tris[bis(ethyldiamin)-di- μ -hydroxo-cobalt(III)]aluminium(III)-tris(dithionat)-Pentahydrat*, $[Al\{(OH)_2Co(en)_2\}_3](S_2O_6)_3 \cdot 5 H_2O$ (2): 113 mg $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (0.30 mmol) und 336 mg *cis*- $[(en)_2Co(OH)(H_2O)](S_2O_6)$ (0.90 mmol) werden in 3 ml Wasser gelöst, wobei sich ein pH-Wert von 3.8 einstellt. Die Lösung wird mit 2 ml Ethanol versetzt und das Gläschen verschlossen. Das Produkt, das sich zunächst als tiefrotes Öl abscheidet, läßt sich nach Kratzen an der Gefäßwand in kleinen orangefarbenen spitzen Kristallnadeln isolieren, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Ausb. 230 mg (62%). – $C_{12}H_{64}AlCo_3N_{12}O_{29}S_6$ (1236.8): ber. C 11.65, H 5.22, Co 14.29, N 13.59; gef. C 11.72, H 4.99, Co 14.46, N 13.50.

3) *Tris[bis(ethyldiamin)-di- μ -hydroxo-cobalt(III)]gallium(III)-tris(dithionat)-Pentahydrat*, $[Ga\{(OH)_2Co(en)_2\}_3](S_2O_6)_3 \cdot 5 H_2O$ (3): 125 mg $Ga(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (0.30 mmol) und 336 mg *cis*- $[(en)_2Co(OH)(H_2O)](S_2O_6)$ (0.90 mmol) werden in 3 ml Wasser gelöst,

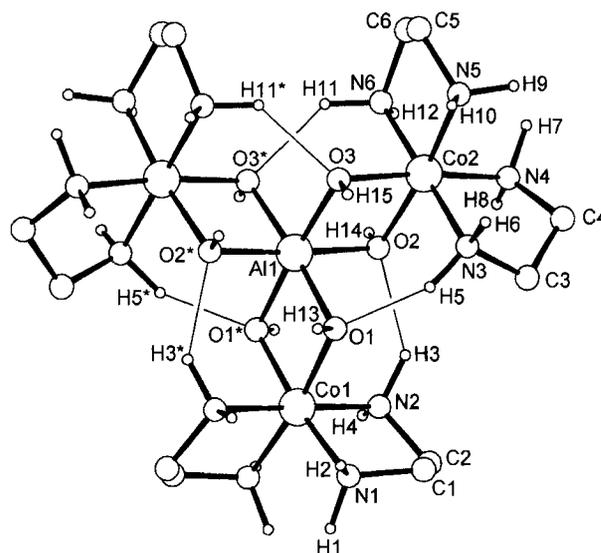
Tab. 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren des Kations von **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In1	0.0000	0.0746(1)	0.7500	0.034(1)
Co1	0.0000	-0.0513(2)	0.7500	0.039(2)
Co2	0.0019(8)	0.1381(1)	0.8653(1)	0.035(1)
O1	0.139(2)	0.0072(7)	0.7823(8)	0.047(7)
O2	0.139(2)	0.1350(7)	0.7962(8)	0.045(7)
O3	-0.125(3)	0.0803(7)	0.8299(9)	0.057(7)
N1	0.145(4)	0.084(1)	0.904(1)	0.070(6)
C1	0.023(8)	0.065(2)	0.956(2)	0.146(9)
C2	-0.080(5)	0.098(2)	0.976(2)	0.130(9)
N2	-0.145(3)	0.135(1)	0.934(1)	0.076(8)
N3	0.138(3)	0.199(1)	0.898(1)	0.064(8)
C3	-0.029(7)	0.250(1)	0.887(1)	0.119(8)
C4	0.015(7)	0.244(1)	0.827(1)	0.103(8)
N4	-0.137(3)	0.1930(9)	0.827(1)	0.056(7)
N5	-0.138(4)	-0.051(1)	0.821(1)	0.075(8)
C5	-0.024(7)	-0.080(2)	0.871(2)	0.199(9)
C6	0.059(4)	-0.122(2)	0.845(2)	0.086(8)
N6	0.142(5)	-0.105(2)	0.792(2)	0.114(7)

Abb. 6. ORTEP-Darstellung des Komplexes **7**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Tl1–O1 2.364(6), Tl1–O2 2.235(6), Tl1–Cl1 2.684(2), Tl1–Cl2 2.461(2), Tl1–Cl3 2.535(3), Tl1–Cl4 2.570(3), Tl1...Cr1 3.329(1); O1–Tl1–O2 69.3(2), Tl1–O1–Cr1 101.4(2), Tl1–O2–Cr1 104.5(2), O1–Cr–O2 84.4(2)Tab. 7. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **7**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	0.1843(1)	0.1884(1)	0.2727(1)	0.019(1)
Cr1	0.2218(1)	-0.1648(1)	0.2309(1)	0.016(1)
O1	0.1691(6)	-0.0322(6)	0.3826(5)	0.022(3)
O2	0.2191(7)	0.0122(5)	0.1243(6)	0.022(3)
Cl1	0.5374(3)	0.0968(3)	0.1877(3)	0.033(1)
Cl2	0.1823(3)	0.3145(2)	0.4724(2)	0.031(1)
Cl3	-0.1460(3)	0.2683(3)	0.3267(2)	0.036(1)
Cl4	0.2140(3)	0.3849(2)	0.0956(2)	0.039(1)
N11	-0.041(1)	-0.1194(7)	0.2620(7)	0.029(3)
C11	-0.056(1)	-0.2174(9)	0.162(1)	0.043(5)
C12	0.082(1)	-0.229(1)	0.0310(9)	0.036(5)
N12	0.2564(8)	-0.2840(7)	0.0578(6)	0.020(3)
N21	0.2445(8)	-0.3532(7)	0.3416(6)	0.023(3)
C21	0.437(1)	-0.451(1)	0.305(2)	0.057(7)
C22	0.542(1)	-0.349(1)	0.289(1)	0.056(6)
N22	0.4917(8)	-0.2318(7)	0.2021(9)	0.033(4)

wobei sich ein pH-Wert von 3.2 ergibt. Die Lösung wird mit 2 ml Ethanol versetzt. Das Produkt fällt nach Kratzen an der Gefäßwand als hellorangerotes feinkristallines Material an. Ausb. 160 mg

Abb. 7. Projektion des Kations von Verbindung **2** mit seinen für H-Brücken relevanten H-Atomen. Die Positionen der H-Atome sind unter der Annahme tetraedrischer Bindungsgeometrie an N und O berechnet. Die intramolekularen H-Brücken sind als feine Linien gezeichnet

(42%). – $C_{12}H_{64}Co_3GaN_{12}O_{29}S_6$ (1279.6): ber. C 11.26, H 5.04, Co 13.82, N 13.14; gef. C 10.71, H 4.90, Co 13.78, N 12.36.

4) *[Bis(ethylendiamin)-di-μ-hydroxo-chrom(III)]tetrachloroindium(III)*, $[InCl_4\{(OH)_2Cr(en)_2\}_2]$ (**4**): Eine Lösung von 742 mg *cis*- $[(en)_2CrCl_2]Cl$ (2.5 mmol) in 4 ml Wasser wird ca. 15 min auf 60°C erhitzt, wodurch die Chloroliganden des Chromkomplexes gegen Aquoliganden ausgetauscht werden. Nach dem Abkühlen werden 186 mg $InCl_3$ (0.85 mmol) zugesetzt und der pH-Wert der Lösung mit 1 M NaOH auf 3.0 eingestellt. Die Produktkristalle fallen nach 1–2 d als lange, schmale Plättchen an. Die Kristalle zeigen einen auffällenden Dichroismus: Während sie durch die Plattenflächen (001) violett erscheinen, zeigen sie durch die Flächen (010) eine orangefarbene Farbe. Ausb. 295 mg (75% bezogen auf Indium). – $C_4H_{18}Cl_4CrInN_4O_2$ (462.8): ber. C 10.38, H 3.92, Cr 11.23, N 12.11; gef. C 10.78, H 3.95, Cr 12.2, N 11.98.

5) *Tris[bis(ethylendiamin)-di-μ-hydroxo-chrom(III)]indium(III)-tris(dithionat)-Hexahydrat*, $[In\{(OH)_2Cr(en)_2\}_3(S_2O_6)_3 \cdot 6 H_2O]$ (**5**): 30 mg $InCl_3$ (0.13 mmol) werden mit 147 mg *cis*- $[(en)_2Cr(OH)_2(S_2O_6)](S_2O_6)$ (0.40 mmol) und 0.4 ml 1 M HCl (0.4 mmol) in 1.5 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wird mit 1 M NaOH auf 4.6 eingestellt. Nach 1 d erhält man dunkelrote, trikline Kristalle, Ausb. 107 mg (60%). – $C_{12}H_{66}Cr_3InN_{12}O_{30}S_6$ (1321.9): ber. C 10.90, H 5.03, Cr 11.80, N 12.72; gef. C 11.14, H 4.86, Cr 11.3, N 12.69.

6) *Tris[bis(ethylendiamin)-di-μ-hydroxo-cobalt(III)]indium(III)-tetraperchlorat-dichlorid-Tetrahydrat*, $[In\{(OH)_2Co(en)_2\}_3](ClO_4)_4 \cdot Cl_2 \cdot 4 H_2O$ (**6**): 44 mg (0.20 mmol) $InCl_3$ werden in 2 ml einer 0.3 M $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3$ -Lösung aufgelöst. Mit 5 M NaOH wird ein pH-Wert von etwa 5 eingestellt. Nach 1–2 d bilden sich lange rote Nadeln. Ausb. 220 mg (85%). – $C_{12}H_{62}Cl_6Co_3InN_{12}O_{26}$ (1295.0): ber. C 11.13, H 4.83, Co 13.65, N 12.98; gef. C 11.17, H 4.45, Co 13.37, N 12.80.

7) *[Bis(ethylendiamin)-di-μ-hydroxo-chrom(III)]-tetrachloroindium(III)-Hemihydrat*, $[TlCl_4\{(OH)_2Cr(en)_2\}] \cdot 0.5 H_2O$ (**7**): Eine Lösung von 237 mg *cis*- $[(en)_2CrCl_2]Cl$ (0.80 mmol) in 3.5 ml Wasser wird ca. 15 min auf 60°C erhitzt, wodurch die Chloroliganden des Chromkomplexes gegen Aquoliganden ausgetauscht wer-

Tab. 8. Kristallographische Daten und Meßparameter für die Verbindungen 1–7

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7
Molmasse	1360.15	1236.84	1279.58	462.84	1321.88	1295.02	561.41
a [Å]	24.89(3)	18.343(3)	18.381(3)	10.981(4)	12.604(6)	7.683(2)	8.535(3)
b [Å]	9.968(5)	17.273(2)	17.326(2)	14.894(4)	13.454(4)	24.755(4)	9.566(2)
c [Å]	23.42(3)	14.795(2)	14.863(3)	18.681(4)	15.743(7)	23.335(3)	10.438(4)
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	85.30(3)	90.0	86.69(3)
β [°]	116.30(6)	108.81(1)	108.93(1)	90.0	67.94(3)	90.0	70.34(2)
γ [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	78.67(3)	90.0	70.97(2)
V [Å ³]	5211	4437	4477	3055	2426	4438	757
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c	C2/c	Ibca	P $\bar{1}$	C222 ₁	P $\bar{1}$
Z	4	8/2	8/2	16/2	2	8/2	2
ρ ber. [g·cm ⁻³]	1.73	1.851	1.898	2.01	1.81	1.938	2.46
ρ gem. [g·cm ⁻³]	1.73	1.83	1.89	2.03	1.82	1.93	2.47
Kristallgröße [mm]	0.2 * 0.9 * 0.9	0.2 * 0.25 * 0.8	0.2 * 0.2 * 0.5	0.1 * 0.2 * 0.8	0.2 * 0.4 * 0.5	0.2 * 0.2 * 0.7	0.3 * 0.3 * 0.7
μ [cm ⁻¹]	8.81	14.24	19.68	27.26	13.79	19.50	115.65
Absorptionskorrektur	-	-	-	emp., 0.59-1.46	-	-	emp., 0.81-1.22
θ max.	25	25	25	25	23	25	25
Oktanden	±h, +k, +l	±h, ±k, +l	±h, +k, +l	+h, ±k, -l	±h, ±k, +l	-h, +k, +l	±h, ±k, +l
gemessene Reflexe	9734	8115	4247	2936	7040	2226	2833
unbeobachtete Reflexe	1051	637	260	579	202	51	0
unabhängige Reflexe	8460	3795	3829	1320	6570	2174	2672
verwendete Reflexe	5167	3537	3406	1220	6149	2079	2672
I ≥ σ(I) Kriterium	2	1	1	1	1	1	1
Parameter	593	272	272	75	552	258	155
Parameterverhältnis	8.7	13.0	12.5	16.3	11.1	8.1	17.2
R/R _w	0.095	0.056	0.060/0.060	0.054/0.069	0.089/0.098	0.121	0.044/0.057

den. Nach Abkühlen werden 119 mg Tl(NO₃)₃ · 3 H₂O (0.27 mmol) zugesetzt, und der pH-Wert der Lösung wird mit wenig 1 M NaOH auf 3.0 eingestellt. Der Produktkomplex fällt innerhalb weniger min in roten, triklinen Kristallen an. Ausb. 130 mg (87%). – C₄H₁₉Cl₄CrN₄O_{2.5}Tl (561.4): ber. C 8.56, H 3.41, Cr 9.26, N 9.98; gef. C 8.51, H 3.38, Cr 9.32, N 9.90.

8) Röntgenstrukturanalysen: Alle Messungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å) bei Raumtemperatur. Ein Kristall der Verbindung 1 wurde in ein Kapillarröhrchen eingeschlossen, alle anderen Kristalle wurden auf Glasfäden aufgeklebt. Die Gitterkonstanten wurden anhand von jeweils mindestens 80 hochindizierten Reflexen verfeinert. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte im Θ-2Θ-Betrieb. An den Meßdaten wurde eine Lp-Korrektur durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten oder Patterson-Methoden gelöst. Mittels Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Teilweise konnten auch die Wasserstoffatome der Hydroxobrücken sowie der Ethylendiamin-Liganden lokalisiert werden. Bei den F₂-Berechnungen wurden letztere an berechneten Positionen mitberücksichtigt. Die abschließenden Verfeinerungen der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren führten zu den in Tab. 8 angegebenen R-Werten^[27]. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung von 6 sind weniger genau als die der anderen Verbindungen. Dies ist durch die Fehlordnung der Perchlorat-Anionen in den Kristallen bedingt. Bei den isomorphen Verbindungen 2 und 3 ist eines der Dithionat-Anionen sowie ein Kristallwassermolekül von Fehlordnung betroffen. Durch die Nähe zur zweizähligen Achse ist – statistisch verteilt – jeweils nur eine der beiden durch diese Achse erzeugten Positionen von den beiden „Gebilden“ besetzt.

Zur Strukturklärung und -verfeinerung wurde das ULM-Programmsystem verwendet^[28].

^[1] D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen, D. K. Towle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 426–428.

^[2] D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1558–1559.

^[3] K. M. Corbin, D. J. Hodgson, M. H. Lynn, K. Michelsen, K. M. Nielsen, E. Pedersen, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *159*, 129–131.

^[4] D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen, D. K. Towle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 815–822.

^[5] J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, M. H. Lynn, K. Michelsen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4785–4791.

^[6] Z. J. Zhong, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 436–439.

^[7] K. M. Corbin, J. Glerup, D. J. Hodgson, M. H. Lynn, K. Michelsen, K. M. Nielsen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 18–26.

^[8] H. Kobayashi, K. Ohki, I. Tsujikawa, K. Osaki, N. Uryū, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1210.

^[9] R. D. Cannon, S. Benjarvongkulchai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1924.

^[10] S. Benjarvongkulchai, R. D. Cannon, *J. Sci. Soc. Thailand* **1982**, *8*, 147–166.

^[11] U. Thewalt, S. Müller, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2111.

^[12] U. Thewalt, S. Müller, T. Debaerdemaeker, *Z. Kristallogr.* **1988**, *185*, 374.

^[13] S. Müller, U. Thewalt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 257–260.

^[14] U. Thewalt, S. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 1206.

^[15] Verschiedene homo- und heteronukleare Vierkernkomplexsalze mit der [(en)₂M^{III}(OH)₂]-Einheit kristallisieren nach unseren Untersuchungen unter Ausnutzung ihrer molekularen Eigensymmetrie im trigonalen, hexagonalen und sogar kubischen Kristallsystem.

^[16] G. C. Valle, G. Bombi, B. Corain, M. Favaro, P. Zatta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *8*, 1513.

^[17] K. Dymock, G. J. Palenik, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *22*, 1218–1219.

^[18] K. Wieghardt, M. Kleine-Boymann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 179–186.

^[19] K. Wieghardt, M. Kleine-Boymann, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1654–1659.

^[20] M. L. Ziegler, H. U. Schlimper, B. Nuber, J. Weiss, G. Ertl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 193–288.

^[21] M. A. Malyarick, S. P. Petrosyants, A. B. Ilyuhin, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1067–1073.

^[22] G. Thiele, B. Grunwald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *498*, 105–114.

^[23] U. Thewalt, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2657–2669.

[24] J. Springborg, C. E. Schäffer, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 75–96.

[25] E. Pedersen, *Scand.* **1970**, *24*, 3362–3372.

[26] J. Springborg, C. E. Schäffer, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 74.

[27] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnum-

mer CSD-57507, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[28] R. Brüggemann, B. Müller, T. Debaerdemaeker, G. Schmid, U. Thewalt, ULM-Programmsystem, Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 9.–12. Juni 1992, Mainz, S. 33.

[328/93]